

Bildgebende Diagnostik wasserbasierter Filme durch Absorptionsverfahren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Marc Lubnow

aus

Emmerich am Rhein

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. Christof Schulz

Univ.-Prof. Dr. Johannes Kiefer

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2024

KURZ-ZUSAMMENFASSUNG

Wässrige Filme spielen in einer Vielzahl technischer Prozesse eine wichtige Rolle, sei es, dass sie diese unterstützen oder ungewollt stören können. Daher ist eine genauere Charakterisierung der zeitlichen Entwicklung wässriger Filme wünschenswert, um diese Prozesse zu optimieren und weiterzuentwickeln. Dazu sind nichtinvasive Messverfahren von besonderem Interesse, mit denen die Schichtdicke, die Konzentration gelöster Stoffe, die räumliche Ausdehnung und die zeitliche Entwicklung dieser Größen beobachtet werden können.

Eine Methode, die sich gut dazu eignet, ist die Absorption von Licht im (nah-)infraroten Spektralbereich. In Kombination mit Diodenlasern als Lichtquelle findet dieses Verfahren umfangreich in der Gasphasenanalyse Anwendung, wo Gasgemische bzgl. Konzentrationen und Temperaturen punktweise analysiert werden. In früheren Arbeiten wurde diese Methode unter Nutzung der Wasserabsorptionsbande bei $\sim 1,4 \mu\text{m}$ erfolgreich zur punktuellen Charakterisierung von wässrigen Filmen im Schichtdickenbereich $100\text{--}1000 \mu\text{m}$ verwendet und damit simultan die Konzentration eines gelösten Stoffes oder die Temperatur des Films bestimmt.

Diese Konzepte werden in der vorliegenden Arbeit mit verschiedenen Lichtquellen wie Diodenlasern oder spektral gefilterten Breitbandquellen, sowie Detektoren wie Fotodioden bzw. bildgebender Pixelkameras erweitert. Dabei geht allen Messungen eine ausführliche spektroskopische Untersuchung mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie der jeweiligen wässrigen Proben im Bereich von $1250\text{--}2500 \text{ nm}$ voraus, um geeignete Detektionswellenlängen zu identifizieren, die sowohl eine sensitive Schichtdickenmessung erlauben als auch eine große Abhängigkeit der Absorptionssignale von den jeweiligen gelösten Stoffen aufweisen.

Die Erweiterung des nutzbaren Spektralbereichs zu längeren Wellenlängen erlaubt die Nutzung stärkerer Absorptionsbanden und damit die Möglichkeit geringere Schichtdicken zu messen. Ebenfalls konnten so Schichtdicke und Konzentration zweier gelöster Harnstoffderivate einer wässrigen Lösung simultan gemessen werden. Der Einsatz einer Nahinfrarotkamera mit räumlich und zeitlich aufgelöster Detektion bei Bildwiederholraten bis nahe 1 kHz erlaubte die bildgebende Erfassung dynamischer Schichtdickenmessungen von dünnen Wasserfilmen durchzuführen. Ebenfalls konnten erste Schichtdickenmessungen an dünnen wässrigen Nanopartikelsuspensionen durchgeführt werden, indem der Streuanteil der Nanopartikel aus den Absorptionsspektren der Proben herausgerechnet wurde.

ABSTRACT

Aqueous films play an important role in many practical processes, whether they support them or can unintentionally interfere with them. Therefore, a detailed characterization of the temporal development of aqueous films is desirable to optimize and further develop these processes. This requires preferably non-invasive measurement techniques to characterize the aqueous films with respect to film thickness, solute concentration, spatial extent, and the temporal evolution of these quantities.

Light absorption in the (near-)infrared spectral range is well suited for this purpose. In combination with diode lasers as light source, this method is extensively used in gas-phase analysis, where gas mixtures are analyzed point by point with respect to concentrations and temperatures. Using the water absorption band at $\sim 1.4 \mu\text{m}$, this method has been successfully used in previous work for the pointwise characterization of aqueous films in the 100–1000 μm film thickness range, simultaneously determining the concentration of a solute or the temperature of the film.

These concepts are extended in the present work by different light sources, such as diode lasers or spectrally filtered broadband light sources, as well as detectors, such as photodiodes or imaging pixel cameras. In this context, all measurements are preceded by detailed spectroscopic investigations by means of Fourier transform infrared spectroscopy of the respective aqueous samples in the range of 1250–2500 nm to identify suitable measurement wavelengths that provide a sensitive layer thickness measurement and exhibit a large dependence of the absorption signals on the respective solutes.

The extension of the usable spectral range to longer wavelengths enabled the use of stronger absorption bands and thus the possibility to measure lower film thicknesses. Likewise, the layer thickness and concentration of two dissolved urea derivatives of an aqueous solution could be measured simultaneously. The use of a near-infrared camera with spatially and temporally resolved detection at frame rates close to 1 kHz enabled dynamic film thickness imaging measurements of thin water films. Likewise, first film thickness measurements of thin aqueous nanoparticle suspensions could be performed by extracting the scattering fraction of the nanoparticles from the absorption spectra of the samples.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|----|
| Nomenklatur | ix |
| Abkürzungen | ix |
| Formelzeichen | xi |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 2 Literaturüberblick..... | 5 |
| 2.1 Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) | 5 |
| 2.2 Optische Interferenz | 6 |
| 2.3 Chromatisch konfokale Sensoren..... | 8 |
| 2.4 Lichtabsorption | 9 |
| 3 Theoretische Grundlagen..... | 13 |
| 3.1 Laserabsorptionsspektroskopie | 13 |
| 3.1.1 Grundlagen..... | 13 |
| 3.1.2 Lambert-Beer'sches Gesetz | 20 |
| 3.1.3 Absorptionsspektrum von Wasser | 21 |
| 3.2 Diodenlaser | 23 |
| 3.3 FTIR-Grundlagen..... | 26 |
| 3.3.1 FTIR-Gerät | 27 |
| 3.3.2 Absorptionsmessung..... | 29 |
| 4 Messungen von Absorptionsspektren..... | 35 |
| 4.1 Experimenteller Aufbau und Ablauf..... | 35 |
| 4.1.1 Messablauf..... | 37 |
| 4.1.2 Interferenzkorrekturen | 37 |
| 4.1.3 Variationsanalyse der Absorptionsspektren durch Hauptkomponentenanalyse | 41 |
| 4.2 Ergebnisse..... | 42 |
| 4.2.1 Absorptionsspektren von reinem Wasser | 42 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2.2 | Absorptionsspektren von wässrigen Harnstofflösungen | 43 |
| 4.2.3 | Absorptionsspektren wässriger Harnstoff- und DMU-Lösungen..... | 48 |
| 5 | NIR-Sensor zur Messung von Filmdicke und Konzentration von Harnstoff in wässriger Lösung mit einer breitbandigen Lichtquelle | 53 |
| 5.1 | Einleitung | 53 |
| 5.2 | Sensoraufbau..... | 53 |
| 5.3 | Messkonzept..... | 55 |
| 5.4 | Ergebnisse..... | 59 |
| 5.5 | Zusammenfassung..... | 62 |
| 6 | Simultane Messung von Schichtdicke und Konzentration wässriger Dimethyl-/Harnstoff Lösungen | 63 |
| 6.1 | Einleitung | 63 |
| 6.2 | Messprinzip..... | 63 |
| 6.3 | Ergebnisse..... | 66 |
| 6.3.1 | Validierungsmessungen | 66 |
| 6.3.2 | Strategie für einen portablen Sensor..... | 68 |
| 6.4 | Zusammenfassung..... | 70 |
| 7 | Bildgebende Messung der Wasserfilmdicke auf Grundlage zeitmultiplexer Nahinfrarot-Absorption..... | 71 |
| 7.1 | Einleitung | 71 |
| 7.2 | Experimenteller Aufbau..... | 71 |
| 7.2.1 | Detektorcharakteristik | 73 |
| 7.2.2 | Wahl des Spektralbereichs | 74 |
| 7.2.3 | Messprinzip | 75 |
| 7.3 | Ergebnisse..... | 76 |
| 7.3.1 | Bildgebende Messungen bekannter Filmdicken | 76 |
| 7.3.2 | Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung (eingeschlossener Film)..... | 78 |
| 7.3.3 | Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung freier Filme | 79 |

| | |
|--|-----|
| 7.3.4 Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung (Tropfeneinschlag auf Wasseroberfläche) | 81 |
| 7.4 Zusammenfassung..... | 82 |
| 8 Bildgebende Messung von Wasserfilmdicken auf Grundlage zeitmultiplexer Nahinfrarotabsorption mit einer Wiederholrate von bis zu 500 Hz | 85 |
| 8.1 Einleitung | 85 |
| 8.2 Experimenteller Aufbau | 85 |
| 8.3 Ergebnisse..... | 87 |
| 8.4 Zusammenfassung..... | 91 |
| 9 Schichtdickenmessungen von stark streuenden wasserbasierten Nanopartikelsuspensionen..... | 93 |
| 9.1 Messprinzip..... | 93 |
| 9.2 Validierungsmessungen..... | 96 |
| 9.3 Ausblick..... | 98 |
| 9.4 Zusammenfassung..... | 102 |
| 10 Zusammenfassung | 105 |
| Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge | 107 |
| Artikel in Fachzeitschriften mit Peer Review..... | 107 |
| Konferenzbeiträge | 107 |
| Betreute Studienabschlussarbeiten | 108 |
| Danksagung | 109 |
| Literaturverzeichnis | 111 |

Nomenklatur

Abkürzungen

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------------|---|
| aSOI | Nach Beginn der Injektion (<i>after start of injection</i>) |
| BMS | Strahlteiler (<i>beam splitter</i>) |
| CCD | Ladungsgekoppeltes Bauteil (<i>charge-coupled device</i>) |
| CTF | Kontrastübertragungsfunktion (<i>contrast transfer function</i>) |
| DFB-Diodenlaser | Diodenlaser mit verteilter Rückkopplung (<i>distributed feedback laser</i>) |
| DLaTGS | deutერიertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat |
| DMU | N,N'-Dimethylharnstoff |
| DTGS | deutერიertes Triglycinsulfat |
| FOV | Sichtfeld (<i>field of view</i>) |
| FTIR | Fourier-Transform-Infrarot Spektrometrie |
| FWHM | Halbwertsbreite (<i>full width half maximum</i>) |
| HeNe-Laser | Helium-Neon-Laser |
| InGaAs | Indiumgalliumarsenid |
| IR | Infrarot |
| Laser | Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung (<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>) |
| LED | Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>) |
| LIF | Laserinduzierte Fluoreszenz |
| NIR | Nahinfrarot |
| NMR | Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>) |
| OMCTS | Octamethylcyclotetrasiloxan |
| PCA | Hauptkomponentenanalyse (<i>principle component analysis</i>) |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| SCR | Selektive katalytische Reduktion (<i>selective catalytic reduction</i>) |
| U | Harnstoff (<i>urea</i>) |
| UV | Ultraviolett |

Formelzeichen

| Zeichen | Bedeutung | Einheit |
|------------------------|--|------------------------------------|
| A | Absorbanz | AU |
| \hat{A} | Amplitude | m |
| a^λ | Anpassungskoeffizient | cm^{-1} |
| α | Einfallswinkel in Bezug zur Filmoberfläche | $^\circ$ |
| α_{corr} | Transmissions-Korrekturfaktor | - |
| B | Rotationskonstante | cm^{-1} |
| b^λ | Anpassungskoeffizient | $\text{cm}^{-1}\text{Gew.}\%^{-1}$ |
| β | Ausfallswinkel in Bezug zur Filmoberfläche | $^\circ$ |
| c | Ausbreitungsgeschwindigkeit | m/s |
| c_0 | Vakuumlichtgeschwindigkeit | m/s |
| c^λ | Anpassungskoeffizient | $\text{cm}^{-1}\text{Gew.}\%^{-1}$ |
| d | Optische Absorptionsweglänge | μm |
| δ | Filmstärke | μm |
| E | Energie | J |
| E_{ges} | Gesamte Molekülenergie | J |
| E_{el} | Molekülenergie der elektrischen Zustände | J |
| E_{rot} | Molekülenergie der Rotationszustände | J |
| E_{vib} | Molekülenergie der Schwingungszustände | J |
| f | Frequenz | Hz |
| F | Brennweite | mm |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum | J s |
| \hbar | Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum | J s |
| I | Intensität | Counts |
| I_0 | Intensität des einfallenden Lichts | Counts |
| I^λ | Intensität bei Wellenlänge λ | Counts |
| I_0^λ | Intensität des einfallenden Lichts bei Wellenlänge λ | Counts |
| J | Drehimpulsquantenzahl | - |
| k^λ | Absorptionskoeffizient bei Wellenlänge λ | cm^{-1} |
| k_w^λ | Absorptionskoeffizient bei Wellenlänge λ und Temperatur T | cm^{-1} |
| k_T^λ | Absorptionskoeffizient bei Wellenlänge λ und Konzentration w | cm^{-1} |
| L | Resonatorlänge | m |
| l | Nicht-Absorptionsverluste der Transmission | - |

| | | |
|-----------------|--|------------------|
| λ | Wellenlänge | nm |
| n | Brechungsindex | - |
| ν | Wellenzahl | cm^{-1} |
| $\psi(x)$ | Wellenfunktion des Mutterwavelets | $1/\sqrt{m}$ |
| $\psi_{s,u}(x)$ | Wellenfunktion des Wavelets mit Skalierung s und Verschiebung u | $1/\sqrt{m}$ |
| T | Transmission | % |
| T_L | Flüssigkeitstemperatur | K |
| t | Zeit | s |
| Θ | Trägheitsmoment | kg m^2 |
| τ_{ij} | Transmission an den Grenzflächen zweier Medien i und j | % |
| v | Schwingungsquantenzahl | - |
| w | Konzentration | Gew. % |

1 Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften von dünnen Flüssigfilmen – wie Schichtdicke, Temperatur oder Konzentrationen gelöster Stoffe – sind wichtige Charakteristika in vielen technischen Anwendungen. So können dünne Flüssigfilme z.B. ungewollt in Verbrennungsmotoren auftreten, wo sich Kraftstofffilme an der Brennraumwand oder an der Kolbenoberfläche bilden können, die zu einer unvollständigen Verbrennung führen und so einen erhöhten Schadstoffausstoß zur Folge haben [1, 2]. Im Rahmen der Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren treten wässrige Filme in SCR-Systemen (selective catalytic reaction) auf, bei denen zur Reduktion von NO_x -Emissionen eine wässrige Harnstofflösung in den heißen Abgastrakt eingespritzt wird, um dort den für die Reaktion benötigte Ammoniak zu erzeugen [3, 4]. Dabei gilt es, für eine hohe Reduktionseffizienz eine homogene Harnstoffverteilung mit vollständiger Verdampfung der wässrigen Harnstofflösung sicherzustellen [5] und ungewollte Ablagerungen von festem Harnstoff zu vermeiden [6, 7].

Im Wärmemanagement spielen dünne wässrige Filme ebenfalls eine wichtige Rolle. Sei es beim Kühlen von Oberflächen [8-11], bei einlass- und auslassseitigen Gasströmen in Turbinen [12], Gasturbinen/Brennstoffzellen-Hybridssystemen [13], oder bei der Brandbekämpfung [14]. Hier wird jeweils Wasser auf eine zu kühlende Oberfläche aufgespritzt, wo sich ein dünner Wasserfilm bildet, der die Oberfläche durch Verdampfung kühlt (spray evaporative cooling), wobei die Filmdicke des Wasserfilms ein wichtiger Parameter für den Wärmeübertrag ist [15, 16]. Auch bei Fallfilmverdampfern, die eine breite Anwendung bei der Wasserentsalzung haben [17, 18], spielt die Dicke des zu verdampfenden Films eine wichtige Rolle, da der Wärmeübergang von Verdampferwand zu Flüssigfilm maßgeblich durch die Dicke des Films und seiner Turbulenz bestimmt wird [19].

Bei Brennstoffzellen spielt das Wassermanagement ebenfalls eine wichtige Rolle. Dabei existiert Wasser in allen wichtigen Bestandteilen (Anode, Kathode, Membranen) der Brennstoffzellen und ihre Effizienz und Lebensdauer wird maßgeblich durch deren internen Wassertransport bestimmt [20, 21]. Dabei gilt es Kondensation des Wassers an den Elektroden zu vermeiden und gleichzeitig eine ausreichend feuchte Membrane zu gewährleisten.

Ein weiteres wichtiges Feld ist die Beschichtung von Oberflächen mit Nanopartikeln. Diese werden in einem flüssigen Lösemittel suspendiert und anschließend aus der flüssigen Phase auf die Oberfläche aufgebracht, um z.B. die Effizienz von Solarzellen zu erhöhen [22]. Dabei nimmt Wasser als nichttoxisches Lösungsmittel eine immer wichtigere Rolle ein [23, 24]. In der Tribologie nehmen wässrige Lösungen ebenfalls eine immer wichtigere Rolle ein, um effektiv Reibung und Materialverschleiß zu minimieren und zugleich eine langfristige,

umweltfreundliche Alternative zu ölasierten Schmierstoffen zu gewährleisten [25]. Um die Reib- und Korrosionseigenschaften des Wassers zu optimieren, können verschiedene Additive zugefügt werden, z.B. NaCl [26], Glycoside [27] oder auch TiO₂ [28].

Zur Optimierung all dieser Anwendungen ist es notwendig, die physikalischen Parameter der flüssigen Filme bezüglich, z.B. Filmdicke, Temperatur und/oder chemischer Zusammensetzung zu charakterisieren. Dabei ist eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung wünschenswert. Deshalb wurden im Laufe der Zeit zahlreiche Messmethoden entwickelt mit deren Hilfe Flüssigfilme charakterisiert werden können. Dabei kann zwischen Kontakt-erfordernden und kontaktlosen Methoden unterschieden werden. Bei kontaktbehafteten Methoden wird z.B. die elektrische Leitfähigkeit über Elektroden gemessen und in Relation zur Schichtdicke gesetzt [29-34]. Die kontaktlosen Methoden hingegen basieren auf optischen Effekten wie Absorption, Fluoreszenz, Interferenz oder auch der chromatischen Aberration. Eine Übersicht dieser Methoden wird in Kapitel 2 gegeben. Im Gegensatz zu den Kontaktmethoden ist bei den optischen Methoden kein direkter, mechanischer Zugang zur Probe nötig und ein optischer Zugang genügt. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Probe durch den rein optischen Zugang während der Messung nicht gestört wird. Außerdem können mit optischen Methoden räumlich und zeitlich hoch aufgelöste Messungen realisiert werden.

Die Nutzung von absorptionsbasierten Methoden im nahinfraroten Spektralbereich (NIR, 1,3-2,2 μm) ist dabei für die Charakterisierung von dünnen, wässrigen Filmen besonders attraktiv, da die Absorption von flüssigem Wasser (Obertöne $2\nu_1$, $2\nu_3$ und Kombination $\nu_1 + \nu_3$) mit dem Wellenlängenbereich von Telekommunikations-Diodenlasern und den dazu benötigten optischen Fasern zur Lichtleitung im NIR zusammenfällt. Solche Systeme sind im Vergleich zu herkömmlichen Lasersystemen aufgrund ihrer weiten Entwicklung und der benötigten Massenproduktion kompakt, günstig und robust in ihrer Benutzung. Außerdem sind die meisten Diodenlaser aus dem Telekommunikationsbereich direkt an eine optische Faser angekoppelt, was eine einfache Führung und Zusammenlegung des Lichtweges von mehreren Diodenlasern erlaubt. Die Emissionswellenlänge von Diodenlasern kann über den Betriebsstrom und die Betriebstemperatur im Bereich weniger Nanometer variiert werden. Die Modulation des Betriebsstroms erlaubt ferner eine schnelle Modulation der Laseremission und damit eine hohe Zeitauflösung. All dies macht Diodenlaser zu einer ausgezeichneten Lichtquelle für absorptionsbasierte Messmethoden, die seit den 1980er Jahren breite Anwendung finden [35-41]. Durch die weit verbreitete spektroskopische Anwendung des nahinfraroten Spektralbereichs sind auch Detektoren und weitere, günstige Lichtquellen (Halogenlampe), die in diesem Bereich emittieren, weit verbreitet.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Absorptionsmessungen an wässrigen Proben im NIR zu realisieren, um damit Parameter wie Schichtdicke, Temperatur und Konzentra-

tionen gelöster Stoffe berührungslos zu bestimmen. Dabei werden in den folgenden Kapiteln verschiedene Messstrategien, wie optische Konfigurationen bezüglich Lichtquellen und Detektion vorgestellt.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zu Anfang wird ein Literaturüberblick über gängige optische Messmethoden zur Charakterisierung dünner Flüssigfilme gegeben und mit der hier genutzten Lichtabsorption verglichen (Kapitel 2). Anschließend werden die nötigen physikalischen Grundlagen der Lichtabsorption und die damit verbundene Möglichkeit der Ermittlung physikalischer Parameter dünner Flüssigfilme erläutert (Kapitel 3). Im darauffolgenden Hauptteil werden die Ergebnisse aus verschiedenen Messfragestellungen vorgestellt. Dabei werden zuerst Absorptionskoeffizienten von Wasser und wässriger Harnstofflösungen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht (Kapitel 4). Die so erhaltene Datenbank von Absorptionskoeffizienten im Bereich von 1250 bis 2500 nm (8000 bis 4000 cm^{-1}) ermöglicht die Wahl geeigneter Messwellenlängen für die Multiparameter-Analyse dünner Flüssigfilme.

In den Kapiteln 5–9 werden dann verschiedene Absorptionsmessungen vorgestellt. Dabei beschäftigt sich Kapitel 5 mit einem Experiment zur gleichzeitigen Messung von Schichtdicke und Harnstoffkonzentration wässriger Harnstofflösungen mittels der Absorption von optisch gefiltertem Licht im NIR-Bereich, welches von einer Breitbandlichtquelle ausgestrahlt wird. In Kapitel 6 werden verschiedene wässrige Lösungen mit zwei gelösten Stoffen (Harnstoff und Dimethylharnstoff) untersucht und simultan die Schichtdicke und die Konzentration beider Komponenten bestimmt. In Kapitel 7 wird eine Messanordnung zur räumlich und zeitlich aufgelösten Schichtdickenmessung von Wasserfilmen präsentiert. Diese basiert auf der Aufnahme der Absorption von Laserstrahlung mit einer NIR-Kamera. In Kapitel 8 wird dieses Prinzip erweitert, um mit einer hohen Bildwiederholrate das Auftreten eines Wassersprays auf einer Oberfläche zu visualisieren und zu charakterisieren. In Kapitel 9 werden Schichtdickenmessungen an stark streuenden wässrigen Nanopartikel-Suspensionen präsentiert. In Kapitel 10 werden die Ergebnisse der vorherigen Kapitel abschließend zusammengefasst.

2 Literaturüberblick

In diesem Kapitel werden verschiedene in der Literatur beschriebene Messmethoden zur Charakterisierung dünner Flüssigfilme vorgestellt. Dabei ist diese Übersicht auf optische Messmethoden beschränkt.

2.1 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Flüssigfilmen ist die laserinduzierte Fluoreszenz. Hierbei wird das zu untersuchende Medium mit einem Laser zur Fluoreszenz angeregt. Dabei gehen die Moleküle durch Absorption des Laserlichts in einen höheren Energiezustand über. Von dort aus fallen die Moleküle unter Aussendung spontaner Emission (Fluoreszenz) in den Grundzustand zurück. Diese ist im Vergleich zur Anregungswellenlänge rotverschoben, was eine spektrale Trennung von Anregung und Fluoreszenz ermöglicht. Sollte die Flüssigkeit (z.B. Wasser) keine nutzbare Fluoreszenz aufweisen, kann dieser ein geeigneter „Fluoreszenz-Tracer“ zugefügt werden. Die ausgesandte Fluoreszenz-Intensität kann nach entsprechender Kalibration als ein Maß für die Schichtdicke dienen. Allerdings ist hier zu beachten, dass diese Annahme nur für Proben gilt, deren Zusammensetzung sich während der Messung nicht ändert. Bei verdampfenden Proben kann sich dagegen die Tracer-Konzentration während der Messung ändern und die variierende Signalintensität kann nicht mehr direkt mit der Schichtdicke korreliert werden. Ebenfalls muss darauf geachtet werden, dass Mehrfachbeleuchtungen der Probe durch Reflektionen des Anregungslichts vermieden werden. Bei der spektralen Filterung des Fluoreszenzlichts ist zu beachten, dass die Randbereiche des rotverschobenen Emissionsspektrums und des Anregungsspektrums typischerweise überlagern. Somit kann das emittierte Fluoreszenzlicht durch Selbstabsorption reduziert werden (besonders bei hohen Tracer-Konzentrationen oder großen Schichtdicken) und so die Messung verfälschen.

Felton et al. [1] nutzten UV-Beleuchtung durch einen Nd:YAG-Laser bei 355 nm, um Fluoreszenz-Bilder eines Kraftstofffilms im Ansaugstutzen eines Verbrennungsmotors aufzunehmen. Dabei wurde ausgenutzt, dass der hier verwendete Testkraftstoff (Unocal RF-A) einen Farbstoff enthält, der eine starke Absorption bei 355 nm aufweist und bei Wellenlängen über 400 nm fluoresziert. Zur Bestimmung der absoluten Schichtdickenverteilung des Kraftstofffilms, wurden diese Ergebnisse anhand von Messungen bekannter Schichtdicke kalibriert.

Kull et al. [42] visualisierten flüssige Kraftstofffilme auf optisch transparenten Wänden eines Fremdzündmotors. Dazu wurde bleifreier Super-Kraftstoff mit Strahlung eines XeCl-

Excimerlaser bei 308 nm zur Fluoreszenz angeregt und diese mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Für den optischen Zugang wurde ein Quarzring auf den Zylinderkopf aufgesetzt, durch den das Laserlicht über Totalreflexion zu den flüssigen Kraftstoffwandfilmen gelangte. Aufgrund des ähnlichen Brechungsindex von Quarz und des verwendeten Kraftstoffes war eine hohe Übergangseffizienz des Laserlichts vom Quarzzylinder zu Kraftstoff gegeben.

Alonso et al. [43] nutzten LIF, um die Filmdicke und räumliche Verteilung von flüssigen Kraftstofffilmen, die sich als Folge einer Einspritzung auf einer Quarzplatte bildeten, zu quantifizieren. Dazu wurde dem Testkraftstoff (iso-Oktan) ein Fluoreszenz-Tracer (10 Vol.-% 3-Pentanon) zugesetzt und bei 266 nm zur Fluoreszenz angeregt. Um die Fluoreszenzanregung des Kraftstoff-Sprays zu vermeiden, wurde die Laseranregung unter dem kritischen Winkel für Totalreflexion, von unterhalb der Quarzplatte, durchgeführt. So wurde nur der Kraftstofffilm zur Fluoreszenz angeregt. Nach Kalibration konnten die Fluoreszenzintensitäten dann in eine absolute Schichtdicke umgerechnet werden.

LIF-Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke von in dieser Arbeit interessierenden dünnen Wasserfilmen wurden von Greszik et al. [44] durchgeführt. Dazu wurde dem Wasser ein organischer Tracer (Acetessigester) zugefügt, der bei 266 nm zur Fluoreszenz angeregt wurde. Die Fluoreszenzintensitäten wurden dabei anhand von bekannten Schichtdicken (Kalibrationsgerät mit variablen Dünnschicht-Kavitäten) im Bereich von 0–500 μm kalibriert. Damit konnte die Wasserschichtdicke in diesem Schichtdickenbereich mit einer Genauigkeit von 9 % gemessen werden.

Wigger et al. [45] nutzten LIF zur bildgebenden Dickenmessung dünner Ölfilme in einem optisch zugänglichen Rotations-Reib-Verschleiß-Tribometer. Dazu wurden dem Öl die zwei Tracer Pyrromethen 567 und Rhodamin 640 zugegeben und gleichzeitig angeregt, bei denen sich in einem bestimmten Spektralbereich um 572 nm die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz aufheben. Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser bei 532 nm verwendet. Nach Kalibration des LIF-Signals konnten Filmdicken von weniger als 10 μm gemessen werden.

2.2 Optische Interferenz

Schichtdicken können mithilfe von optischen Interferenzen bestimmt werden. Dazu bringt man die Probe, die für die Messwellenlänge transparent sein muss, auf ein reflektierendes Substrat auf. Beim Auftreffen des Lichtes auf die Grenzfläche von Probe zur Umgebung wird dieses nun abhängig von den Brechungsindizes der beiden Medien teilweise transmittiert und reflektiert. Der transmittierte Teil durchläuft die Probe und wird wiederum an der Substratoberfläche reflektiert. Daraufhin kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz zwischen den beiden Teilstrahlen am Detektor, aus der man (bei bekanntem

Brechungsindex) direkt auf die Schichtdicke schließen kann. Dabei kann sowohl die räumlich aufgelöste Interferenz einer monochromatischen Lichtquelle als auch spektral aufgelöste Interferenz einer polychromatischen Lichtquelle genutzt werden. Aus dem Abstand der einzelnen Interferenzmaxima in Orts- bzw. Spektralraum kann damit direkt auf die Probendicke geschlossen werden. Dabei liegen die Maxima mit zunehmender Dicke der Schicht immer näher beieinander und entsprechend bei dünnen Schichten weiter auseinander. Der Abstand der einzelnen Maxima ist ebenfalls von der Wellenlänge abhängig. So liegen die Maxima bei kürzerer Wellenlänge näher beieinander als bei längerer Wellenlänge. Abhängig von dem zu untersuchenden Schichtdickenbereich ist also darauf zu achten, dass ausreichend viele aufgelöste Interferenzmaxima aufgenommen werden. Da der Brechungsindex in der Regel wellenlängenabhängig ist, muss dieser Umstand bei Messungen über einen großen Spektralbereich berücksichtigt und korrigiert werden. Ebenfalls limitiert die Kohärenzlänge der verwendeten Lichtquelle die Schichtdickenmessung für dicke Schichten.

Ohyama et al. [46] nutzten dieses Prinzip, um punktuell die Schichtdicke von einem n -Dekan Film, der auf einem Wassersubstrat schwamm, zu bestimmen. Dies geschah im Schichtdickenbereich von 0,1–1 mm. Dazu wurde die Probe unter verschiedenen Winkeln mit einem HeNe-Laser (632,8 nm) beleuchtet und die entstandenen Interferenzmuster mit einer Kamera aufgenommen. Aus der jeweiligen Anzahl von Interferenzringen von Messungen bei zwei unterschiedlichen Winkeln konnte die Schichtdicke berechnet werden.

Özdemir et al. [47] untersuchten die zeitliche Abnahme der Schichtdicke von einem, auf eine geheizte Platte (bei 150 und 240 °C) aufgespritzten Mehrkomponenten-Dieselmotorenkraftstoff (Shell Gas Oil SH). Dazu wurde die von der Schichtdicke abhängige Frequenzmodulation der Lichtintensität von Interferenzringen genutzt. Ein HeNe-Laser (632,8 nm) diente dabei als Lichtquelle. Es wurden Flüssigfilme bis zu einer Schichtdicke von 520 μm vermessen.

Debnath et al. [48] untersuchten die Möglichkeit, Filmdickenprofile von transparenten dünnen Filmen, die auf einem Substrat aufgebracht sind durch polychromatische Interferometrie zu bestimmen. Dabei wurde genutzt, dass die spektrale Phase des Interferogramms von der Schichtdicke abhängt. Zur Untersuchung der Empfindlichkeit wurden Interferenzdaten von dünnen Filmen auf einem Siliziumsubstrat simuliert und ausgewertet. Die Simulation umfasste den Spektralbereich 500–700 nm, den Brechungsindexbereich von 1,5–2,5 und Schichtdicken von 1–1000 nm. Es konnte eine untere Grenze von ca. 150 nm für Schichtdickenmessungen bestimmt werden.

Borgetto et al. [49] nutzten das Prinzip der interferenzbasierten Schichtdickenmessung, um damit die Brechungsindizes in Abhängigkeit der Temperatur (zwischen 18 und 40 °C) von Heptan, Hexan und Oktan zu bestimmen. Dazu wurden die Proben in eine Zelle mit einer bekannten Schichtdicke von 10 mm gegeben und durch ein Interferometer mit einer

LED beleuchtet, die bei 1310 nm (80 nm Halbwertsbreite) emittierte. Mit der so erhaltenen Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes wurde die Unsicherheit von interferenzbasierten Schichtdickenmessungen an den untersuchten Proben mit einem unbekanntem Temperaturgradienten bestimmt, welcher im Bereich von 3,5 % lag.

Gao et al. [50] zeigten die flächige Anwendbarkeit von Schichtdickenmessungen mittels optischer Interferenz. Dazu wurde das Licht einer Halogenlampe von 552,8 bis 682,8 nm durchgescannt (mithilfe eines akustooptisch abstimmbaren Filters) und durch ein Interferometer auf die Probe geleitet. Anschließend wurden die Interferogramme für jede Wellenlänge mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Durch Analyse der Interferogramme in der Frequenzdomäne konnte so die obere und untere Grenzschicht und die Schichtdicke eines 10 μm dicken Parylene N-Films auf einem Glassubstrat bestimmt werden. Die untersuchten Filme mussten dabei dicker als 3 μm sein.

2.3 Chromatisch konfokale Sensoren

Eine weitere Methode, um dünne (Flüssigkeits-)Filme zu messen, ist die chromatisch-konfokale Messung. Diese nutzt die chromatische Aberration einer mit weißem Licht bestrahlten Linse. Das weiße Licht wird durch die Linse auf die Probe fokussiert und das reflektierte Licht mit einem Spektrometer aufgenommen. Aufgrund der chromatischen Aberration variiert der Fokuspunkt des Lichtes mit der Wellenlänge entlang der optischen Achse. Durch die konfokale Anordnung wird nur das von der Probe reflektierte Licht bei der fokussierten Wellenlänge von dem Spektrometer detektiert und zeigt einen scharfen Peak bei dieser. Befinden sich zwei Grenzflächen einer transparenten Probe im Fokusbereich, ergeben sich zwei getrennte Peaks im gemessenen Spektrum. Aus dem Abstand der Peaks kann dann aus der bekannten chromatischen Aberration der Linse und bei bekanntem Brechungsindex der Probe die Schichtdicke berechnet werden. Der maximale Messbereich (Abstand zwischen blauem und rotem Fokuspunkt) wird durch die verwendete Linse limitiert, sodass je nach zu vermessender Schichtdicke ein geeigneter Sensor zu wählen ist. Die minimal auflösbare Schichtdicke liegt typischerweise bei ca. 5 % des Messbereichs. Ebenfalls müssen Störungen des Messpfades durch Dampf, Staub, Rauch, etc. vermieden werden, was die Anwendung von chromatisch konfokalen Sensoren in rauen Umgebungen schwierig macht.

Lel et al. [51] nutzten dieses Prinzip, um damit die Filmdicke verschiedener flüssiger Silikonölfilme, die eine schiefe Ebene herunterfließen, zu messen. Dabei wurde der kommerziell erhältliche chromatisch konfokale Sensor CHR 450 (STIL SA Optical) mit einer Halogenlampe als Weißlichtquelle eingesetzt. Der Fokusfleck hatte eine Größe von 10 μm und

konnte mit einer Wiederholrate von 2 kHz abgetastet werden. Die minimal messbare Filmdicke betrug 200 μm .

Zhou et al. [52] nutzten einen chromatisch konfokalen Sensor (CHR-150E, Precitec), um die Schichtdicke von Wasserfilmen zu bestimmen, die eine schiefe Ebene herunterfließen. Damit konnte die Anhängigkeit der Schichtdicke von der Flussmenge, der Reynolds-Zahl und dem Neigungswinkel der Ebene bestimmt werden. Es wurden Filmdicken zwischen 200 und 800 μm untersucht.

2.4 Lichtabsorption

Absorptionsbasierte Messungen zur Charakterisierung von physikalischen Parametern sind weit verbreitet. Dabei macht man sich zu Nutze, dass die meisten Stoffe eine wellenlängenabhängige Absorption aufweisen und dadurch durch den Stoff transmittierendes Licht stoffspezifisch abgeschwächt wird. Je dicker die Probe ist, desto stärker wird das transmittierende Licht in dieser abgeschwächt. Durch einen Vergleich der Intensität des einfallenden Lichts mit der des transmittierten Lichts kann somit auf die Probendicke geschlossen werden. Typischerweise ist die Absorption noch von weiteren Parametern, wie z.B. der Temperatur oder der Stoffmengenkonzentrationen abhängig, was detaillierte Aussagen über verschiedenen physikalische Eigenschaften der untersuchten Probe erlaubt. Allerdings ist darauf zu achten, dass Abschwächungen des Lichts die nicht von der Absorption stammen, vermieden werden und das Licht gerade durch die Probe läuft. So können zum Beispiel Streuungen und Reflektionen an und in der Probe (oder auch an der Optik) einen großen Einfluss auf die transmittierte Intensität des Lichtes haben und diese, zusätzlich zur Absorption, abschwächen und so die Bestimmung der Probenparameter verfälschen.

Mouza et al. [53] nutzten einen Laser bei 635 nm, um damit Wasser zu durchleuchten und aus der Lichtabsorption die Schichtdicke zu bestimmen. Um die schwache Absorption von Wasser bei der Messwellenlänge zu erhöhen, wurde der Farbstoff Methylblau zugesetzt. Nach Kalibrierung der Absorption anhand bekannter Wasserschichtdicken in einer Kalibrierzelle konnten Schichtdicken im Bereich weniger Millimeter vermessen werden.

Wittig et al. [54] nutzten zwei Messwellenlängen, um die Schichtdicke von destilliertem Wasser zu bestimmen, das durch eine turbulente Strömung über eine Oberfläche getrieben wurde. Die erste Wellenlänge bei 1523 nm liegt dabei in einem von Wasser stark absorbierten Wellenlängenbereich, so dass auf den Zusatz eines Farbstoffs verzichtet werden konnte. Bei der zweiten Wellenlänge von 633 nm hingegen absorbiert Wasser nur sehr schwach. Somit konnten Lichtverluste, die nicht aus der Wasserabsorption herrühren, kompensiert werden. Es wurden Schichtdicken im Bereich von 50 bis 150 μm in Abhängigkeit der volumetrischen Flussmenge gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorption machten sich Yang et al. [55] zu Nutze, um die Schichtdicke und die Temperatur der Flüssig- und Gasphase eines verdampfenden Wasserfilms simultan zu messen. Dazu wurden vier Diodenlaser mit unterschiedlicher Wellenlänge im Bereich um $1,4\ \mu\text{m}$ verwendet. Damit konnten Schichtdicken im Bereich von $200\text{--}800\ \mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit besser $5\ \%$ bestimmt werden. Temperaturen wurden zwischen 298 und $319\ \text{K}$ mit einer Abweichung von maximal $1,5\ \%$ zu einem Temperaturfühler ermittelt.

Pan et al. [56, 57] nutzten einen absorptionsbasierten Sensor mit vier Messwellenlängen, um damit wässrige Kochsalz- ($0\text{--}26\ \text{Gew.}\%$) und Harnstofflösungen ($0\text{--}40\ \text{Gew.}\%$) zu untersuchen. Dabei konnten zeitgleich die Schichtdicke (von $200\text{--}1500\ \mu\text{m}$), Temperatur (von $298\text{--}338\ \text{K}$) und Konzentration des jeweiligen gelösten Stoffes gemessen werden. Die Messfehler waren dabei geringer als $5\ \%$ für die Schichtdicke, $1,5\ \%$ für die Temperatur und $10\ \%$ für die Konzentration.

Eine punktweise Messung von Wasserfilm-Schichtdicken in Rückstreuung von zwei Diodenlasern im Bereich von $1,4\ \mu\text{m}$ wurde von Pan et al. [58] realisiert. Dazu wurde der Wasserfilm auf einer retroreflektierenden Folie aufgebracht und das retroreflektierte Licht analysiert. Um Störungen durch Lichtreflexionen von der Wasseroberfläche zu vermeiden, wurde das Laserlicht unter einem Winkel eingestrahlt, so dass dieses geometrisch von dem retro-reflektierten Signal separiert war. Damit konnten Wasserfilmdicken im Bereich von $100\text{--}1000\ \mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit besser $8\ \%$ vermessen werden.

Yang et al. [59] präsentierten eine punktweise Messung der Schichtdicke dünner, verdampfender Wasserfilme auf polierten (Silberspiegel) und rauen (Aluminium) opaken Substraten. Dabei wurde die Absorption des Wassers bei einer Wellenlänge von $1420\ \text{nm}$ genutzt. Störungen durch Lichtreflexionen von der Oberfläche des Wasserfilm wurden hier nicht geometrisch gelöst, sondern durch Berechnung dieses Anteiles und anschließender Subtraktion. Die zeitliche Änderung der Schichtdicke von anfänglich ca. $700\ \mu\text{m}$ dicken Wasserfilmen wurde vermessen und mit Messungen eines kommerziell erhältlichen Ultraschall-Schichtdickenmessgeräts (Panametrics-NDT V358) verglichen. Dabei lag die Abweichung beider Messungen bei $4,9\ \%$ für das Silbersubstrat und $7,1\ \%$ für das Aluminiumsubstrat.

Schmidt et al. [60] nutzten einen temperaturunabhängigen Punkt in der Wasserabsorptionsbande bei $1440\ \text{nm}$, um damit nach vorrangegangener Kalibration, die Schichtdicke von von destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen punktuell zu messen. Auch diese Messung fanden in Rückstreuung statt, wobei sich der Wasserfilm hier auf einem Goldspiegel befand. Direkte Reflexionen an der Wasseroberfläche wurden geometrisch separiert, so dass diese nicht den Detektor trafen. Zum Validieren der Schichtdickenmessungen

wurden diese mit Messungen eines kommerziellen chromatisch konfokalen Sensors verglichen. Die Abweichung beider Messungen voneinander war geringer als 4 %, wobei der Messbereich der Schichtdicke zwischen 150 und 440 μm lag.

Dupont et al. [61] nutzten eine Halogenlampe zusammen mit einem sphärischen Spiegel, um einen fließenden Wasserfilm flächig zu beleuchten. Dabei floss der Wasserfilm eine diffus reflektierende Wand hinab und die Absorption wurde mit einer NIR-Kamera (bei 200 Hz Bildwiederholrate) um 1612 nm aufgenommen. Nach einer Kalibrierung konnten so Schichtdicken im Bereich von 100 bis 600 μm des fließenden Wasserfilms abgebildet werden.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen diskutiert. Dazu werden zuerst die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie und die daraus entstehende Möglichkeit der Messung physikalischer Parameter dargestellt. Anschließend wird die FTIR-Spektroskopie als wichtige Analysemethode zur Messung von Absorptionskoeffizienten erläutert.

3.1 Laserabsorptionsspektroskopie

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der Absorptionsspektroskopie. Es beschränkt sich auf den für diese Arbeit wichtigen Nahinfrarot-Bereich. Zuerst werden die grundlegenden Interaktionen von Licht und Molekülen mit deren Molekülschwingungen beschrieben. Anschließend wird das Lambert-Beer'sche Gesetz erläutert und ein kurzer Überblick über das Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser gegeben.

3.1.1 Grundlagen

Licht wird als mit einer Amplitude \hat{A} oszillierende Ausbreitung eines elektromagnetischen Felds beschrieben. Es besitzt sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften. Als klassische Welle unterliegt es Interferenz und Beugung und wird durch eine Wellenlänge λ charakterisiert. Dabei ist die Wellenlänge λ mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c (im Falle von Licht im Vakuum ist dies die Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0) und der Frequenz f der elektromagnetischen Welle verknüpft:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (3.1)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c ist im Allgemeinen abhängig vom Medium, in dem sich die Welle ausbreitet. Sie ergibt sich somit aus dem Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit und dem Brechungsindex n des Mediums ($c = c_0/n$).

Aus dem Teilchencharakter ergibt sich eine Energie der elektromagnetischen Welle, die von der Wellenlänge abhängt:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.2)$$

dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum. Eine vor allem in der Spektroskopie häufig genutzte Größe ist die Wellenzahl ν (Einheit: cm^{-1} , in einigen Quellen wird die Wellenzahl als $\tilde{\nu}$ bezeichnet, wobei in dieser Arbeit, aufgrund der Übersichtlichkeit, auf die Tilde ver-

zichtet wird). Diese ist eine der Energie proportionale Größe und gibt die Anzahl von Wellenzügen pro Zentimeter an:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (3.3)$$

Der gesamte Bereich aller Wellenlängen wird als elektromagnetisches Spektrum bezeichnet, das in verschiedene Bereiche unterteilt wird. Diese Unterteilung ist willkürlich, sodass keine einheitliche, scharfe Trennung der einzelnen Bereiche vorliegt. Im Allgemeinen lassen sich die einzelnen Bereiche jedoch durch ähnliche Anregungs- und Erzeugungsprozesse einteilen. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über das bekannte elektromagnetische Spektrum. Dabei ist die hier gegebene Einteilung an die DIN-Norm 5031 [62] angelehnt.

Tabelle 3.1: Übersicht über das elektromagnetische Spektrum [62]

| | Wellenlänge λ / m | Anregungsprozess |
|------------------|---|---|
| Radiowellen | $1 - 10^3$ | Kernspins, NMR |
| Mikrowellen | $10^{-3} - 1$ | Molekülrotationen, Elektronenspins |
| Fernes IR | $5 \times 10^{-5} - 10^{-3}$ | Molekülrotationen, energiearme Schwingungen |
| Mittlers IR | $3 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5}$ | Molekülschwingungen |
| Nahes IR | $7,8 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-6}$ | Molekülschwingungen |
| Sichtbares Licht | $3,8 \times 10^{-7} - 7,8 \times 10^{-7}$ | Anregung von Valenzelektronen |
| Nahes UV | $2,8 \times 10^{-7} - 3,8 \times 10^{-7}$ | Anregung von Valenzelektronen |
| Fernes UV | $10^{-8} - 2,8 \times 10^{-7}$ | Anregung von Elektronen mittlerer Schalen |
| Röntgenstrahlung | $10^{-12} - 10^{-8}$ | Anregung von Rumpfelektronen |
| Gamma-Strahlung | $< 10^{-12}$ | Kernanregung |

Diese Arbeit bedient sich der Nahinfrarot-Spektroskopie, weshalb die Beschreibung im Folgenden auf den Infrarot-Bereich beschränkt wird.

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie resultiert in drei fundamentalen Prozessen: Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission. Bei der Absorption wird ein Atom oder ein Molekül durch ein einfallendes Photon aus einem Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand angeregt. Dazu gibt das Photon seine

Energie an das Atom oder Molekül ab. Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand muss dabei der Energie des einfallenden Photons entsprechen. Die spontane Emission beschreibt den umgekehrten Vorgang. Hier geht ein angeregtes Atom oder Molekül unter Aussendung eines Photons in einen energetisch niedrigeren Zustand über. Die Energie des emittierten Photons entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Energieniveaus. Dabei findet dieser Übergang spontan, d.h. ohne äußere Einwirkung, statt. Die stimulierte Emission ist ebenfalls ein Prozess, bei dem ein Photon emittiert wird. Allerdings findet dieser Prozess, im Gegensatz zu der spontanen Emission, nicht zufällig statt. Fällt ein Photon ein, dessen Energie der Differenz des angeregten und des energetisch niedrigeren Zustands entspricht, so kann dieses Photon eine Emission stimulieren. Dabei wird ein Photon emittiert, welches mit dem einfallenden Photon kohärent ist. Die stimulierte Emission ist eine der Voraussetzungen für Laseraktivität.

Die Gesamtenergie von Molekülen setzt sich, neben den Beiträgen aus der elektronischen Anregung, auch noch aus Beiträgen von Rotations- und Vibrationsenergie zusammen ($E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$). Dabei befindet sich die Energie der elektronischen Übergänge typischerweise im UV bis sichtbaren Spektralbereich. Die Energien der Rotations- und Schwingungsübergänge befinden sich dagegen typischerweise im infraroten Bereich. Die Rotations- und Vibrationszustände sind somit für die Infrarotspektroskopie von besonderer Wichtigkeit. Damit ein Molekül Infrarotstrahlung absorbieren kann (IR-aktiv), muss sich bei diesem während der Schwingung oder Rotation das Dipolmoment ändern.

Im Folgenden werden die sich aus Rotation und Vibration ergebenden Energieterme im Hinblick auf die Absorption kurz vorgestellt.

Rotationszustände

Die Rotation eines Moleküls kann quantenmechanisch, in Analogie zur klassischen Mechanik, als starrer Rotator betrachtet werden (die folgenden Formeln gelten streng formal nur für zweiatomige Moleküle). Die Energieeigenwerte der Rotation um eine Achse ergeben sich durch Lösen der Schrödingergleichung. Mit der Rotationskonstanten $B = \frac{h^2}{2\theta hc}$ ergibt sich:

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J + 1) \quad (3.4)$$

Dabei ist $J = 0, 1, 2, \dots$ die Drehimpulsquantenzahl. Der Übergang zwischen einzelnen Rotationsniveaus kann dabei nicht beliebig stattfinden und ist von der Änderung der Drehimpulsquantenzahl abhängig. Es gilt die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$. Für die Energiedifferenz zwischen einem Zustand J und einem Zustand $J + 1$ ergibt sich somit:

$$\Delta E_{\text{rot}, J \rightarrow J+1} = 2hcBJ(J + 1) \quad (3.5)$$

Schwingungszustände

Für die Betrachtung der Schwingungszustände von Molekülen werden diese als quantenmechanische Oszillatoren beschrieben. In erster Näherung wird die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls als harmonischer Oszillator (Kraft ändert sich linear mit dem Abstand der beiden Moleküle) beschrieben. Die Energieeigenwerte, die aus der Lösung der Schrödingergleichung folgen, sind gegeben durch:

$$E_{\text{vib}} = hf \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.6)$$

Dabei ist $v = 0, 1, 2, \dots$ die Schwingungsquantenzahl. Auch bei den Vibrationszuständen ist nicht jeder Übergang erlaubt und es gilt für den harmonischen Oszillator die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$. Damit ergibt sich die Energiedifferenz eines Übergangs vom Zustand v in den Zustand $v + 1$ zu:

$$\Delta E_{\text{vib}, v \rightarrow v+1} = hf \quad (3.7)$$

Diese Näherung hat das Problem, dass beim harmonischen Oszillator aufgrund der unendlich hohen Potentialwände unendlich viele Schwingungszustände existieren. Moleküle wären nach dieser Beschreibung also, unabhängig von ihrem Bindungsabstand, immer stabil. Eine Erweiterung dieses Modells ist die Beschreibung mit Hilfe des Morse-Potentials. Da dieses Potential zu einer Seite hin abgeflacht ist, ergibt sich eine Dissoziationsenergie für einen bestimmten Bindungsabstand. Außerdem werden in dieser Beschreibung die Auswahlregeln aufgeweicht, so dass auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ möglich sind. Übergänge bei denen sich die Schwingungsquantenzahl v um mehr als 1 ändert werden Oberschwingungen genannt. Diese sind in der Regel weniger wahrscheinlich und somit in Absorption und Emission schwächer ausgeprägt als die Grundschiebungen.

Rotationsschwingungsspektrum

Die gesamten Zustände eines Moleküls ergeben sich aus der Kombination von elektronischen, Rotations- und Vibrationszuständen. In Abbildung 3.1 ist die Struktur von zwei elektronischen Zuständen schematisch dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass die elektronischen Zustände aus einem System von Schwingungsbanden $\{v\}$ bestehen. Innerhalb der einzelnen Schwingungsbanden gibt es verschiedene Rotationsbanden $\{J\}$.

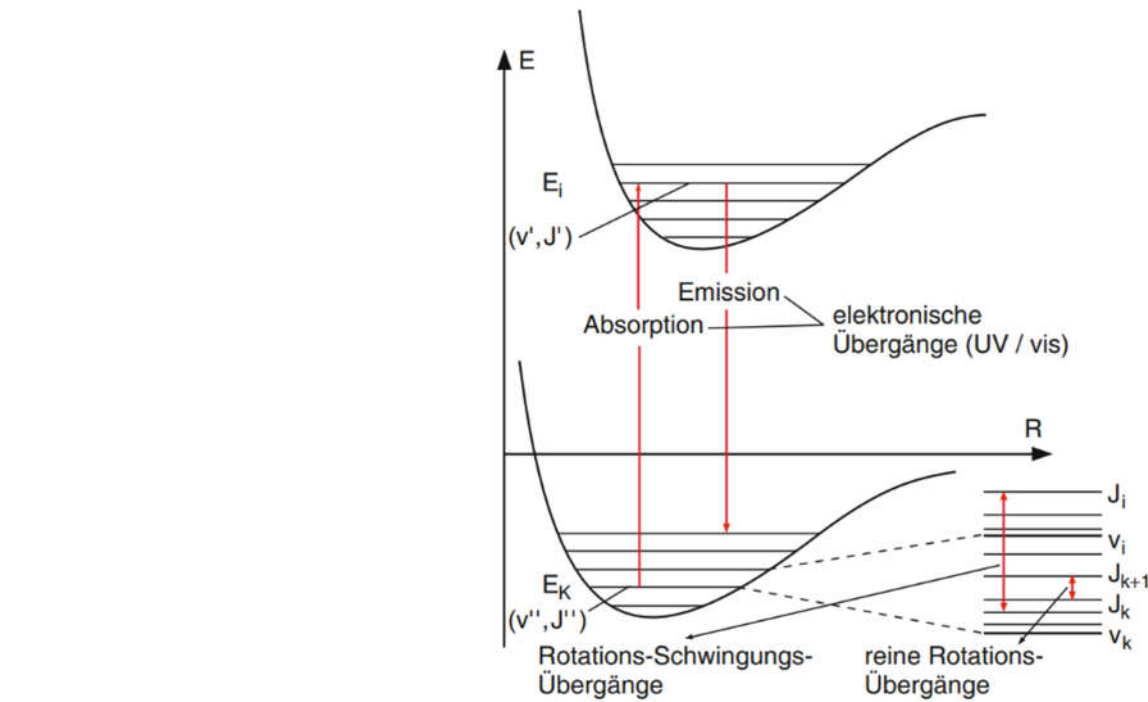


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur zweier Zustände [63].

Eine detaillierte Darstellung der Übergänge zwischen zwei Schwingungszuständen ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass verschiedene Übergänge eine unterschiedliche Intensität aufweisen. Dies resultiert zum einen aus den Auswahlregeln, zum anderen daraus, dass die Absorption proportional zu der Besetzung der Zustände ist. Diese ist gegeben durch die Boltzmann-Verteilung. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand. Daher wird hier überwiegend der Schwingungsübergang von $v = 0$ zu $v = 1$ beobachtet. Die Rotationsquantenzahl J ändert sich dabei entweder um $\Delta J = 1$ (R-Zweig) oder um $\Delta J = -1$ (P-Zweig).

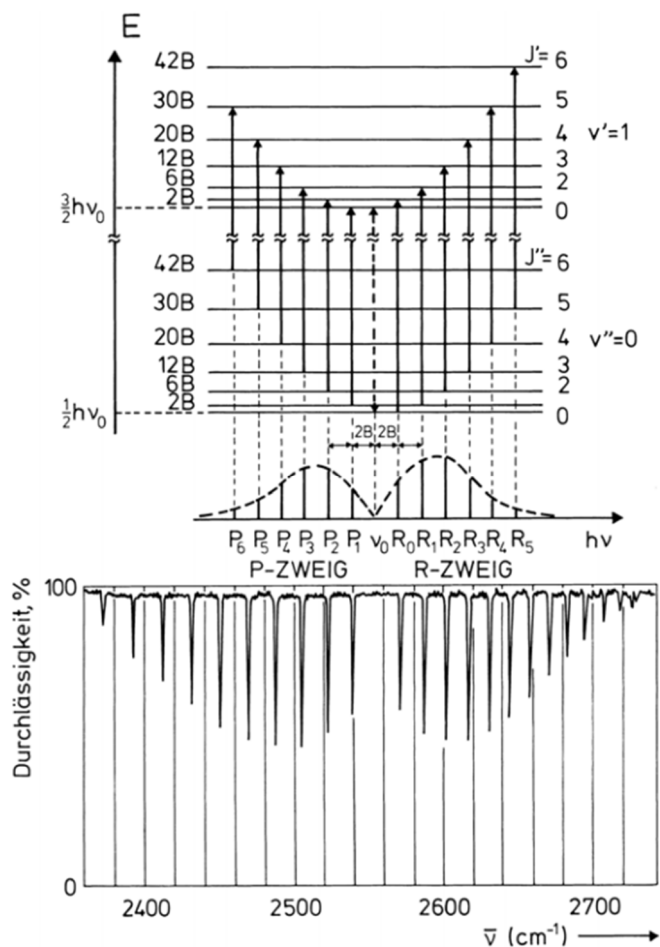


Abbildung 3.2: Darstellung verschiedener Übergänge zwischen zwei Schwingungszuständen [64].

Die scharfe Aufspaltung der Zustände ist nur in der Gasphase in dem jeweiligen Rotationsschwingungsspektrum zu beobachten. Möglich wird das dadurch, dass durch Schwingungsübergänge auch die Rotationsenergie geändert wird. So entsteht typischerweise eine regelmäßige Aufspaltung in einzelne Linien. Im flüssigen Zustand hingegen sind Rotationen durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen gehindert und die Rotationsniveaus durch zusätzliche Stöße der Teilchen untereinander stark verbreitert, so dass die Rotationsstruktur nicht mehr zu erkennen ist.

Arten von Molekülschwingungen

Moleküle können eine Vielzahl verschiedener Schwingungen ausführen. Dabei kann jede Schwingung, zu der ein Molekül fähig ist, durch die sogenannten Normalschwingungen beschrieben werden. Die Anzahl der Normalschwingungen ergibt sich dabei aus einer Betrachtung der Freiheitsgrade des Moleküls. So gibt es für jedes Atom im Raum die Möglichkeit sich in drei Raumrichtungen zu bewegen. Bei einem Molekül mit N Atomen ergeben sich somit $3N$ Freiheitsgrade für die Bewegung. Davon entfallen drei Freiheitsgrade auf die

Translation des gesamten Moleküls und drei Freiheitsgrade auf die Rotation (bei linearen Molekülen gibt es nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, da die Rotation um die Bindungsachse energetisch sehr ungünstig ist). Somit gibt es $3N - 6$ Freiheitsgrade ($3N - 5$ bei linearen Molekülen) für die Schwingung. Als Beispiel für dreiatomige Moleküle sind die möglichen Normalschwingungen von Kohlendioxid (linear) und Wasser (gewinkelt) in Abbildung 3.3 dargestellt.

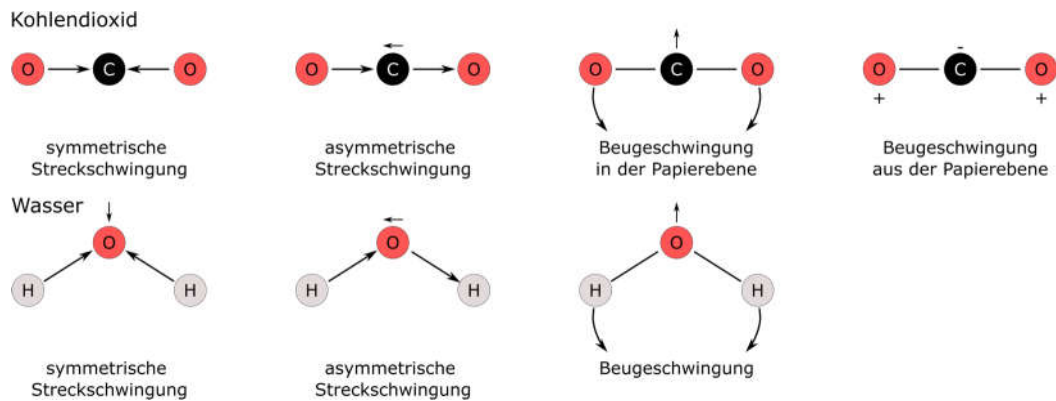


Abbildung 3.3: Schwingungen des Kohlendioxid- und des Wassermoleküls.

Dabei sind die beiden Beugeschwingungen von CO₂ voneinander unabhängig, da diese in verschiedene Richtungen erfolgen. Dennoch haben die beiden Schwingungen dieselbe Energie, sie sind also entartet. Die symmetrische Streckschwingung von CO₂ ist nicht IR-aktiv, da sich hier das Dipolmoment bei der Schwingung nicht ändert. Im Gegensatz dazu ändert sich das Dipolmoment von Wasser bei der symmetrischen Streckschwingung, was in einer IR-Aktivität resultiert. Allgemein treten die Beugeschwingungen bei niedrigeren Energien auf als die entsprechenden Streckschwingungen. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Wellenzahlen, bei denen die entsprechenden Normalschwingungen von CO₂ und H₂O auftreten. Eine genauere Diskussion der Absorption von flüssigem Wasser findet in Kapitel 3.1.3 statt.

Tabelle 3.2: Übersicht der Normalschwingungen von Kohlendioxid und Wasser [64].

| | Art der Schwingung | Wellenzahl / cm ⁻¹ |
|--------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Kohlendioxid | Symmetrische Streckschwingung | 1337 (nicht IR aktiv) |
| | Asymmetrische Streckschwingung | 2349 |
| | Beugeschwingungen (entartet) | 667 |
| Wasser | Symmetrische Streckschwingung | 3657 |
| | Asymmetrische Streckschwingung | 3756 |
| | Beugeschwingung | 1595 |

3.1.2 Lambert-Beer'sches Gesetz

Die quantitative Beschreibung der Absorption in einem Medium geschieht mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes. Wenn ein Lichtstrahl durch ein Medium läuft, so wird seine ursprüngliche Intensität I_0 entsprechend der im Medium zurückgelegten Wegstrecke und durch dessen Absorptionsstärke abgeschwächt. Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Durchgang eines Lichtstrahls durch ein Medium.

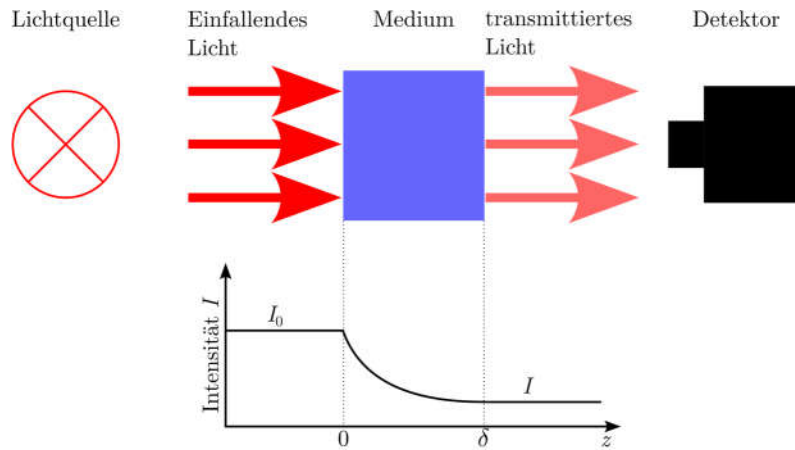


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Lichtweges durch ein Medium.

Mit der Absorptionsstärke eines homogenen Mediums, welche durch den Absorptionskoeffizienten k_w^λ (Einheit: cm^{-1}) beschrieben wird, gilt folgender Zusammenhang für die Änderung der Intensität in einem infinitesimal kleinen Teilstück dz des Medium:

$$dI = -k_w^\lambda I dz \quad (3.8)$$

Durch Lösen dieser Differentialgleichung, mit den Integrationsgrenzen $z = \{0, \delta\}$ und $I = \{I_0, I\}$ ergibt sich dann das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 e^{-k_w^\lambda \delta} \quad (3.9)$$

Dabei ist δ die Schichtdicke des Mediums und I die Intensität des Lichts nach Durchgang durch das Medium. Beim realen Messen der Intensitäten müssen noch Transmissionsverluste l berücksichtigt werden, die nicht aus der Absorption herrühren (Reflexion an Oberflächen, verschmutzte Optik, Streuung usw.) und als zusätzliche unbekannte Größe im Lambert-Beer'schen Gesetz berücksichtigt werden muss. Dazu wird ein zusätzlicher Term $1 - l$ eingeführt, der die optische Transmissionseffizienz beschreibt. Damit ergibt sich:

$$I = (1 - l) I_0 e^{-k_w^\lambda \delta} \quad (3.10)$$

Mit der Annahme, dass die nicht absorptionsbasierten Transmissionsverluste wellenlängenunabhängig sind, können diese durch Messen der Intensitäten bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen λ_1 und λ_2 und anschließender Verhältnisbildung eliminiert und die Schichtdicke aus dem logarithmischen Intensitätsverhältnis berechnet werden:

$$\ln \frac{I^{\lambda_2} I_0^{\lambda_1}}{I_0^{\lambda_2} I^{\lambda_1}} = (k_w^{\lambda_1} - k_w^{\lambda_2}) \delta \quad (3.11)$$

Das Verhältnis aus der Intensität nach der Absorption I und der Intensität vor der Absorption I_0 wird als Transmission T bezeichnet:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.12)$$

Häufig ist auch die Angabe der Absorbanz A zu finden. Diese ergibt sich folgendermaßen:

$$A = -\log(T) \quad (3.13)$$

Der Zusammenhang von dem, auf die Weglänge bezogenen, Absorptionskoeffizienten und der Absorbanz folgt unter Berücksichtigung von $\log(x) \approx 0,4343 \ln(x)$ zu:

$$k_w^\lambda = \frac{2,303 A}{\delta} \quad (3.14)$$

Der Absorptionskoeffizient eines Mediums ist dabei im Allgemeinen von der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts und der Temperatur des Mediums abhängig, aber auch von der Konzentration w von in dem Medium gelösten Stoffen oder dem pH-Wert. Somit können, bei bekanntem Absorptionskoeffizienten, über die Lichtabsorption sowohl die Schichtdicke als auch verschiedene abhängige Parameter quantitativ gemessen werden.

3.1.3 Absorptionsspektrum von Wasser

An dieser Stelle soll das elektromagnetische Spektrum von Wasser vorgestellt werden. Dabei liegt der Fokus auf der flüssigen Phase im NIR-Bereich zwischen 1000–2500 nm. Das Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser im Bereich von 200 nm bis 200 μm ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Darin ist ersichtlich, dass Wasser nicht nur über einen weiten Wellenlängenbereich absorbiert, sondern dass auch der Absorptionskoeffizient über mehrere Größenordnungen variiert.

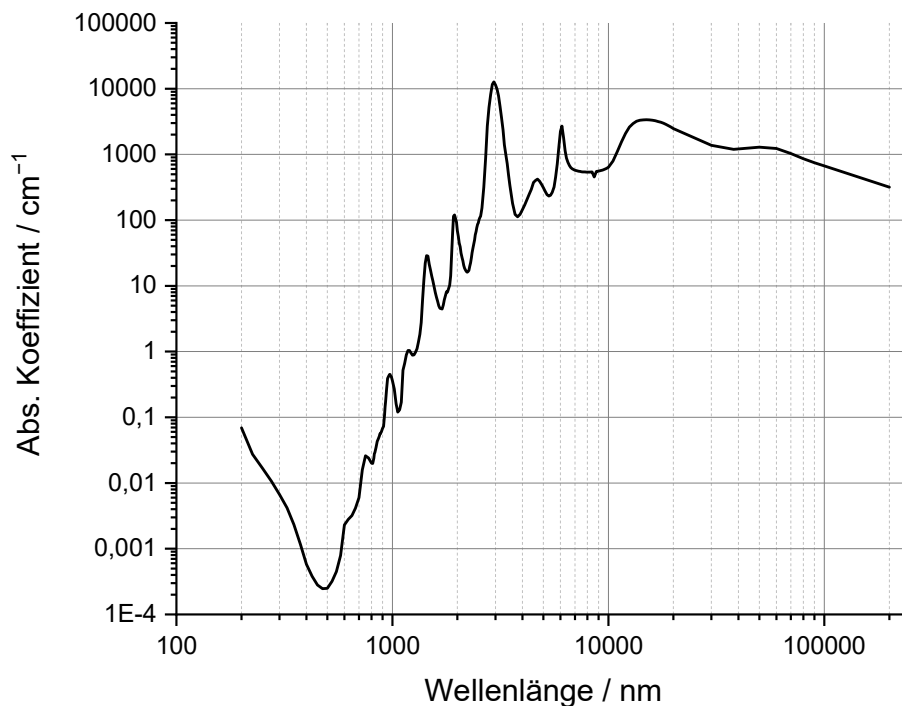


Abbildung 3.5: Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser im Bereich von 200 nm bis 200 μm . Daten aus [65].

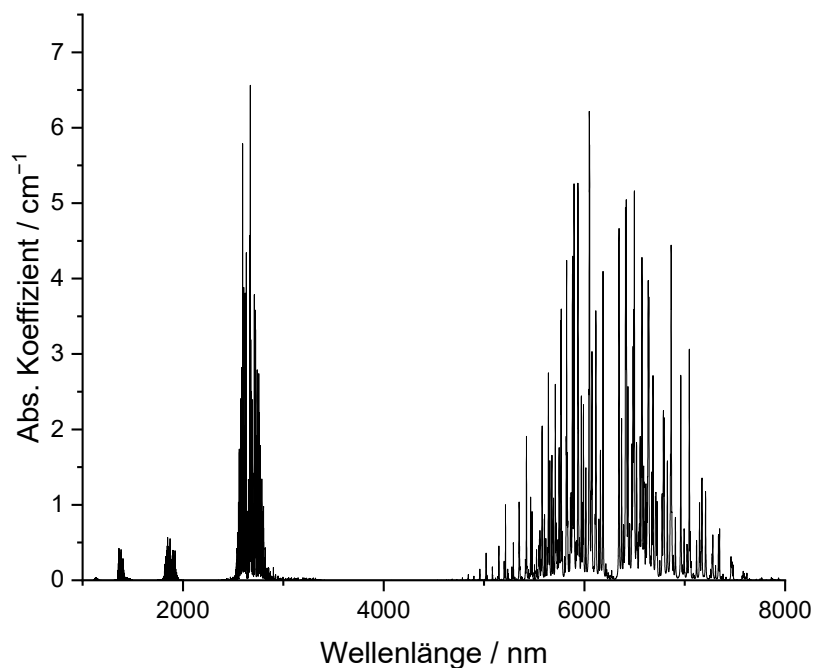


Abbildung 3.6: Mit HITRAN [66] simuliertes Absorptionsspektrum von gasförmigem Wasser in Bereich von 1000–8000 nm.

Auch ist ersichtlich, dass Wasser im flüssigen Zustand ein kontinuierliches Absorptionsspektrum aufweist und keine Rotationsstruktur wie im gasförmigen Zustand zu erkennen ist (Abbildung 3.6). Dies liegt zum einen an Stößen zwischen den einzelnen Molekülen im Was-

serensemble, die eine temporäre Änderung der Bindungslänge nach sich ziehen. Da die Übergänge zwischen den einzelnen Rotationsschwingungszuständen deutlich schneller ablaufen als jede räumliche Molekülbewegung, ergibt sich so eine Verbreiterung der einzelnen Absorptionslinien. Zum anderen wird die Verbreiterung der Absorptionsbanden bei Wasser durch die Wasserstoffbrückenbindung verstärkt. Durch die Wasserstoffbrückenbindung können die Wassermoleküle nicht mehr frei rotieren und es ergeben sich drei sogenannte Librationsmoden. Diese haben auch zur Folge, dass sich im Vergleich zur Gasphase die einzelnen Absorptionspeaks verschieben. So werden die Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ($\nu_3 = 3490 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1 = 3277 \text{ cm}^{-1}$, vgl. Tab. 3.2) [67]. Die Beugeschwingung hingegen wird zu einer höheren Wellenzahl verschoben ($\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$) [68]. Die Absorptionsstärke der Streckschwingung wird dabei im Allgemeinen durch ein erhöhtes Dipolmoment erhöht. In Tabelle 3.3 sind die verschiedenen Absorptionsbanden von flüssigem Wasser im infraroten Bereich aufgeführt. Dabei ist der Bereich zwischen 1,3 und 2 μm für absorptionsbasierte Untersuchungen von dünnen Wasserfilmen in zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen besitzen die hier aus Kombinationen von Oberschwingungen der Normalschwingungen resultierenden Absorptionsbanden genau die passende Absorptionsstärke um Wasserfilmdicken im Bereich 10–1000 μm mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Zum anderen ist in diesem Bereich ein reiches Angebot an Diodenlasern, optischen Fasern und Detektoren vorhanden, da dieser Bereich intensiv in der Telekommunikation genutzt wird.

Tabelle 3.3: Absorptionsbanden von flüssigem Wasser im IR-Bereich. Abkürzungen: Str.: Streckschwingung; Def.: Beuge-/Deformationsschwingung [67-69].

| Wellenlänge / μm | Wellenzahl / cm^{-1} | Schwingungsmode | |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------|
| 6,08 | 1645 | ν_2 , Def. | |
| 4,65 | 2150 | ν_2 + Libration | |
| 3,05 | 3277 | ν_1 , symm. Str. | |
| 2,87 | 3490 | ν_3 , asymm. Str. | |
| 1,9 | 5260 | $a\nu_1 + \nu_2 + b\nu_3$, | $a + b = 1$ |
| 1,47 | 6800 | $a\nu_1 + b\nu_3$, | $a + b = 2$ |
| 1,2 | 8330 | $a\nu_1 + \nu_2 + b\nu_3$, | $a + b = 2$ |

3.2 Diodenlaser

Ein Laser (light amplification by stimulated emission of radiation) ist ein Gerät, mit dem durch stimulierte Emission von einem laseraktiven Medium, Licht mit einem sehr scharfen Frequenzbereich, hoher Intensität und großer Kohärenz erzeugt werden kann. Dabei kön-

nen, je nach Medium, emittierte Wellenlängen vom UV bis hin zum fernen Infrarot erzeugt werden. Eine Übersicht der verschiedenen Lasertypen und eine detaillierte Beschreibung deren Funktionsweise ist in Ref. [70] gegeben. An dieser Stelle wird sich auf eine kurze Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Diodenlaser beschränkt.

Grundlegend werden für einen Laser drei Dinge benötigt:

1. Ein aktives Medium, das durch einen optischen Übergang Photonen aussenden kann
2. Eine Pumpquelle, mit der eine Besetzungsinversion im optischen Medium erzeugt werden kann
3. Ein Resonator, in dem sich das aktive Medium befindet und in dem sich Lasermoden ausbilden können

Das aktive Medium eines Diodenlasers ein stark dotierter p-n-Übergang eines Halbleiterkristalls. Je nach Halbleitermaterial können verschiedene emittierte Wellenlängen erzielt werden, wobei im infraroten Bereich von 1–3 μm typischerweise InGaAs (Indiumgalliumarsenid) verwendet wird. Abbildung 3.7 zeigt schematisch die Bandstruktur eines stark dotierten p-n-Übergangs zur Illustration der Funktionsweise eines Diodenlasers. Werden ein n- und ein p-dotierter Halbleiter zusammengebracht, gleichen sich die Fermi-Energien beider an und es entsteht ein Potentialgefälle zwischen diesen beiden Bereichen. Wird nun eine äußere Spannung in Durchlassrichtung angelegt (Pumpquelle), können die Elektronen (und Löcher) diese Potentialdifferenz überwinden und es bildet sich eine schmale Grenzschicht aus, in der Elektronen und Löcher unter Aussenden von Photonen rekombinieren. Die Wellenlänge der Photonen ist dabei abhängig von der Energiedifferenz der beiden beteiligten Energieniveaus, welche wiederum von dem Halbleitermaterial und der Dotierung abhängt. Da sich durch die starke Dotierung mehr Elektronen im Leitungsband als im Valenzband befinden, liegt eine Besetzungsinversion in der Grenzschicht vor.

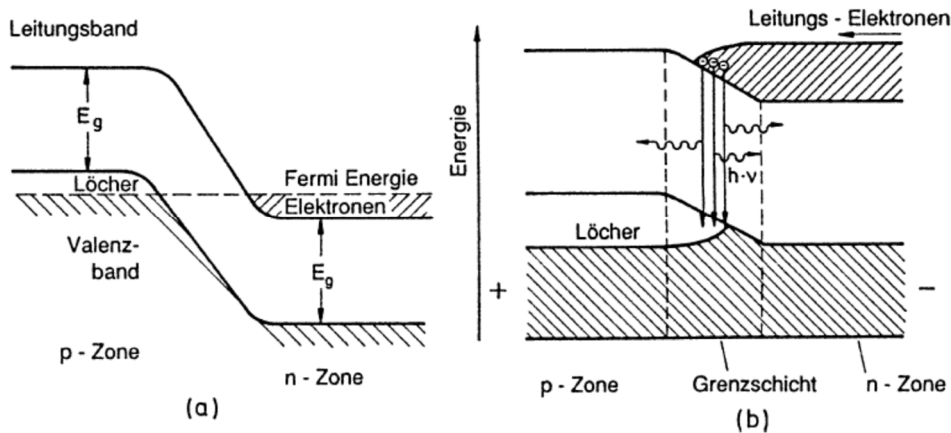


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines stark dotierten p-n-Übergangs (a) ohne äußere Spannung (b) mit in Durchlassrichtung angelegter äußerer Spannung [70].

Als Resonatorspiegel dienen in einem typischen Diodenlaser die polierten Endflächen des p-n-Halbleiterkristalls selbst. So werden die ausgesandten Photonen an den Endflächen des Kristalls reflektiert und induzieren so weitere Emission. Da die verwendeten Halbleiterkristalle in der Regel sehr klein sind (und damit auch die Resonatorlänge L), ist die Frequenz zwischen zwei benachbarten Moden des Resonators relativ groß ($\delta f = c/(2L)$). Somit liegen typischerweise nur wenige Moden im Verstärkungsprofil des Diodenlasers. Soll sich nur eine Mode in dem Diodenlaser ausbreiten (Einmodenbetrieb) werden sogenannte DFB-Diodenlaser (Distributed Feedback-Diodenlaser) benutzt. Bei diesen wird das aktive Medium mit periodisch wechselndem Brechungsindex strukturiert. Dadurch müssen die Moden in dem Resonator zusätzlich die Interferenzbedingung des so entstandenen Gitters erfüllen und es ergibt sich eine wellenlängenselektive Reflexion mit geringer Reflexionsbandbreite.

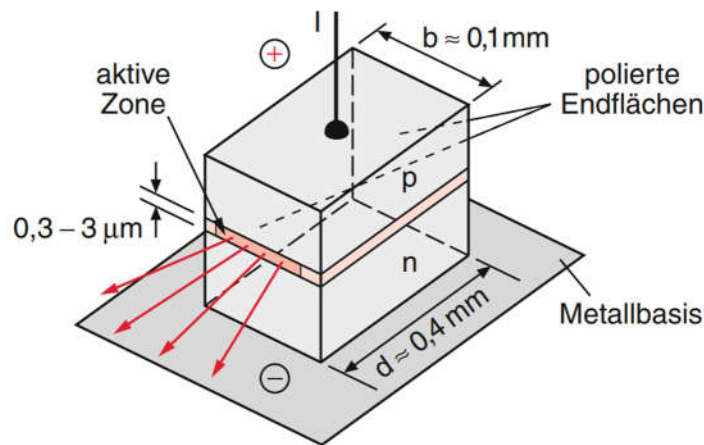


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Halbleiterlasers [63].

Da die Emissionswellenlänge von (DFB-)Diodenlasern von der Energiedifferenz zwischen den Laserniveaus abhängt, lässt sich die Emissionswellenlänge durch Ändern dieses Abstandes variieren. Dies geschieht typischerweise durch Variieren des Diodenstroms oder der Diodentemperatur. Abbildung 3.9 zeigt die Anhängigkeit der Emissionswellenlänge von verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten DFB-Diodenlasern von dem angelegten Diodenstrom und der Temperatur. Die Wellenlängen bei den jeweiligen Betriebsparametern wurden dabei mit einem Wavemeter (Highfinesse WS6-740) vermessen. Es ist ein typischer Abstimmbereich von wenigen Nanometern zu erkennen, in dessen Bereich die Diodenlaser sehr fein abgestimmt werden können. Dabei liegen typische Abstimmbereiche der hier verwendeten Diodenlaser bei 0,02 nm/mA und 0,1 nm/K.

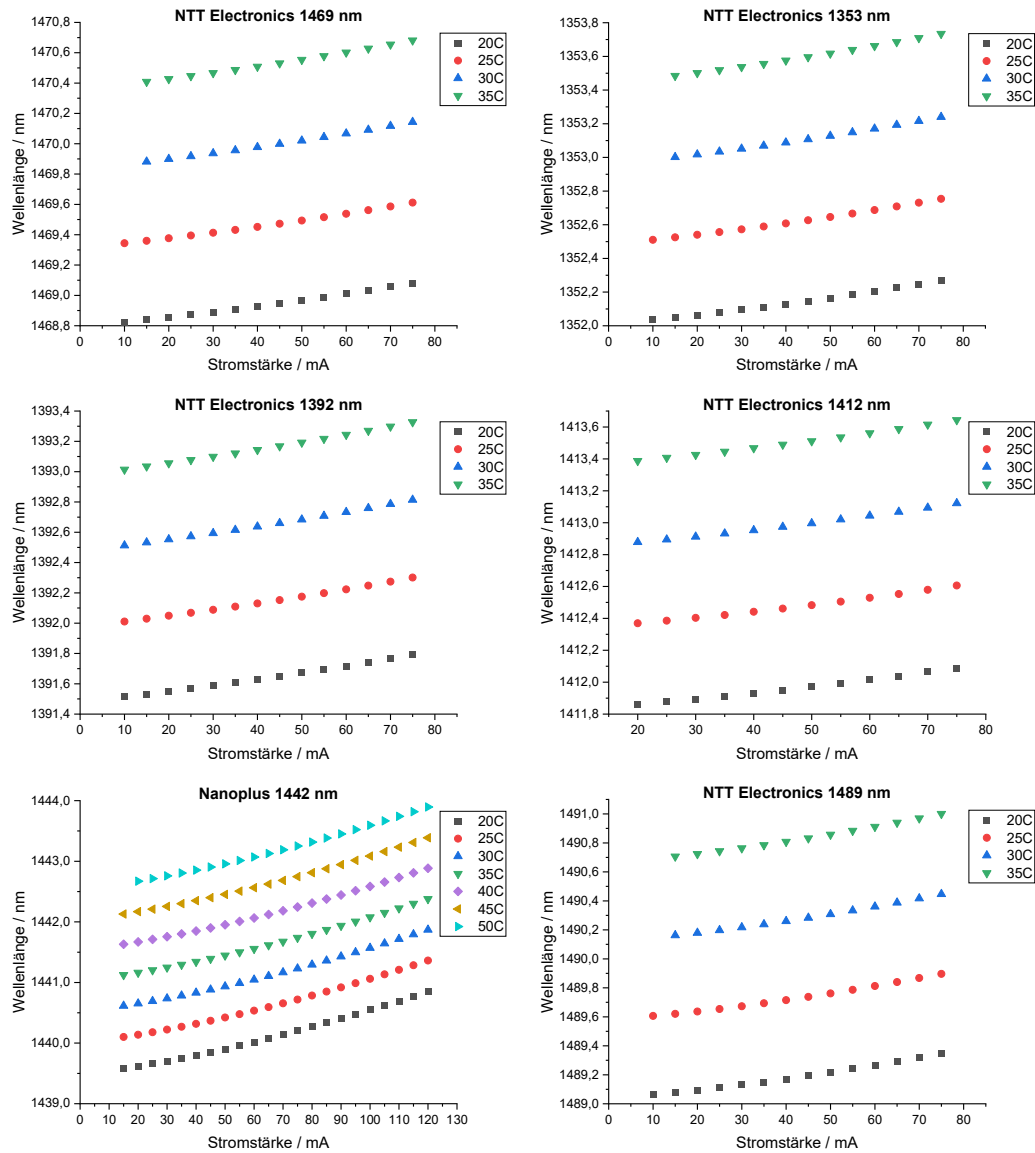


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Emissionswellenlänge verschiedener in dieser Arbeit verwendeter DFB-Diodenlaser (Hersteller: NTT Electronics und Nanoplus) von der angelegten Diodenstromstärke und Temperatur.

3.3 FTIR-Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Messung von Absorptionsspektren im infraroten Spektralbereich dargestellt. Dazu wird die Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) anhand des in dieser Arbeit genutzten FTIR-Spektrometers (Bruker Vertex 80) erläutert. Anschließend wird der allgemeine Messablauf, die zur Messung genutzte Dünnschichtküvette, sowie die Datennachbehandlung erklärt.

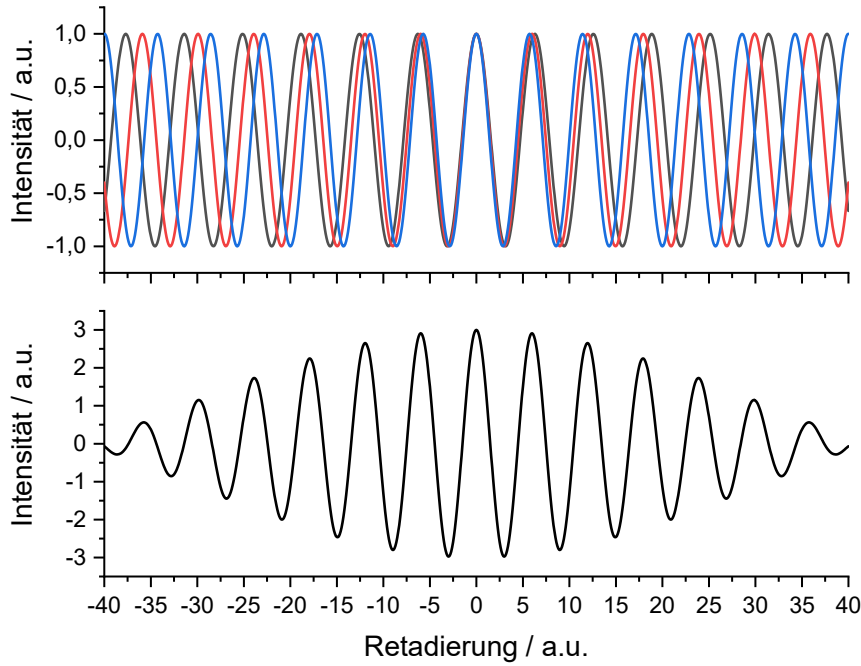


Abbildung 3.11: Exemplarische Darstellung eines polychromatischen Interferogramms resultierend aus drei verschiedenen Wellenlängen.

Bei der Spiegelposition $x = 0$ ist die Phasendifferenz der einzelnen Interferenzen gleich null und diese überlagern sich konstruktiv, was in einem ausgeprägten Maximum der Intensität resultiert. Mit zunehmendem Spiegelweg flacht die Intensität des Interferogramms immer weiter ab, da durch die ebenfalls steigende Phasendifferenz der einzelnen Anteile destruktive Interferenzen auftreten. Für die Intensität am Detektor in Abhängigkeit der Spiegelposition ergibt sich für eine kontinuierliche Lichtquelle:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\Delta x) d\nu \quad (3.15)$$

Dies entspricht einer geraden, reellen Fourier-Transformation (ohne Normierung). Somit lässt sich über eine entsprechende Fourier(rück)transformation die Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl ausdrücken und es ergibt sich das Spektrum aus dem Interferogramm. Abbildung 3.12 zeigt das Interferogramm und das Spektrum der Wolfram-Lichtquelle des in dieser Arbeit verwendeten FTIR-Spektrometers.

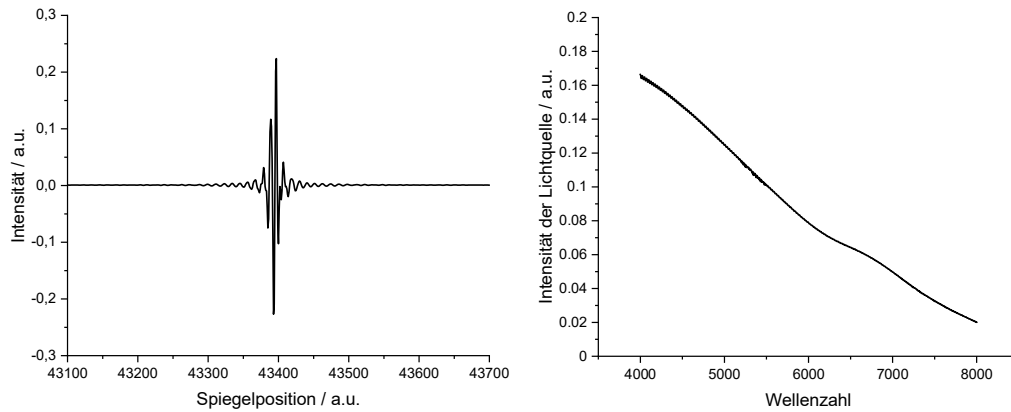


Abbildung 3.12: Interferogramm (links) und Spektrum (rechts) des verwendeten FTIR-Geräts Vertex 80 (Bruker).

Das Messen von Spektren mithilfe eines FTIR-Spektrometers hat gegenüber dispersiven Spektrometern einige Vorteile. So ist bei einem FTIR-Spektrometer kein schmaler Eintrittsspalt nötig, der bei einem dispersiven Spektrometer die Auflösung mitbestimmt. Dies ermöglicht eine deutlich höhere Lichtintensität für die Messungen und somit ein deutlich besseres Signal-zu-Rauschverhältnis.

Ein weiterer Vorteil ist, dass bei einem FTIR-Spektrometer ein großer Wellenlängenbereich nahezu simultan gemessen werden kann, da der Spiegel des Interferometers sehr schnell verfahren werden kann. Durch die kurze Messzeit ist es problemlos möglich, mehrere komplette Spektren kurz hintereinander aufzunehmen und durch eine Mittelung dieser das Signal-zu-Rauschverhältnis weiter zu erhöhen.

Der letzte große Vorteil von FTIR-Geräten ist ihre sehr genaue Wellenlängenauflösung. Durch einen HeNe-Laser mit genau bekannter Wellenlänge, der kontinuierlich durch das Interferometer vermessen wird, kann die Position des beweglichen Spiegels (sowie seine Geschwindigkeit) jederzeit sehr genau bestimmt werden.

3.3.2 Absorptionsmessung

Um die Absorption einer Probe zu messen, muss zuerst eine Referenzmessung, d.h. eine Messung ohne Probe, in dem Strahlengang des FTIR-Spektrometers durchgeführt werden. Danach wird eine Messung mit der entsprechenden Probe durchgeführt. Aus dem Verhältnis der jeweils gemessenen Intensitäten ergibt sich dann die Transmission der Probe, die bei bekannter Schichtdicke unter Beachtung des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu dem Absorptionskoeffizienten der Substanz führt.

Zum Messen der Absorption von wässrigen Proben (oder auch anderen Flüssigkeiten und Gasen), müssen diese in geeignete Küvetten gefüllt werden. Der Bereich der Küvetten, der sich in dem Strahlengang des FTIR-Spektrometers befindet, muss in dem zu vermes-

senden Wellenlängenbereich transparent sein. Im Nahinfraroten wird deshalb typischerweise Quarzglas (SiO_2) oder Calciumfluorid (CaF_2) als Fenstermaterial verwendet, die im Spektralbereich von 200–2100 nm eine konstante Transmission von ca. 90 % besitzen. Auch muss die Absorptionsweglänge in Abhängigkeit der Absorptionsstärke gewählt werden, um zu starke, oder zu schwache Absorption bei der Messung auszuschließen. Bei wässrigen Proben entspricht das Absorptionsweglängen im Bereich weniger 100 μm .

Abbildung 3.13 zeigt den schematischen Aufbau einer typischen Transmissionsküvette, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde. Dabei werden zwei parallele Quarzplatten, zwischen denen sich ein Abstandhalter aus typischerweise PTFE oder Blei befindet, über einen Metallrahmen zusammenschraubt. Dadurch ergibt sich ein Bereich bekannter Schichtdicke, in dem dann die flüssige Probe eingefüllt werden kann. In dieser Arbeit wird sowohl eine Küvette verwendet, bei der die Fenster (aus CaF_2) fest mit einem Abstandhalter (200 μm Dicke) aus Blei verbunden sind, als auch eine demontierbare Küvette, bei der durch verschiedene PTFE-Abstandhalter Schichtdicken zwischen 6 und 1000 μm eingestellt werden können, und für die Fenster aus Quarzglas sowie CaF_2 vorhanden sind.

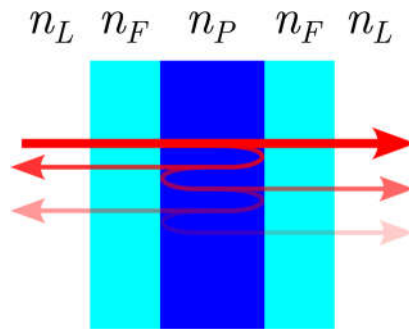


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung einer typischen Transmissionsküvette mit eingezeichneten partiellen Reflexionen an der Flüssigkeit–Glas–Grenzfläche.

Die Messung der Referenz erfolgt durch die leere Küvette, da der Einfluss der Quarzscheiben mitberücksichtigt werden muss. Dabei wird ein Problem direkt ersichtlich. Der Brechungsindex von Luft und Probe ist im Allgemeinen nicht derselbe. Dadurch ändert sich auch die Transmission an den inneren Grenzflächen der Küvettengläser. Die Transmission τ_{ij} an den Grenzflächen zweier Medien i und j kann über die Fresnel’schen Formeln beschrieben werden:

$$\tau_{ij} = \frac{4n_i n_j}{(n_i + n_j)^2} \quad (3.16)$$

Dabei sind n_i und n_j die jeweiligen Brechungsindizes der Medien i und j . Betrachtet man nun einen Lichtstrahl, der durch die Küvette läuft, so ergeben sich vier Grenzflächen. Diese sind zweimal ein Luft–Fenster–Übergang (τ_{LF}) und zweimal ein Fenster–Probe–

Übergang (τ_{FP}). Für die Intensitäten I_{L} und I_{P} für einen Durchgang durch eine leere (Luft) beziehungsweise gefüllte (Probe-)Küvette gilt:

$$I_{\text{L}} = I_0 \tau_{\text{LF}} \tau_{\text{FL}} \tau_{\text{LF}} \tau_{\text{FL}} = I_0 (\tau_{\text{LF}})^4 \quad (3.17)$$

$$I_{\text{P}} = I_0 \tau_{\text{LF}} \tau_{\text{FP}} \tau_{\text{PF}} \tau_{\text{FL}} = I_0 (\tau_{\text{LF}})^2 (\tau_{\text{FP}})^2 \quad (3.18)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes und die Indizes stehen für Luft (L), Fenster (F) und Probe (P). Die Transmission zwischen leerer und gefüllter Küvette unterscheidet sich also um den Faktor

$$\alpha_{\text{corr}} = \frac{\tau_{\text{FP}}^2}{\tau_{\text{LF}}^2} \quad (3.19)$$

Dieser Korrekturfaktor α_{corr} muss bei den Transmissionsmessungen in dem FTIR-Spektrometer berücksichtigt werden. Die zur Bestimmung des Korrekturfaktors benötigten Daten für die Brechungsindizes verschiedener Medien stammen aus den Literaturquellen [72-76].

Ein weiterer zu korrigierender Effekt ergibt sich aus der geringen Weglänge der Messküvette. Durch Mehrfachreflektionen an den Grenzflächen zwischen den beiden Küvettenfenstern treten Interferenzen auf (Etalon-Effekt). Dabei ist die Amplitude und Frequenz der Interferenzmuster abhängig von dem Abstand der beiden Fenster (Schichtdicke) und der Brechungsindexdifferenz von Probe und Fenster. Die Amplitude wächst mit geringeren Schichtdicken und großen Brechungsindexunterschieden an. Dies ermöglicht die Weglänge bei bekanntem Brechungsindex n aus der Anzahl der Interferenzmaxima m pro Wellenzahlintervall $\nu_1 - \nu_2$ sehr genau zu bestimmen:

$$\delta = \frac{1}{2n} \frac{m}{(\nu_1 - \nu_2)} \quad (3.20)$$

Bei den Messungen zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ist diese Signalmodulation allerdings störend und muss im Nachhinein entfernt werden. Dazu wird die diskrete Wavelet-Transformation genutzt, welche ein effektives Mittel zur Glättung und Rauschunterdrückung darstellt [77-79]. Bei der Glättung durch eine Wavelet-Transformation wird das ursprüngliche Signal durch eine Filterbank in mehrere Sub-Frequenzbänder zerlegt. Die Zerlegung erfolgt dabei in eine grobe Darstellung des Signals (analog Tiefpass) und eine genaue, detaillierte Darstellung (analog Hochpass) des Signals, indem das Signal durch eine Familie von Wavelets $\psi_{s,u}(x)$ dargestellt wird. Dazu werden verschiedene Wavelets $\psi_{s,u}(x)$ genutzt, die sich aus einem Mutterwavelet $\psi(x)$ ergeben, welches durch Skalierung s und Verschiebung u verändert wird:

$$\psi_{s,u}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi\left(\frac{x-s}{u}\right)$$

Bei der diskreten Wavelet-Transformation wird nur eine diskrete Teilmenge an Wavelets $\psi_{s,u}(x)$ zur Rekonstruktion des Signals verwendet, die sich aus Skalierungsfaktoren s und u ergeben, die in Zweierpotenz-Schritten durchgegangen werden. Dabei wird in der ersten Stufe der Filterbank der Anteil der höchsten Frequenz (kleinste Skalierung) untersucht und mit jeder weiteren Stufe eine, um den Faktor zwei, niedrigere Frequenz. Dies geschieht rekursiv für die jeweiligen vorangegangenen Tiefpass-Anteile, sodass immer niederfrequenter werdende Anteile gefiltert werden. Abbildung 3.14 veranschaulicht diesen Vorgang.

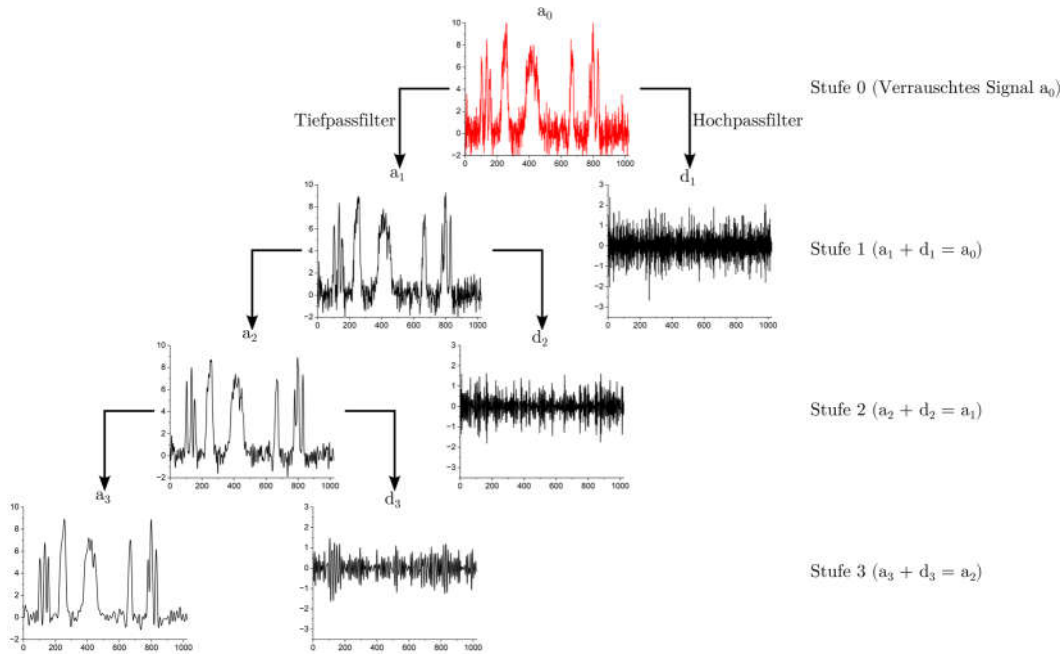


Abbildung 3.14: Prinzip der Wavelet-Zerlegung.

Daraus ergeben sich entsprechende Approximations- und Detailkoeffizientensätze (a_n und d_n) für jede Stufe n , die der Wavelet-Zerlegung des jeweiligen Signals entsprechen. Diese einzelnen Koeffizienten, die zu (hochfrequenten) Störfrequenzen gehören, können dann über einen geeigneten Grenzwert eliminiert werden. Dabei werden entsprechende Koeffizienten, deren Betrag kleiner als der gewählte Grenzwert ist, gleich Null gesetzt. Durch anschließende Rücktransformation ergibt sich dann das geglättete Signal. Dabei hat sowohl die Wahl des Wavelets, als auch die Art der Grenzwertbildung in Kombination mit der Anzahl der Stufen in die das Signal zerlegt wird eine Auswirkung auf das Ergebnis. Bei der Wahl des Wavelets ist darauf zu achten, dass dieses das Ausgangssignal gut beschreibt. Bei dem Grenzwert ist darauf zu achten, dass nur Anteile herausgefiltert werden, die nicht aus dem eigentlichen Signal herrühren. Wird das Signal zu weit zerlegt und gefiltert wirkt sich das negativ auf die Genauigkeit der Glättung aus, da der Hochpassfilter bei zu hohen Zerlegungsstufen auch die tieffrequenten Anteile des Signals passieren lässt. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich der Etalon-Effekt prinzipiell auch über eine Fourier-Filterung

entfernen lässt. Der Nachteil der Fourier-Filterung, dass diese das gesamte Signal auf einmal transformiert und so keine Zeitinformation erhalten bleibt spielt hier keine Rolle, da sich der Etalon-Effekt zeitlich nicht ändert. Dennoch bieten die Glättung mittel Waveletzerlegung den Vorteil, dass durch die mehrstufige Filterbank gleichzeitig mehrere, komplexe Frequenzanteile gefiltert werden können.

4 Messungen von Absorptionsspektren

Um verschiedene Probenparameter durch NIR-Absorptionsspektroskopie zu bestimmen ist eine genaue Kenntnis der Absorptionsspektren der Proben und deren Variation bezüglich der zu untersuchenden Parameter nötig. Aus den Spektren können anschließend Wellenlängen bestimmt werden, bei denen sowohl der Absorptionskoeffizient als auch dessen Änderung groß genug ist, um eine zufriedenstellende Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Im Falle von flüssigen, wässrigen Filmen im Dickenbereich von 100–1000 μm bietet der Spektralbereich von 1,4 μm eine geeignete Absorptionscharakteristik. Für dünnere Filme kann der Spektralbereich von 1,9 μm verwendet werden.

In dieser Arbeit werden sowohl reines Wasser als auch verschiedene Wasser–Harnstoff-Gemische untersucht. In den folgenden Abschnitten wird zuerst die experimentelle Bestimmung der verschiedenen Absorptionsspektren mittels eines FTIR-Spektrometers diskutiert. Anschließend wird die Auswahl geeigneter Messwellenlängen auf Basis der gemessenen Spektren beschrieben.

4.1 Experimenteller Aufbau und Ablauf

Sämtliche in dieser Arbeit vermessenen Spektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer Vertex 80 der Firma Bruker aufgenommen (vgl. Kapitel 3.2). Die spektrale Auflösung betrug 2 cm^{-1} und es wurde der spektrale Bereich von 4000–8000 cm^{-1} betrachtet. Dabei wurden jeweils 64 Scans über den Verfahrbereich des beweglichen Spiegels durchgeführt und die resultierenden 64 Spektren anschließend gemittelt. Als Lichtquelle wurde die in dem Spektrometer zur Verfügung stehende Wolfram-Halogen-Lampe genutzt. Der Strahlteiler besteht aus Kaliumbromid (KBr, durchlässiger Spektralbereich: 10000–380 cm^{-1}) und der Detektorchip aus deuteriertem L-Alanin dotiertem Triglycinsulfat (DLaTGS, sensitiver Spektralbereich: 12000–250 cm^{-1}). Die Spiegelgeschwindigkeit betrug 10 kHz.

Die für die Messungen verwendete Küvette stammt von der Firma Specac (GS20502). Abbildung 4.1 zeigt eine Explosionszeichnung dieser Küvette.

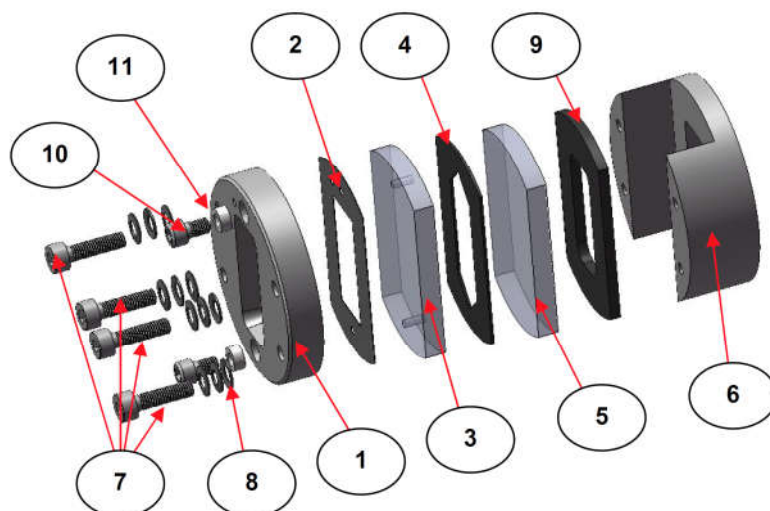


Abbildung 4.1: Explosionszeichnung der verwendeten Dünnschichtküvette (Specac) [80].

Zwei Calciumfluorid (CaF_2) Scheiben (3; 5) werden durch einen Blei-Spacer (4) getrennt, wobei die Fenster fest mit dem Spacer verbunden sind. Zur besseren Handhabung ist das Fensterpaar in zwei Halter aus Edelstahl (1; 6) eingefasst. Zur Befüllung der Küvette haben sowohl der obere Edelstahlhalter (1), die obere Scheibe (3) als auch die Teflon-dichtung (2) zwei kleine Öffnungen, die es erlauben die Küvette mit einer Spritze zu befüllen. Die Bauweise der Küvette erlaubt es Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen, ohne dass die Küvette undicht wird. Um die Temperatur der Probe zu messen, befindet sich eine weitere kleine Bohrung in dem oberen Edelstahlhalter, durch die ein Thermoelement bis zu der Vorderseite des CaF_2 -Fensters geführt werden kann. Die genaue Schichtdicke der Küvette wurde durch die Interferenzmuster mehrerer Leermessungen in dem FTIR-Spektrometer bestimmt und beträgt $207 \mu\text{m}$. In dem Spektrometer befestigt wird die Küvette über einen Küvettenhalter (siehe Abbildung 4.2). Dieser hat zwei Swagelok-Anschlüsse, über die geheiztes Wasser durch den Küvettenhalter gepumpt werden kann, um so die Probe in der Küvette zu heizen.

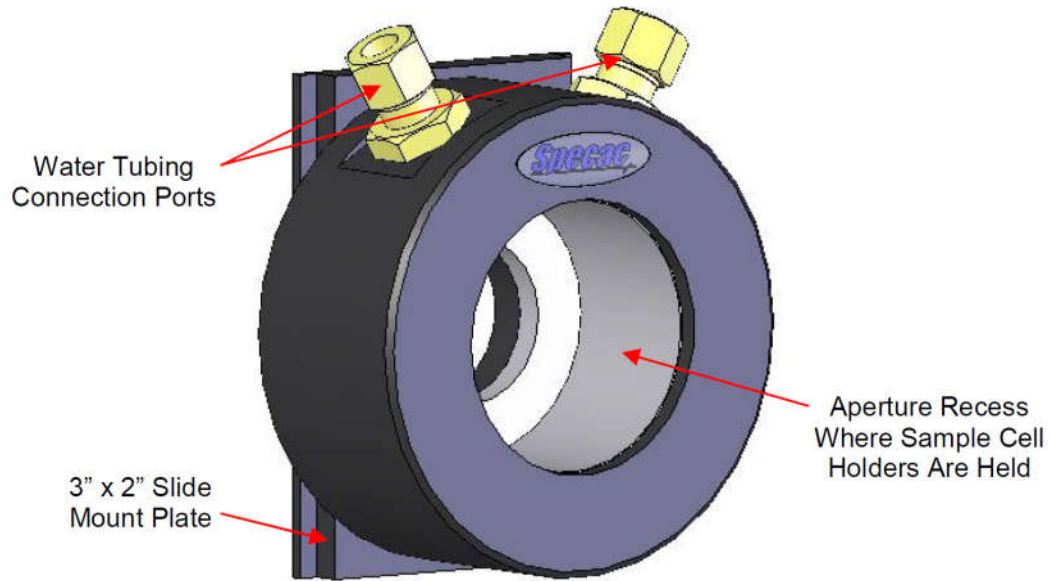


Abbildung 4.2: Wassergeheizter Küvettenhalter (Specac) [81].

4.1.1 Messablauf

Die Messung der verschiedenen Absorptionsspektren folgt immer demselben Schema. Zuerst wird die Küvette in dem Spektrometer platziert und ein Referenzspektrum ohne Probe aufgenommen. Anschließend wird die Küvette wie oben beschrieben mit der Probe befüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich während der Befüllung keine Luft einschließt in der Küvette bilden, da diese die Messung signifikant verfälschen würden. Nun wird ein Thermoelement (Peaktech 5135) in die dafür vorgesehene Öffnung eingeführt und kontinuierlich die Temperatur an den Küvettenfenstern gemessen. Die Temperatur des Heizmantels wird durch den Wasserdurchfluss aus einem Thermostaten eingestellt. Wenn die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur der Messtemperatur entspricht, wird 15 Minuten gewartet, damit sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Anschließend wird die Transmission der Probe gemessen. Abschließend muss die Küvette gereinigt werden, bevor eine neue Probe vermessen werden kann. Zum Reinigen wird die Küvette erst mit ausreichend Ethanol (absolut, >99,8 %) ausgespült und anschließend mit Stickstoff durchströmt, um die Küvette von den letzten Ethanol Rückständen zu befreien. Vor jeder Messung wird das Referenzspektrum auf Absorptionen untersucht, die aus Rückständen bei einer unzureichenden Reinigung herrühren, um die Reinheit der Küvette zu gewährleisten.

4.1.2 Interferenzkorrekturen

Durch die geringe Schichtdicke bei den FTIR-Messungen entstehen in dem gemessenen Absorptionsspektrum Interferenzmuster. Diese Intensitätsmodulation muss nach den Messungen aus dem Absorptionsspektrum korrigiert werden. Dies wurde durch Wavelet-Trans-

formation (vgl. Kapitel 3.3.2) realisiert, welche eine nützliche Methode zur Korrektur unerwünschter Frequenzbeiträgen ist [77, 78]. Dabei wurde die Wavelet-Toolbox für MATLAB [82] genutzt.

Im Folgenden werden die genutzten Parameter zur Glättung der gemessenen Absorptionsspektren anhand des reinen Wasserspektrums bei Raumtemperatur dargestellt. Abbildung 4.3 zeigt den Absorptionskoeffizienten (vgl. Kapitel 3.1.2) von reinem Wasser bei Raumtemperatur ohne eine Korrektur der Interferenzmuster. Es ist zu erkennen, dass die Interferenzen eine sinusförmige Modulation des Signals zur Folge haben.

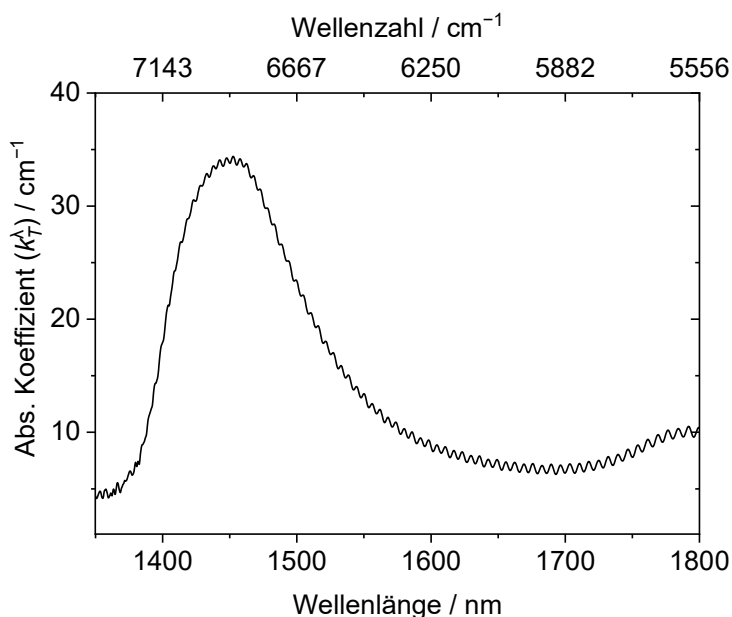


Abbildung 4.3: Absorptionskoeffizient von reinem Wasser bei Raumtemperatur im Bereich 1350–1800 nm mit Interferenzmodulation.

Ein Wavelet, das diesen Kurvenverlauf gut beschreibt, ist das diskrete Meyer-Wavelet (dmey), das in dieser Arbeit für die Wavelet-Transformation ausgewählt wurde. Die Wellenfunktion $\psi(x)$ des diskreten Meyer-Wavelets ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Für die Tiefe der Zerlegung des Absorptionsspektrums wurden fünf Stufen gewählt, um die periodische Modulation des Signals durch den Etalon-Effekt zu entfernen, ohne dabei das Signal zu weit zu zerlegen.

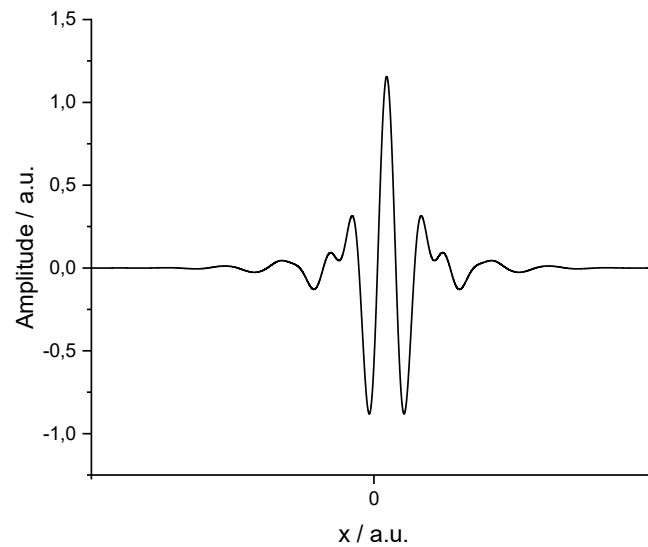


Abbildung 4.4: Darstellung der Wellenfunktion des diskreten Meyer-Wavelets.

Abbildung 4.5 zeigt eine Wavelet-Zerlegung des reinen Wasserspektrums mit der Überlagerung der Dünnschichtinterferenzen. Dabei sind d_5-d_1 die verschiedenen Level mit hochfrequenten Anteilen, wobei Level d_1 die höchsten Frequenzanteile aufweist und in Level d_3 die sinusförmige Interferenzmodulation erfasst wird. Der Anteil des Rohsignals ohne diese hochfrequenten Anteile wird in der Komponente a_5 dargestellt.

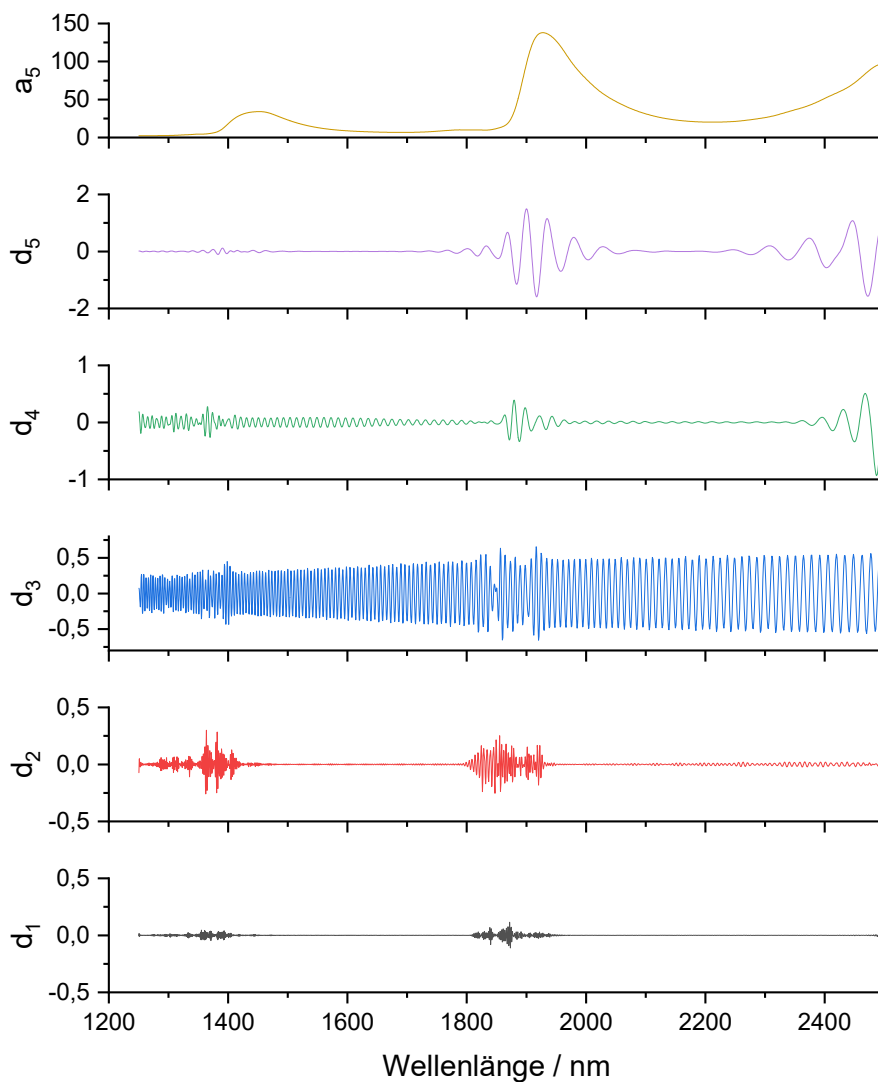


Abbildung 4.5: Darstellung der Detailkoeffizienten d_5-d_1 und des Approximationskoeffizienten a_5 der diskreten Wavelet-Zerlegung des reinen Wasserspektrums.

Die hochfrequenten Anteile (d_5-d_1) werden mit Hilfe sogenannter „Grenzwertbildung“ entfernt. Dabei werden alle Wavelet-Koeffizienten die kleiner als ein vorgegebener Grenzwert sind auf null gesetzt (harter Grenzwert). Der Grenzwert wird dabei so vorgegeben, dass die Anteile vollständig entfernt werden. Abbildung 4.6 zeigt einen Vergleich eines Bereiches des reinen Wasserspektrums vor und nach dem Glätten mithilfe der Wavelet-Transformation.

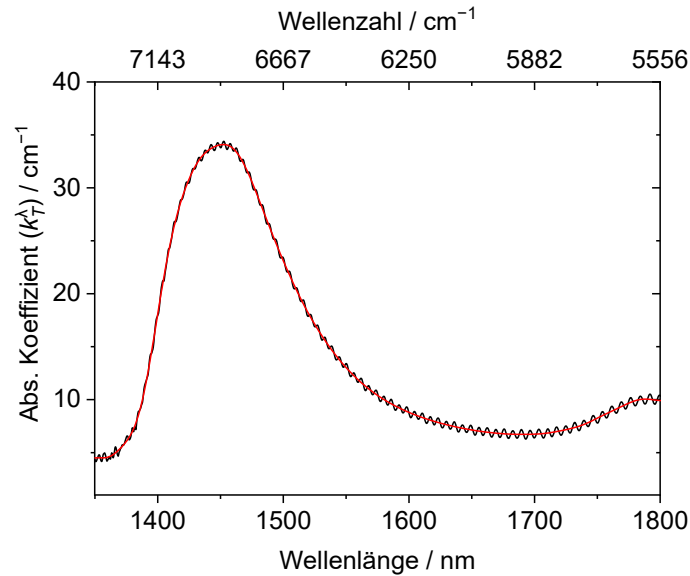


Abbildung 4.6: Vergleich zwischen dem Absorptionskoeffizienten von Wasser vor (schwarz) und nach (rot) Glätten durch Wavelet-Transformation.

4.1.3 Variationsanalyse der Absorptionsspektren durch Hauptkomponentenanalyse

Zur Analyse der Abhängigkeit der gemessenen Spektren von veränderlichen Parametern, wie Temperatur oder Konzentration gelöster Spezies, wird in dieser Arbeit die Hauptkomponentenanalyse (englisch: principal component analysis, PCA) verwendet. Die PCA ist eine Methode der multivariaten Statistik zum Vereinfachen hochdimensionaler Datensätze bei gleichzeitigem Erhalt der Informationen [83] und ist auch zur Untersuchung von spektralen Signaturen eine hilfreiche Methode [84-87]. Die PCA wird in dieser Arbeit mithilfe des Programms Origin Pro [88] durchgeführt, das über die Funktion „Principal Component Analysis for Spectroscopy“ das Durchführen einer Hauptkomponentenanalyse für spektroskopische Daten erlaubt.

Die Idee der PCA ist es, einen großen, hochdimensionalen Datensatz auf wenige, orthogonale und somit unkorrelierte Dimensionen (sogenannte Hauptkomponenten) zu reduzieren. Dazu wird aus den Eigenvektoren der Kovarianzmatrix des Datensatzes ein neues Koordinatensystem gebildet (Hauptachsentransformation). Dabei befindet sich der Ursprung des neuen Koordinatensystems im Zentrum der Datenpunkte. Die erste Hauptkomponente zeigt in Richtung der größten Varianz des Datensatzes, die zweite Hauptkomponente zeigt in Richtung der zweitgrößten Varianz und so weiter. Da die größte Varianz üblicherweise mit den ersten Hauptkomponenten beschrieben wird, kann durch Weglassen höherer Hauptkomponenten die Dimension effektiv reduziert werden, bei gleichzeitigem Erhalt der meisten Information des Datensatzes. Angewendet auf einen Datensatz verschiedener Spek-

tren wird das Koordinatensystem der Wellenlängen auf ein neues Koordinatensystem aus Hauptkomponenten transformiert. Der Wert, der beschreibt wie viel dabei jede alte Koordinate (in diesem Fall die Wellenlänge) zu der neuen Koordinate (Hauptkomponente) beiträgt, wird Loading genannt. Dieser Wert gibt Aufschluss darüber, wie groß die Varianz über die einzelnen Spektren bei jeder Wellenlänge ist und ermöglicht es, interessante spektrale Bereiche zu identifizieren und diese einer entsprechenden Wellenlänge zuzuordnen.

4.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die verschiedenen in dieser Arbeit vermessenen Absorptionsspektren diskutiert. Dabei wird zuerst die Temperaturvariation des reines Wasserspektrums präsentiert. Anschließend werden die Spektren von in reinem Wasser gelösten Harnstoff und N,N'-Dimethylharnstoff (DMU) in verschiedenen Konzentrationen und Kombinationen dargestellt. Harnstoff (U, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99 %) und Dimethylharnstoff (DMU, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, 98 %) wurden von Merck bzw. Alfa Aesar, als kristalline Feststoffe bezogen. Beide Harnstoffe sind bei Raumtemperatur gut in Wasser löslich, die Wasserlöslichkeit von Harnstoff beträgt 1200 g/l [89], die Wasserlöslichkeit von Dimethylharnstoff beträgt 765 g/l [90]. Die verschiedenen untersuchten wässrigen Harnstoff- und Dimethylharnstoff-Lösungen wurden bzgl. des Massenanteils eingewogen.

4.2.1 Absorptionsspektren von reinem Wasser

Die Messung des Absorptionsspektrum von Wasser unter verschiedenen Bedingungen (Aggregatzustand, Temperatur, gelöster Stoffe) ist ein stark untersuchtes Feld in der Spektroskopie. Diese Untersuchungen decken dabei einen weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ab. So berichteten Irvine und Pollack den Absorptionskoeffizienten von Wasser im Bereich 0,2–10 μm [91]. Hale und Query erweiterten diesen Bereich bis 200 μm [65] und aus den Daten von Segelstein lässt sich der Absorptionskoeffizient von Wasser im Bereich von 10 nm bis 1 m ableiten [92]. Eine detaillierte Analyse des NIR-Bereichs lieferten Kou et al., indem der Bereich 667–2500 nm mit einer spektralen Auflösung von 20 cm^{-1} untersucht wurde [72]. Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Wasser im NIR-Bereich wurde ebenfalls untersucht [39, 86, 93].

In dieser Arbeit wurde der Absorptionskoeffizient von demineralisiertem Wasser zwischen 298 und 333 K in 5 K Schritten gemessen. Die nach Gleichung (3.19) benötigten Brechungsindizes im NIR sind die für Luft (1,00; [94]), CaF_2 (1,425; [95]) und Wasser (1,32; [73, 96]). Dabei sind sowohl die Änderung des Brechungsindex von Wasser mit der Temperatur ($< 0,4$ %; [97]), als auch mit der Wellenlänge (< 1 %; [65, 96]) in dem untersuchten

Bereich vernachlässigbar klein, so dass ein konstanter Wert angenommen wird. Damit ergibt sich ein Korrekturfaktor von $\alpha_{\text{corr}} = 1,061$.

Abbildung 4.7 zeigt den auf Basis der in dem FTIR gemessenen Transmissionen bestimmten Absorptionskoeffizient als Funktion der Temperatur (farbige Linien). Auf der rechten y -Achse sind die Loadings der ersten Hauptkomponente aufgetragen (schwarze Linie). Es sind die zwei dominanten Absorptionsbanden zu erkennen, im Bereich von 1450 und 1930 nm. Zusätzlich können hier vier, mit der Temperatur nahezu unveränderlich Punkte identifiziert werden bei 1444, 1703, 1933 und 2175 nm. Ebenfalls ersichtlich ist eine spektrale Blauverschiebung der beiden Absorptionspeaks mit steigender Temperatur mit einer gleichzeitigen leichten Erhöhung des Absorptionskoeffizienten. Dabei beträgt die Blauverschiebung des 1450 nm Peaks $\sim 5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ und die des 1930 nm Peaks beträgt $\sim 1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Diese Ergebnisse decken sich dabei gut mit älteren Temperaturmessungen des Absorptionskoeffizienten von Wasser im Spektralbereich 1250–1818 nm ($< 2 \%$ Abweichung), die zuvor von Pan et al. am EMPI (Institut für Energie- und Material-Prozesse, Universität Duisburg-Essen) durchgeführt wurden [56].

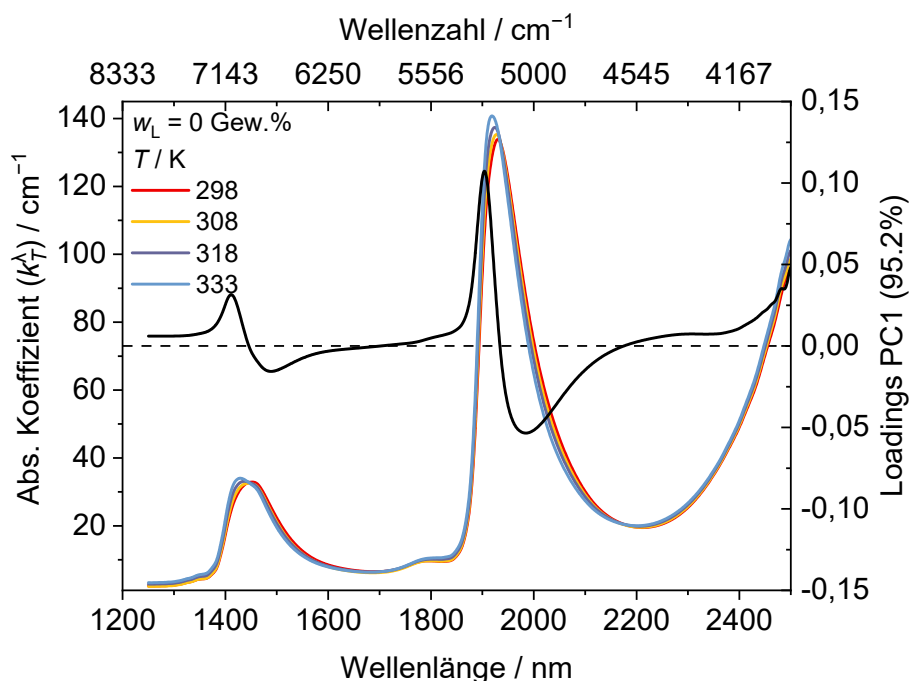


Abbildung 4.7: Wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient von reinem Wasser bei ausgewählten Temperaturen von 298 bis 333 K. Zur besseren Übersicht ist nur jedes zweite gemessene Spektrum dargestellt. Die schwarze Linie zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente, die 95,2 % der spektralen Variation beschreibt.

4.2.2 Absorptionsspektren von wässrigen Harnstofflösungen

Die spektralen Absorptionsbanden von kristallinem Harnstoff und wässrigen Harnstofflösungen im NIR sind häufiger untersucht worden. Grdadolnik und Marechal untersuchten

die spektralen Features von kristallinem und in Wasser gelösten Harnstoff im Bereich von 2,5 bis 20 μm [98]. Spektren von kristallinem Harnstoff im NIR-Bereich von 800 bis 2100 nm wurden von Bala und Ghosh untersucht [99]. Den Einfluss von Harnstoffkonzentration (0–40 Gew.%) und Temperatur (298–338 K) auf wässrige Harnstofflösungen untersuchten Pan et al. im Bereich 1250–1818 nm [58] und Mafy et al. bei 1667–2500 nm [100].

In dieser Arbeit wurde der Absorptionskoeffizient von wässrigen Harnstofflösungen im Bereich 1250–2500 nm hinsichtlich Konzentration (0–40 Gew.%, 10 Gew.% Schritte) und Temperatur (298–333 K, 5 K Schritte) untersucht.

Die Variation des Brechungsindex von wässrigen Harnstofflösungen mit der Temperatur ist in dem untersuchten Temperaturbereich für jede Konzentration kleiner als 0,8 % [101] und kann vernachlässigt werden. Die Variation des Brechungsindex mit der Harnstoffkonzentration über den Bereich von 0–40 Gew.% beträgt ca. 4,5 % [75, 76, 101]. Deshalb wird hier für jede Konzentration ein eigener Korrekturfaktor verwendet (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Korrekturfaktoren für wässrige Harnstofflösungen bei verschiedenen Konzentrationen

| w / Gew.% | Korrekturfaktor α_{corr} |
|-------------|--|
| 10 | 1,0627 |
| 20 | 1,0633 |
| 30 | 1,0638 |
| 40 | 1,0641 |

Einfluss der Harnstoffkonzentration auf NIR-Absorptionsspektren

Abbildung 4.8 zeigt die NIR-Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser und wässrigen Harnstofflösungen als Funktion der Harnstoffkonzentration von 10 bis 40 Gew.% (farbige Linien) bei festen Temperaturen von 298 und 313 K. Die schwarze Linie (rechte y -Achse) zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente.

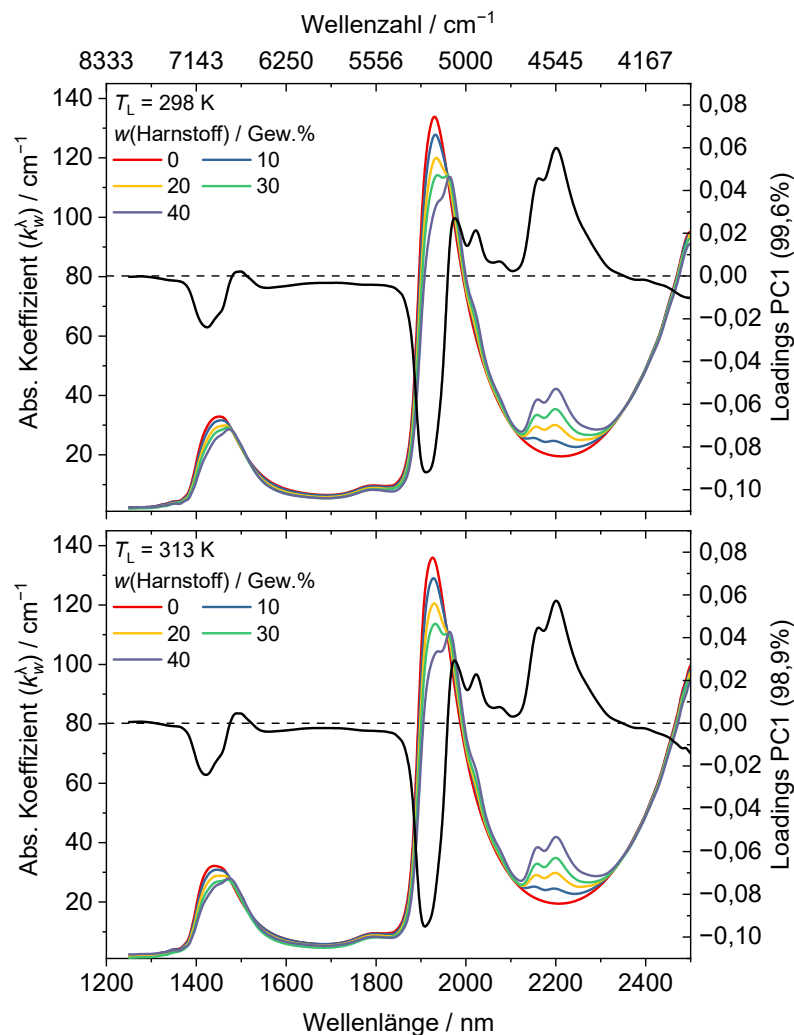


Abbildung 4.8: Wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient von wässrigen Harnstofflösungen bei Konzentrationen von 0 bis 40 Gew.%. Die schwarze Linie zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente, die 99,6 % (298 K) bzw. 98,9 % (313 K) der spektralen Variation beschreibt.

Wenn Harnstoff in Wasser gelöst wird, hat dies verschiedene Effekte auf das Absorptionsspektrum des Wassers. Dazu zählen (1) eine Veränderung der volumetrischen Dichte des Wassers, (2) Wechselwirkungen von Wasser- und Harnstoffmolekülen die einen Einfluss auf das Absorptionsspektrum haben und (3) zusätzliche Absorptionsbeiträge der Molekülgruppen des Harnstoffes [98, 102-105]. Die Struktur eines Harnstoffmoleküls ist in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt. Die Hauptschwingungsbänder und wichtige Kombinationsschwingungen von Harnstoff sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

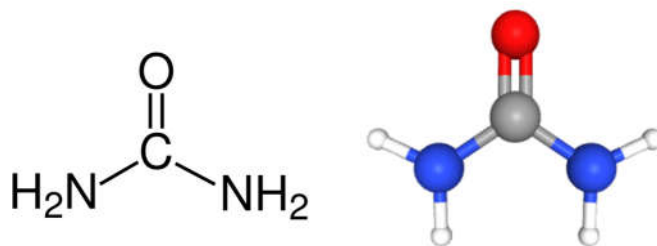


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Struktur eines Harnstoffmoleküls [106].

Tabelle 4.2: Absorptionsbanden von Harnstoff im IR-Bereich. Abkürzungen: Str.: Streck-schwingung; Def.: Beuge-/Deformationsschwingung [102]

| Wellenlänge / nm | Wellenzahl / cm^{-1} | Schwingungsmode |
|------------------|-------------------------------|--|
| 8696 | 1150 | NH ₂ Def. („wagging“) |
| 6817 | 1467 | C–N Str. + NH ₂ Def. („amide III“) |
| 6135 | 1660 | NH ₂ Def. + C–N Str. („amide II“) |
| 6211 | 1610 | C=O Str. („amide I“) |
| 3030 | 3300 | ν_1 , NH sym. Str. |
| 2941 | 3400 | ν_3 , NH asym. Str. |
| 2220 | 4505 | NH asym. Str. + NH ₂ rocking |
| 2180 | 4687 | 2 X Amide I + Amide III |
| 2080 | 4808 | NH asym. Str. + Amide III |
| 2040 | 4902 | NH sym. Str. + Amide II |
| 1990 | 5025 | NH asym. Str. + Amide II |
| 1500 | 6666 | NH asym. Str. + NH sym. Str. |
| 1485 | 6736 | 1. Oberton NH sym. Str. |
| 1470 | 6803 | 1. Oberton NH asym. Str. |

Dabei hat die NH-Gruppe den stärksten Einfluss auf das Absorptionsspektrum von Wasser. In den Bereichen der beiden Wasserabsorptionsbanden bei 1450 und 1933 nm sind drei Effekte durch den Harnstoff zu beobachten: Zum einen nimmt die starke Wasserabsorption durch den eingebrachten Harnstoff in diesen beiden Bereichen mit steigender Harnstoffkonzentration ab und die Absorptionsmaxima werden in beiden Bereichen rot verschoben. Dabei beträgt die Rotverschiebung in beiden Bereichen ca. $2,3 \text{ cm}^{-1}/\text{Gew.}\%$. Zusätzlich wird die Form der beiden Absorptionsbanden durch die zusätzlichen NH-Schwingungsanteile verändert. Zum anderen entstehen in dem Bereich um 2200 nm durch

den eingebrachten Harnstoff zwei dominante Absorptionsmaxima, resultierend aus der zusätzlichen starken Absorption der NH-Gruppe in diesem Bereich, welche mit steigender Harnstoffkonzentration deutlich ansteigen. Ferner lassen sich in den Bereichen starker Absorption vier nahezu konstante Punkte identifizieren, bei denen sich der Absorptionskoeffizient mit steigender Harnstoffkonzentration nahezu nicht ändert. Diese liegen bei 1480, 1512, 1959 und 2352 nm.

Einfluss der Temperaturvariation auf NIR-Absorption

Ähnlich wie die Absorptionsspektren von reinem Wasser werden auch die Absorptionsspektren der wässrigen Harnstofflösungen durch die Temperatur beeinflusst. Abbildung 4.10 zeigt die Variation des Absorptionsspektrums einer wässrigen Harnstofflösung mit 40 Gew.% Harnstoff für Temperaturen im Bereich von 298 bis 333 K. Auch hier gibt die schwarze Linie (rechte y -Achse) die Loadings der ersten Hauptkomponente an und es können drei nahezu konstante Punkte bzgl. der Temperatur bei den Wellenlängen 1450, 1933 und 2238 nm identifiziert werden. Dabei nimmt der Absorptionskoeffizient bei den beiden Absorptionsmaxima bei 1475 und 1965 nm ab. Im Bereich der beiden Absorptionsmaxima von 2100 bis 2300 nm bleibt der Absorptionskoeffizient nahezu unverändert.

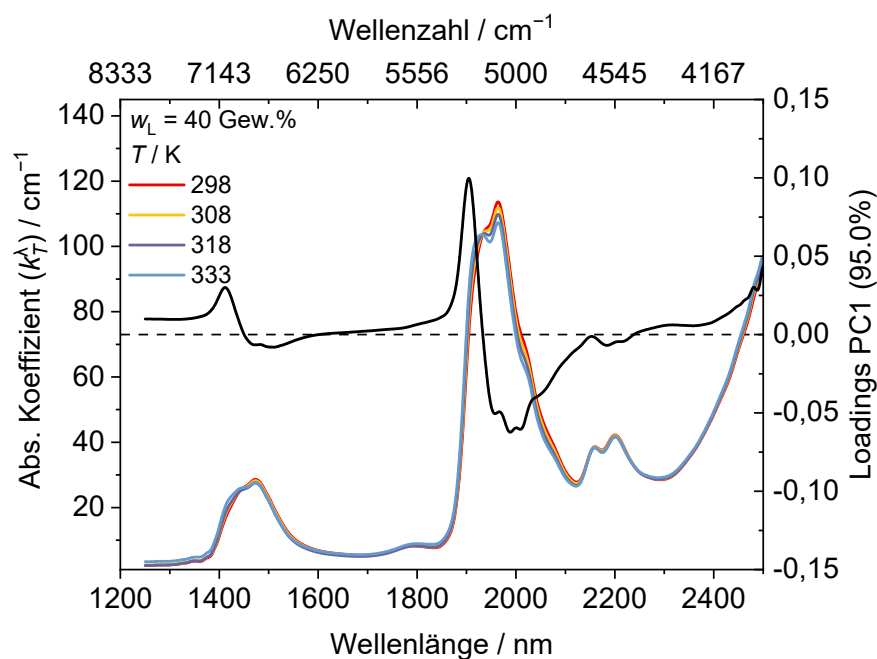


Abbildung 4.10: Wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient einer wässrigen Harnstofflösung mit 40 Gew.% Harnstoff bei Temperaturen von 298 bis 333 K. Zur besseren Übersicht ist nur jedes zweite gemessene Spektrum dargestellt. Die schwarze Linie zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente, die 95 % der spektralen Variation beschreibt.

4.2.3 Absorptionsspektren wässriger Harnstoff- und DMU-Lösungen

Messungen des Absorptionsspektrums von in Wasser gelöstem DMU in dem in dieser Arbeit benötigten Spektral- und Konzentrationsbereich sind in der Literatur nicht vorhanden. Deshalb wurde in dieser Arbeit der Absorptionskoeffizient von wässrigen DMU-Lösungen im Spektralbereich 1250–2500 nm bei 293 K gemessen. Die Untersuchungen der Absorptionsbanden von DMU beschränken sich in der Literatur auf Wellenlängen größer 2500 nm und die Identifizierung verschiedener fundamentaler Banden [107-110]. Einige wichtige dieser Banden sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Abbildung 4.11 zeigt schematisch den Aufbau eines N,N'-Dimethylharnstoffmoleküls (DMU). Dabei ist DMU ein Harnstoffderivat, bei dem jeweils eine Methylgruppe (CH₃) anstelle eines einzelnen H-Atoms an die beiden Stickstoffatome gebunden ist.

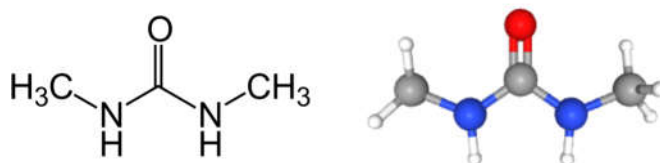


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Struktur eines N,N'-Dimethylharnstoffmoleküls (DMU) [111].

Tabelle 4.3: Absorptionsbanden von DMU im IR-Bereich. Abkürzungen: Str.: Streckschwingung; Def.: Beuge-/Deformationsschwingung [108].

| Wellenlänge / nm | Wellenzahl / cm ⁻¹ | Schwingungsmode |
|------------------|-------------------------------|--|
| 3000 | 3333 | NH Str. |
| 3393 | 2947 | CH ₃ asym. Str. |
| 3470 | 2882 | CH ₃ sym. Str. |
| 6169 | 1621 | CO Str. („amide I“) |
| 6345 | 1576 | NH asym. Def. + CN ₂ asym. Str. („amide II“) |
| 6502 | 1538 | NH Def. |
| 6910 | 1447 | CH ₃ asym. Def. |
| 7052 | 1418 | CH ₃ sym. Def. |
| 7949 | 1258 | CN ₂ asym. Str.+ NH Def. („amide III“) |
| 8518 | 1174 | CH ₃ Def. („rocking“) + CN ₂ sym. Str. |
| 9634 | 1038 | NMe asym. Str. |

Abbildung 4.12 zeigt die NIR-Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser und wässrigen DMU-Lösungen als Funktion der DMU-Konzentration von 10 bis 40 Gew.% (farbige Linien) bei 293 K. Die schwarze Linie (rechte y -Achse) zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente.

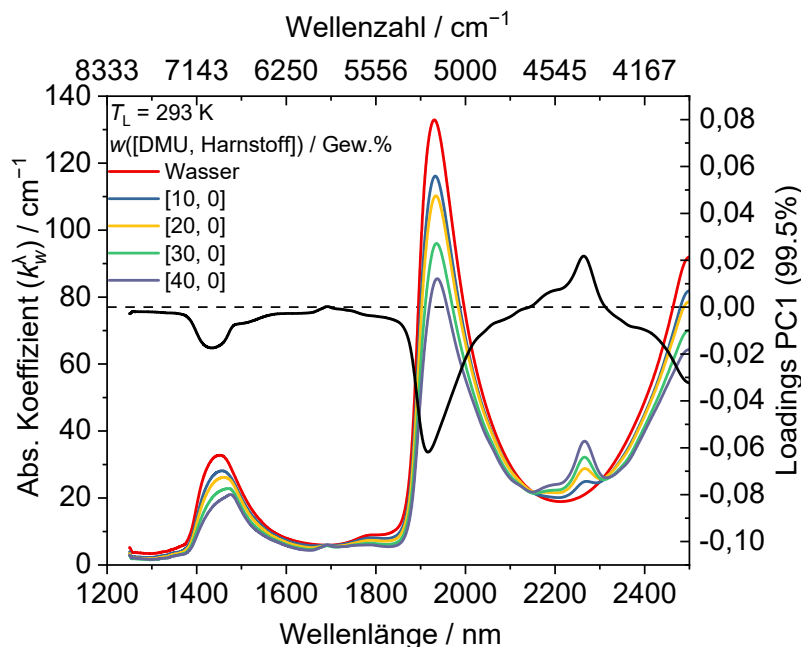


Abbildung 4.12: Wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient von wässrigen Dimethylharnstofflösungen bei Konzentrationen von 0 bis 40 Gew.%. Die schwarze Linie zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente, die 99,5 % der spektralen Variation beschreibt.

Wenn DMU in Wasser gelöst wird, hat dies wie bei reinen Harnstofflösungen verschiedene Effekte auf das Absorptionsspektrum des Wassers. Dazu zählen ebenfalls (1) eine Veränderung der volumetrischen Dichte des Wassers, (2) Wechselwirkungen von Wasser- und DMU-Molekülen und (3) zusätzliche Absorptionsbeiträge der Molekülgruppen des DMU. Dabei haben beim DMU die NH- und die Methylgruppe den stärksten Einfluss auf das Absorptionsspektrum des Wassers. In den Bereichen der beiden Wasserabsorptionsbanden bei 1450 und 1933 nm nimmt die Absorption mit steigender DMU-Konzentration ab. Zusätzlich wird der Peak bei 1450 nm mit steigender DMU-Konzentration rot verschoben ($\sim 2,8 \text{ cm}^{-1}/\text{Gew.}\%$) und eine leichte Formänderung des Peaks ist zu beobachten. Mit steigender DMU-Konzentration entsteht ein zusätzlicher Absorptionspeak bei 2267 nm, wobei der Bereich von 2100–2220 nm eher geringe zusätzliche Absorption zeigt. Der Peak bei 2267 nm kann dabei der NH-Streckschwingung in Kombination mit der Streckschwingung zwischen NH und der Methylgruppe des DMU zugeordnet werden. Es lassen sich hier drei nahezu isosbestische Punkte identifizieren, bei denen die DMU-Konzentration fast keinen Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten hat. Diese liegen bei 1686, 2142 und 2312 nm.

Zusätzlich wurden wässrige Lösungen mit Zweikomponentenmischungen aus Harnstoff und DMU mit Kombinationen zwischen 0 und 40 Gew.% in 10-Gew.-%-Schritten gemessen. Kombinationen mit einer Gesamtkonzentration von über 60 Gew.% konnten nicht gemessen werden, da die Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur die überschritten wurde. Abbildung 4.13 zeigt die Variation des Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser mit verschiedener Konzentration von sowohl Harnstoff als auch DMU als Funktion der beiden gelösten Stoffe bei 293 K. Die rechte y -Achse (schwarze Linie) zeigt die Loadings der ersten Hauptkomponente, welche 89,1 % der spektralen Variation beschreibt. Zur besseren Darstellung sind die Spektren bei 10 und 30 Gew.% DMU (oben) und 20 und 40 Gew.% DMU (unten) getrennt dargestellt.

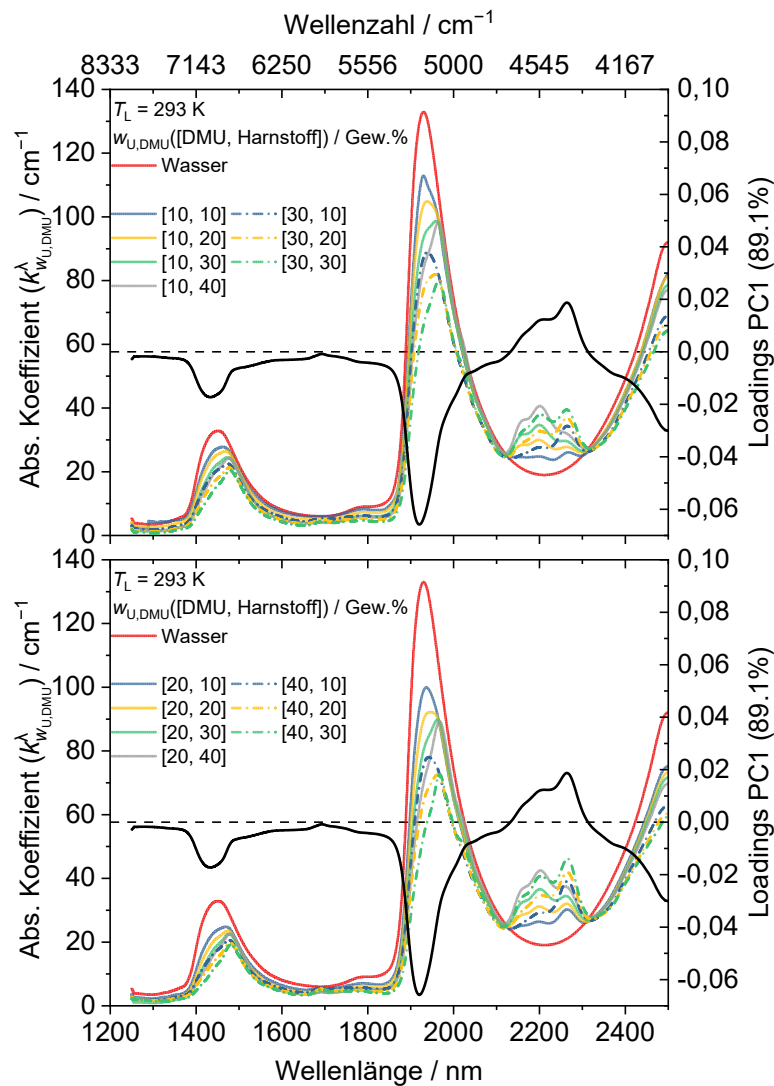


Abbildung 4.13 Wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient von reinem Wasser (rot) und wässrigen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von Harnstoff und DMU bei 10 und 30 Gew.% DMU (oben) und 20 und 40 Gew.% DMU (unten) bei 293 K. Die schwarze Kurve zeigt die Ladungen der ersten Hauptkomponente, die 89,1 % der spektralen Variation beschreibt.

Die beiden Wasserabsorptionsmaxima bei 1450 und 1933 nm werden hier sowohl von dem Harnstoff als auch dem DMU beeinflusst. Dabei hat der DMU einen stärkeren Einfluss auf die Absorptionsstärke als der Harnstoff, wohingegen der Harnstoff einen stärkeren Einfluss auf die Form der Absorptionslinien besitzt.

Signifikante Absorptionsmerkmale von Harnstoff und DMU liegen bei 2200 bzw. 2270 nm vor. Um mehr Informationen über die spektrale Trennung der Absorptionsmerkmale von Harnstoff und DMU im Bereich von 2200 bis 2300 nm zu erhalten, wurde für alle untersuchten Zweikomponenten-Harnstoffgemische ein Multi-Peak-Gauß-Fit des NH-Absorptionsbereichs von 2120 bis 2320 nm durchgeführt. Es wurden drei Gauß-Peaks verwendet, und die Anpassung ergab Peak-Positionen bei 2156, 2204 und 2267 nm mit einer jeweiligen Linienbreite von 32, 67 und 44 nm (FWHM). Der Peak bei 2156 nm kann den Schwingungen zugeordnet werden, die von der CO-Streckung und der CN-Streckung in Verbindung mit der NH₂-Verformung stammen [102]. Der Peak bei 2204 nm kann den gekoppelten NH-Streck- und NH₂-Schwingungen von Harnstoff zugeordnet werden [102], während der Peak bei 2267 nm den NH-Streckschwingungen in Kombination mit der Streck-schwingung zwischen NH und der Methylgruppe (CH₃) von DMU zugeordnet werden kann [108]. Abbildung 4.14 zeigt die angepassten individuellen Gauß-Peaks (blaue durchgezogene Linien), die das synthetisierte Spektrum (gestrichelte Linie) ergeben, dass am besten zum gemessenen Spektrum (grüne durchgezogene Linie) für eine wässrige Lösung mit jeweils 30 Gew.% Harnstoff und DMU passt, wobei die rote Linie das reine Wasserspektrum in diesem Spektralbereich zeigt, das als Basislinie für die einzelnen Gaußpeaks dient.

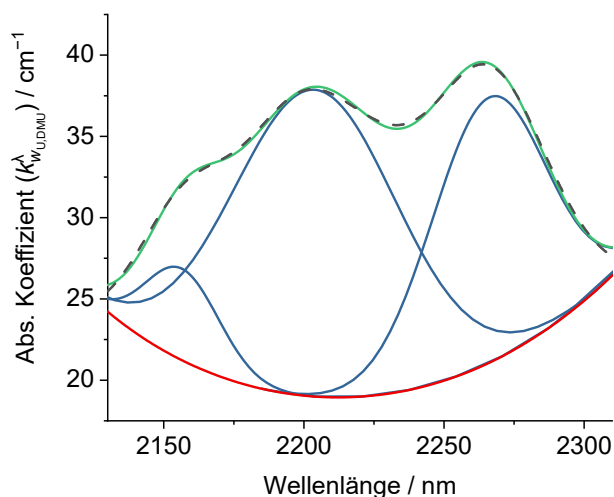


Abbildung 4.14: NH-Absorptionsbande einer wässrigen Lösung mit je 30 Gew.% Harnstoff und DMU. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt das experimentelle Spektrum, und die grüne Linie zeigt eine Anpassungsfunktion auf der Grundlage von drei Gauß-Profilen, die als blaue Linien dargestellt sind. Die rote Linie zeigt den Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser, der als Basislinie für die Gauß-Profile verwendet wurde.

5 NIR-Sensor zur Messung von Filmdicke und Konzentration von Harnstoff in wässriger Lösung mit einer breitbandigen Lichtquelle

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird ein Breitbandabsorptionssensor zur gleichzeitigen Messung der Schichtdicke und der Harnstoffkonzentration von wässrigen Harnstofflösungen demonstriert, welcher auf der Absorption von Licht bei mehreren Wellenlängen im nahen Infrarot (NIR) basiert. Der Inhalt dieses Kapitels ist in Ref. [112] publiziert. Dabei beruht der Inhalt vollständig auf meiner eigenen experimentellen Arbeit. Die endgültige Fassung der jeweiligen Veröffentlichung wurde zusammen mit den Koautoren verfasst. Dabei haben diese auch zur Strukturierung und Formulierung des Artikels beigetragen. Die Proben wurden in Dünnschicht-Transmissionszellen aus Quarzglas (Kapitel 4.1.1) präpariert. Die Schichtdicke und der Massenanteil des Harnstoffs (bei konstanter Temperatur) wurden aus gemessenen Transmissionsverhältnissen in charakteristischen Wellenlängenbändern bestimmt, die durch schmalbandige Bandpassfilter vor dem Detektor ausgewählt und in Absorptionsverhältnisse umgerechnet wurden. Geeignete Absorptionsbanden wurden je nach Empfindlichkeit des NIR-Absorptionsspektrums der wässrigen Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration des gelösten Harnstoffes ausgewählt. Zu diesem Zweck wurden Fourier-Transform-Infrarot-Spektren (FTIR) von wässrigen Harnstofflösungen im Wellenlängenbereich von 1250–2500 nm für Harnstoffkonzentrationen zwischen 0 und 40 Gew.% und Temperaturen zwischen 298 und 338 K aufgenommen (Kapitel 4.2). Ein Prototyp-Sensor wurde unter Verwendung einer fasergekoppelten, inkohärenten und breitbandigen Wolframlampe, anschließender Intensitätsmodulation und Lock-in-Detektion der transmittierten Strahlung entwickelt. Das Sensorkonzept wurde durch Messungen in einer Kalibrierzelle mit Schichtdicken zwischen 7 und 1000 μm validiert.

5.2 Sensoraufbau

Der in dieser Arbeit entwickelte Multi-Wellenlängen-Sensor (Abbildung 5.1) ist ähnlich aufgebaut wie Sensoren die auf der Absorption von diskreten Diodenlaser-Wellenlängen [56, 60, 113] oder breitbandigen Quellen [61, 114, 115] beruhen, die sich die Bildung von Absorptionsverhältnissen zur Bestimmung verschiedener physikalischer Parameter des Systems zunutze machen. In der vorliegenden Arbeit wurde als Lichtquelle eine stabilisierte Wolframlampe (Thorlabs: SLS201L) verwendet, die laut Datenblatt ein Spektrum vom nahen

Kapitel 5: NIR-Sensor zur Messung von Filmdicke und Konzentration von Harnstoff in wässriger Lösung mit einer breitbandigen Lichtquelle

Ultraviolett bis zum NIR-Bereich (360–2600 nm) mit einer optischen Gesamtleistung von 10 mW und maximaler Intensität um 1000 nm (entsprechend einer Schwarzkörpertemperatur von 2750 K) abstrahlt. Das Licht wird in ein Glasfaser-Patchkabel (Thorlabs: M28L01) eingekoppelt, durch eine Blende geleitet und durch einen Off-Axis-Parabolspiegel (Brennweite: 50 mm) kollimiert. Der kollimierte Lichtstrahl wurde dann mit einem mechanischen Chopper amplitudenmoduliert. Zur Auswahl der gewünschten Wellenlängen ist vor dem Chopper ein manuelles Filtrerrad (Thorlabs: CFW6) mit entsprechenden Bandpassfiltern (Thorlabs: FB1350-12, FB1450-12, Spectrogon: NB-1933-011, NB-2200-10) installiert. Daher ist die Zeit, die für die Erfassung von Daten für alle vier Wellenlängenintervalle benötigt wird, auf weniger als eine Minute begrenzt. In unserem derzeitigen Aufbau wurde kein motorisiertes Filtrerrad verwendet, welches die zeitliche Auflösung der Datenerfassung erheblich erhöhen würde. Zu Validierungszwecken wird das gefilterte Licht durch eine Probenzelle (Specac: GS2051X, SiO₂-Fenster) mit bekannter, variabler und homogener Schichtdicke geleitet, bevor es mit einem weiteren Off-Axis-Parabolspiegel mit einer Brennweite von 100 mm auf einen PbS-Photodetektor (Thorlabs: PDA30G) fokussiert wird. Die Signalspannung wurde in einen Lock-in-Verstärker (Femto: LIA-MV-150) eingespeist und mit einer LabVIEW-Umgebung aufgezeichnet, wodurch ein Signal-Rausch-Verhältnis von über 50 erreicht wurde. Die genaue optische Weglänge zwischen den inneren Fensterflächen wurde durch Bildung eines Mittelwerts von Interferenzring-basierten Schichtdickenmessungen (Gl. (3.20)) mit einem FTIR-Spektrometer bestimmt, wobei sich die leere Zelle im Strahlengang befand. Bei der Weglänge von 7 µm wurden die interferenzbasierte Dickenmessung vor jeder Einzelmessung durchgeführt, um eine genaue Kenntnis dieser geringen Schichtdicke bei jeder Messung zu gewährleisten.

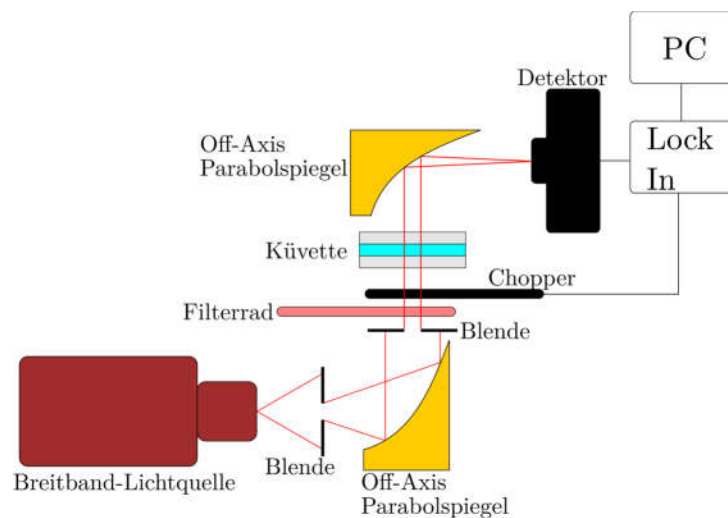


Abbildung 5.1: Experimenteller Aufbau des breitbandigen Lichtabsorptionssensors für Messungen von physikalischen Eigenschaften wässriger Filme.

5.3 Messkonzept

Die Dicke des Wasserfilms und die Harnstoffkonzentration wurden bei einer bestimmten Temperatur durch Messung der optischen Absorption mit NIR-Licht bei verschiedenen Wellenlängenpositionen unter Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gleichung (3.10)) und entsprechender Verhältnisbildung (Gleichung (3.11)) ermittelt. Da die verwendeten Bandpassfilter eine schmale Halbwertsbreite (FWHM, englisch: full width at half maximum) aufweisen (Tabelle 5.1), wird die Zentralwellenlänge λ jedes Filters zur Berechnung verwendet.

Wenn die Harnstoffkonzentration w und damit der Absorptionskoeffizient nicht bekannt ist, hat das Lambert-Beer'sche Gesetz neben der Filmdicke δ und den Nicht-Absorptionsverlusten l eine dritte Unbekannte. Um dieses Problem zu lösen, sind drei unabhängige Messwellenlängen erforderlich. Dann reduziert sich das logarithmische Verhältnis der gemessenen Intensitäten auf ein Verhältnis von Differenzen der Absorptionskoeffizienten bei den ausgewählten Wellenlängen:

$$\begin{aligned} \frac{\ln\left(\frac{I_0^{2200} I^{1350}}{I_0^{1350} I^{2200}}\right)}{\ln\left(\frac{I_0^{2200} I^{1450}}{I_0^{1450} I^{2200}}\right)} &= \frac{k_w^{1350} - k_w^{2200}}{k_w^{1450} - k_w^{2200}} \\ &= \frac{(a^{1350} + b^{1350}w) - (a^{2200} + b^{2200}w)}{(a^{1450} + b^{1450}w) - (a^{2200} + b^{2200}w)} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Durch Lösen dieser Gleichung kann die Harnstoffkonzentration w bestimmt, und bei bekannter Harnstoffkonzentration die Dicke des Flüssigkeitsfilms nach

$$\delta = \frac{1}{k_w^{1350} - k_w^{2200}} \ln \frac{I_0^{2200} I^{1350}}{I_0^{1350} I^{2200}} \quad (5.2)$$

berechnet werden. Aus Gründen der Empfindlichkeit wurde für Messungen von Schichtdicken unter 100 μm der Filter bei 1933 nm (in der stärkeren Wasserbande) anstelle des Filters bei 1350 nm verwendet.

Kapitel 5: NIR-Sensor zur Messung von Filmdicke und Konzentration von Harnstoff in wässriger Lösung mit einer breitbandigen Lichtquelle

Tabelle 5.1: Zentralwellenlänge der in den vorliegenden Experimenten verwendeten Bandpassfilter und Anpassungskoeffizienten, die die Konzentrationsabhängigkeit der jeweiligen Absorptionskoeffizienten bei 298, 313 und 323 K charakterisieren.

| Zentralwellenlänge / nm | FWHM / nm | Fitkoeffizienten $T_L = 298 \text{ K}$ | | Fitkoeffizienten $T_L = 313 \text{ K}$ | | Fitkoeffizienten $T_L = 323 \text{ K}$ | |
|-------------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|
| | | $a^\lambda / \text{cm}^{-1}$ | $b^\lambda / \text{cm}^{-1}$ Gew.% ⁻¹ | $a^\lambda / \text{cm}^{-1}$ | $b^\lambda / \text{cm}^{-1}$ Gew.% ⁻¹ | $a^\lambda / \text{cm}^{-1}$ | $b^\lambda / \text{cm}^{-1}$ Gew.% ⁻¹ |
| 1350 | 12 | 4,34 | -0,021 | 3,99 | -0,0147 | 5,45 | -0,0288 |
| 1450 | 12 | 33,00 | -0,1671 | 32,05 | -0,1577 | 32,86 | -0,1674 |
| 1933 | 11 | 134,37 | -0,73 | 134,74 | -0,751 | 135,35 | -0,7596 |
| 2200 | 10 | 19,15 | 0,5606 | 19,06 | 0,552 | 19,64 | 0,5367 |

Um eine gute Empfindlichkeit für die Messung der Harnstoffkonzentration zu erreichen sind Wellenlängenpositionen mit einer großen Variation des Absorptionskoeffizienten auszuwählen. Gleichzeitig ist eine geeignete Absorptionsstärke für die Messung der Schichtdicke erforderlich. Für eine Schichtdicke von 100–1000 μm führt ein Absorptionskoeffizient von ca. 30 cm^{-1} zu akzeptablen Änderungen in der gemessenen Transmission im Bereich von 75–10 % [58, 113]; für Schichtdicken unter 100 μm wird die stärkere Absorption innerhalb der 1930 nm-Bande bevorzugt, um eine ausreichend starke Absorption zu erreichen.

Daher wurden in dieser Arbeit die Detektionswellenlängen 1350, 1450, 1933 und 2200 nm (mit 10–12 nm Halbwertsbreite (FWHM)) gewählt. Die maximalen Variationen der Absorptionskoeffizienten über die gewählten Halbwertsbreiten der einzelnen Filter (siehe Tabelle 5.1 und die entsprechenden Transmissionsprofile in Abbildung 5.2) betragen 5,4; 2,5; 2,4 bzw. 1,1 %.

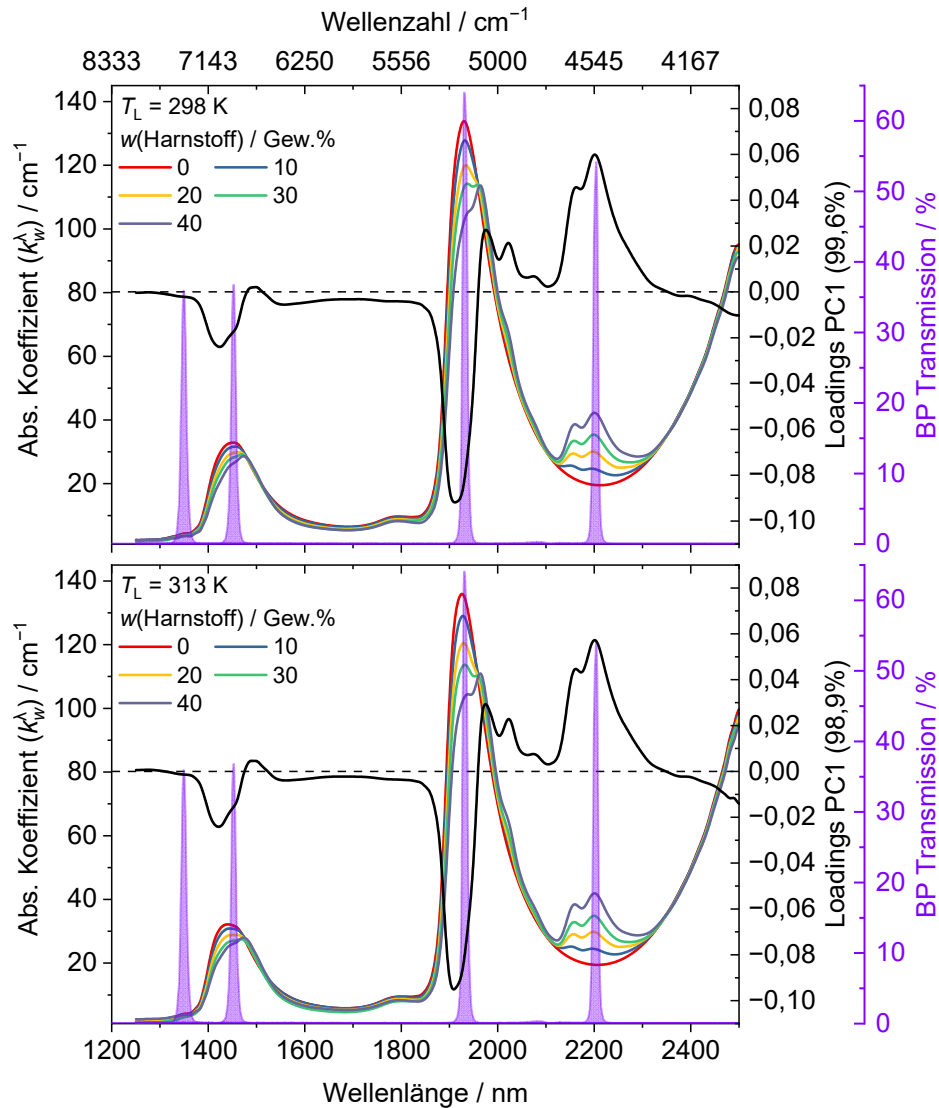


Abbildung 5.2: Wellenlängenabhängigkeit des NIR-Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser und wässrigen Harnstofflösungen von 10–40 Gew.% (in der Grafik als $w(\text{Harnstoff})$ angegeben, farbige durchgezogene Linien) bei 298 (oben) und 313 K (unten). Ebenfalls dargestellt sind die Variation des Absorptionskoeffizienten mit der Harnstoffkonzentration als durchgezogene schwarze Linie (rechte y -Achse) und die Transmissionsprofile der verwendeten Bandpassfilter (violette Linien).

Neben der Abhängigkeit der Harnstoffkonzentration ist der Absorptionskoeffizient auch von der Temperatur abhängig. Abbildung 5.3 zeigt den NIR-Absorptionskoeffizienten im gleichen Wellenlängenbereich für reines Wasser (oben) und für eine wässrige Harnstofflösung von 40 Gew.% (unten) für ausgewählte Temperaturen von 298 bis 333 K (farbige durchgezogene Linien). In Bezug auf die Temperatur weist jede der beiden Wasserbanden in diesem Spektralbereich einen nahezu isobestischen Punkt auf (bei 1450 und 1933 nm), an denen jeweils ein Filter genutzt wird, um die Temperaturabhängigkeit bei der Konzentrationsmessung zu eliminieren.

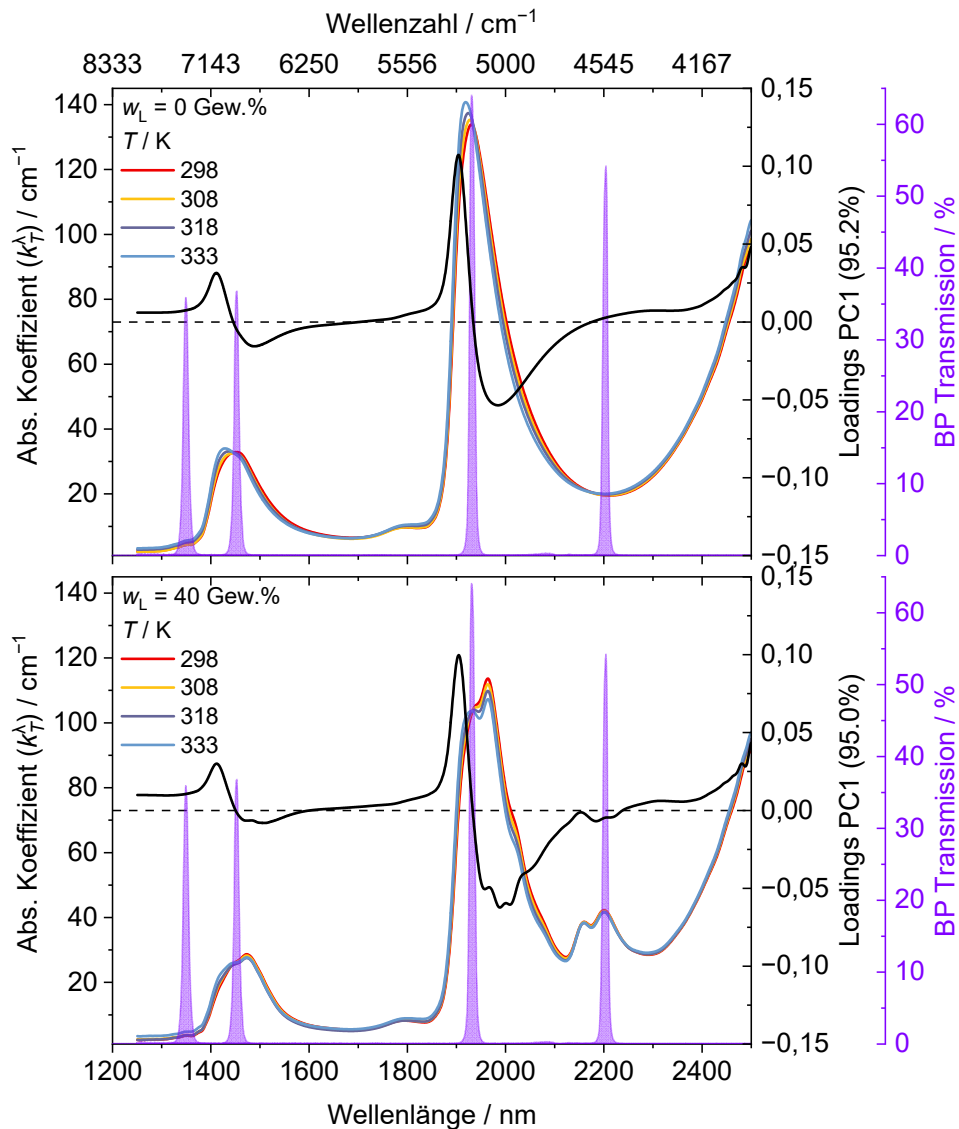


Abbildung 5.3: Wellenlängenabhängigkeit des NIR-Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser (oben) und einer wässrigen Harnstofflösung mit 40 Gew.% Harnstoff (unten, Abbildung 4.10), (farbige durchgezogene Linien) bei ausgewählten Temperaturen von 298–333 K. Zur Verdeutlichung ist nur jedes zweite experimentell erfasste Spektrum aufgetragen. Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die Variation des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur (rechte y -Achse) und die violetten Linien die Transmissionsprofile der verwendeten Bandpassfilter.

Die Variation des Absorptionskoeffizienten mit der Harnstoffkonzentration und der Temperatur ist nahezu linear. Abbildung 5.4 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei 298 und 313 K von der Harnstoffkonzentration (oben) und die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von reinem Wasser und einer 40 Gew.% Harnstofflösung (unten) für die vier Messwellenlängen zusammen mit linearen Anpassungen an die Datenpunkte. Diese können über folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$k_w^\lambda = a^\lambda + b^\lambda w$$

$$k_T^\lambda = a^\lambda + b^\lambda T_L$$
(5.3)

In diesem Ausdruck sind a^λ und b^λ die Anpassungskoeffizienten (Tabelle 5.1) bei der Wellenlänge λ . Die Variation des Absorptionskoeffizienten bei unterschiedlichen Harnstoffkonzentrationen ist bei den gewählten Messwellenlängen groß, was zu einer guten Empfindlichkeit für Messungen der Harnstoffkonzentration führt. Die Änderung des Absorptionskoeffizienten bei einer Änderung der Temperatur ist jedoch gering, da die Messwellenlängen an nahezu unveränderlichen Punkten in Bezug auf die Temperatur gewählt wurden. Dies macht den Sensor robust gegenüber Temperaturschwankungen.

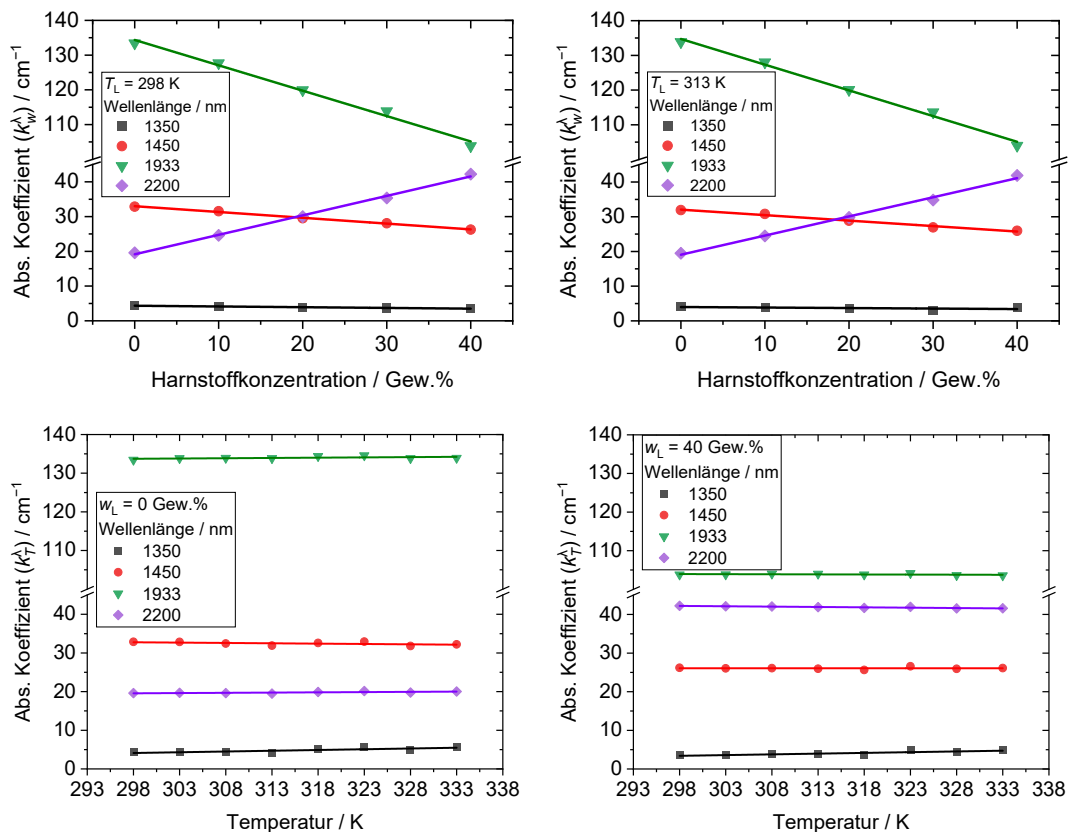


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Harnstoffkonzentration bei 298 und 313 K (oben) und Temperaturabhängigkeit bei 0 und 40 Gew.% Harnstoffkonzentration (unten) des NIR-Absorptionskoeffizienten bei den vier in dieser Arbeit verwendeten Messwellenlängen. Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen an die Datenpunkte.

5.4 Ergebnisse

Zur Validierung der Verwendbarkeit des Sensors wurden flüssige Proben in einer Zelle mit bekannten Dicken (7, 23, 105, 205, 507 und 967 μm) und bekannten Konzentrationen an gelöstem Harnstoff (0, 10, 20, 30 und 40 Gew.%) bei festen Temperaturen von 298, 313 und 323 K hergestellt. Die Filmdicke und die Harnstoffkonzentration wurden aus den gemessenen Transmissionsverhältnissen unter Verwendung von Gleichung (5.2) und (5.1) abgelei-

tet. Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich zwischen den ausgewerteten Messungen und der präparierten Schichtdicke (links) bzw. Harnstoffkonzentration (rechts). Die durchgezogenen Geraden in den Diagrammen stellen das Eins-zu-eins-Verhältnis zwischen beiden Werten dar, das obere Feld in jedem Diagramm zeigt den absoluten Wert der Residuen zwischen gemessenen und präparierten Parameterwerten. Die durch Fehlerfortpflanzung auf der Grundlage der Parameter in Gleichung (5.2) berechnete Unsicherheit der Schichtdickenmessungen betrug etwa 6,9 % und die durch Fehlerfortpflanzung auf der Grundlage der Parameter in Gleichung (5.1) berechnete Unsicherheit der Harnstoffkonzentrationsmessungen betrug etwa 10,3 %. Für alle Fälle wurden mehrere Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt, und die Ergebnisse liegen gut im Bereich des geschätzten Fehlers.

Für Schichtdicken unter 100 μm konnten keine Messungen der Harnstoffkonzentration durchgeführt werden, da es während des Füllvorgangs zu Kristallisationen des Harnstoffs auf der Oberfläche der Küvettenfenster kam.

Bei 298 K beträgt die größte Abweichung zwischen der bekannten und der gemessenen Schichtdicke 5 % (für die 0 Gew.% Probe bei einer Probendicke von 6 μm). Die größte Abweichung zwischen bekannter und gemessener Harnstoffkonzentration beträgt 7,2 % (für die 30 Gew.% Probe bei einer Probendicke von 100 μm).

Bei 313 K beträgt die größte Abweichung zwischen bekannter und gemessener Schichtdicke 3,6 % (für die Probe mit 10 Gew.% Harnstoffkonzentration und einer Schichtdicke von 967 μm). Die größte Abweichung zwischen bekannter und gemessener Harnstoffkonzentration beträgt 7,9 % (für die Probe mit 20 Gew.% bei einer Schichtdicke von 100 μm).

Bei 323 K beträgt die größte Abweichung zwischen bekannter und gemessener Schichtdicke 3,4 % (für die 0 Gew.% Probe bei einer Probendicke von 205 μm). Die größte Abweichung zwischen bekannter und gemessener Harnstoffkonzentration beträgt 9,45 % (für die 10 Gew.% Probe bei einer Probendicke von 967 μm).

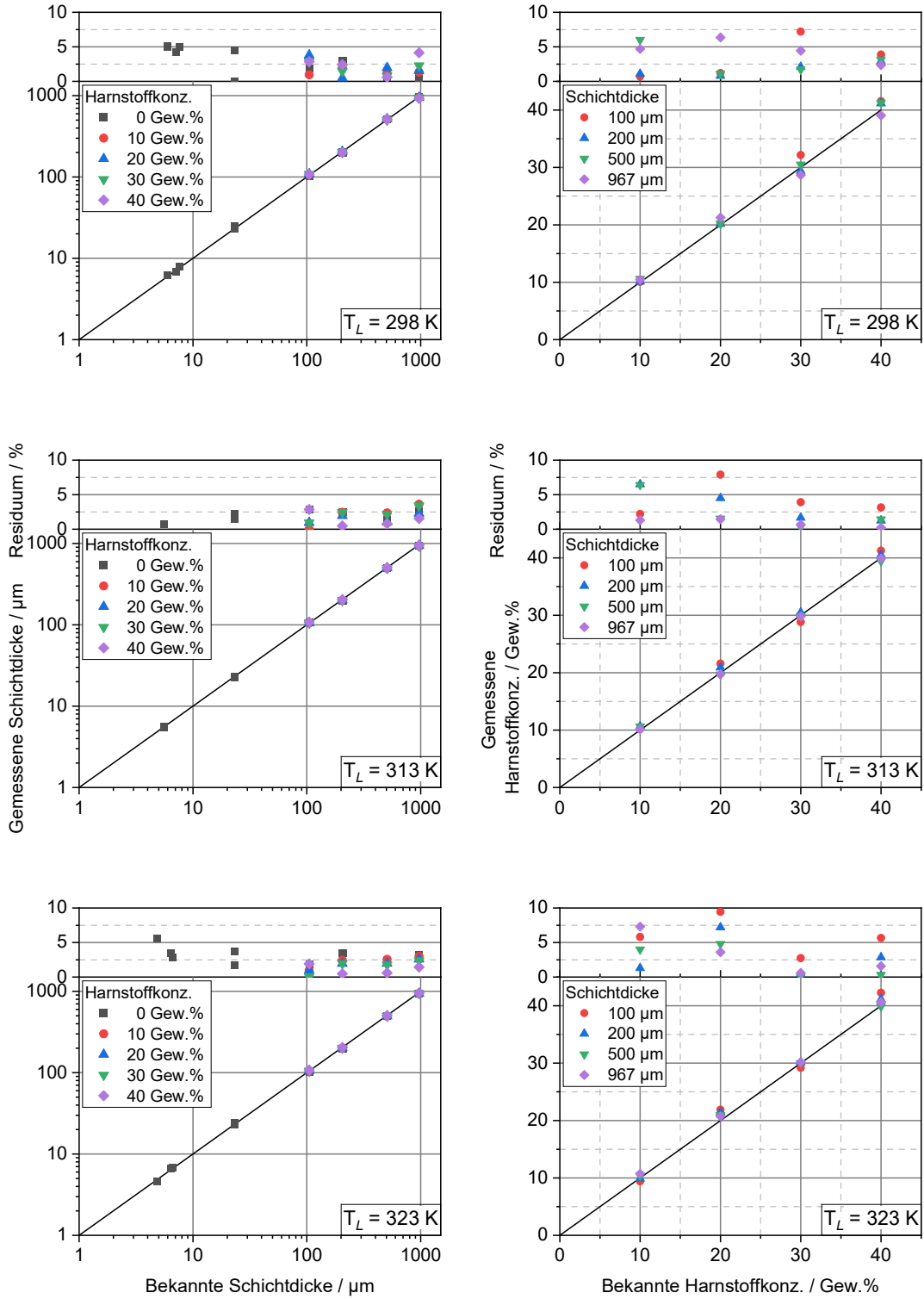


Abbildung 5.5: Korrelation zwischen gemessener und bekannter Schichtdicke zwischen 7 und 1000 μm (links) und bekannter Harnstoffkonzentration zwischen 0 und 40 Gew.% (rechts) der Proben bei 298, 313 bzw. 323 K. Das obere Feld in jedem Diagramm zeigt den absoluten Wert der Residuen zwischen gemessenen und gegebenen Parameterwerten.

5.5 Zusammenfassung

Ein neuartiger optischer Absorptionssensor für die Charakterisierung von Harnstoff/Wasser-Dünnschichten wurde anhand von Messungen der Harnstoffkonzentration (0–40 Gew.%) und der Schichtdicke von 7–1000 μm bei verschiedenen Temperaturen von 298 bis 323 K demonstriert. Die Lichtquelle für die wellenlängenspezifische Absorption war eine preiswerte Wolframlampe, vor der vier optische Schmalbandfilter für die Auswahl geeigneter Detektionswellenlängen von 1350, 1450, 1933 und 2200 nm angebracht waren. Diese Wellenlängen wurden auf der Grundlage zuvor aufgezeichneter FTIR-Spektren von Wasser/Harnstoff-Lösungen im jeweiligen Wellenlängenbereich zweier prominenter Wasserbanden ausgewählt (Kapitel 4.2.2); dies optimierte die Empfindlichkeit und ermöglichte präzise Messungen von Schichten bis herunter zu 7 μm . Der größte gemessene Fehler bei der Filmdicke betrug 5 % und bei der Harnstoffkonzentration 9,45 %. Messungen der Harnstoffkonzentration konnten für Schichtdicken unter 100 μm nicht durchgeführt werden, da der Harnstoff während des Füllvorgangs an den inneren Quarzflächen der Küvette kristallisiert. In dieser Arbeit wird auch die erstmalige Verwendung der Absorptionsbanden bei 1933 und 2200 nm mit entsprechenden Spitzenabsorptionskoeffizienten von 134 und 41 cm^{-1} zur Charakterisierung von Wasser/Harnstoff-Dünnschichten vorgestellt. Die untere Grenze der Zeit, die für die Aufnahme von Daten für alle vier Wellenlängenintervalle benötigt wird, liegt im derzeitigen Stadium des Versuchsaufbaus bei etwas weniger als einer Minute. Dies ist ausschließlich auf das langsame, manuell angetriebene Filterrad zurückzuführen. Sobald jeder Filter in Position ist, ist die Datenerfassung innerhalb von 10 ms abgeschlossen (je nach den Anforderungen für die zeitliche Mittelung der Detektorsignale), was zu einer effektiven Messzeit von 40 ms für die Erfassung der Daten für alle vier Wellenlängen führt. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit war ein motorgetriebenes Filterrad nicht verfügbar, das die Signalerfassungszeit erheblich verkürzen könnte.

6 Simultane Messung von Schichtdicke und Konzentration wässriger (Dimethyl-) Harnstoff-Lösungen

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird eine Methode zur gleichzeitigen Messung der Filmdicke und der individuellen Konzentrationen von zwei Harnstoffderivaten (Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ und Dimethylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (DMU)) vorgestellt, welche in einer wässrigen Lösung bei konstanter Temperatur gelöst sind. Dabei wird die Absorption im nahen Infrarot (NIR) bei mehreren spezifischen Wellenlängen verwendet. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektren (FTIR) wässriger Mischungen von Harnstoff- und Dimethylharnstoff-Lösungen wurden im Wellenlängenbereich von 1250–2500 nm in Dünnschicht-Quarzküvetten bei Raumtemperatur aufgenommen (Kapitel 4.2.3). Die Spektren zeigen geeignete Detektionswellenlängen bei 1450, 1933, 2200 und 2270 nm, für die sowohl der Absorptionskoeffizient als auch seine Variation mit der Spezieskonzentration groß genug sind, um eine zufriedenstellende Nachweisempfindlichkeit und Selektivität zu erreichen. Für Validierungsmessungen wurden Proben in Dünnschicht-Quarz-Transmissionszellen mit bekannten Absorptionsweglängen und Mischungszusammensetzungen im Bereich von 100–1000 μm bzw. 0–40 Gew.% hergestellt. Die Filmdicke und die Massenanteile beider Spezies wurden aus den gemessenen Absorptionsverhältnissen in den festgelegten charakteristischen Wellenlängenbereichen bestimmt. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel präsentiert werden sind in [116] veröffentlicht. Dabei beruht der Inhalt vollständig auf meiner eigenen experimentellen Arbeit. Die endgültige Fassung der jeweiligen Veröffentlichung wurde zusammen mit den Koautoren verfasst. Dabei haben diese auch zur Strukturierung und Formulierung des Artikels beigetragen.

6.2 Messprinzip

Die Berechnung der Schichtdicke und Konzentration der hier untersuchten wässrigen Lösungen basiert auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung (3.10)). Da hier zwei Komponenten in dem Wasser gelöst sind, ist der Absorptionskoeffizient $k_{\text{wU,DMU}}^\lambda$ sowohl von der Massenkonzentrationen von Harnstoff und DMU w_{U} bzw. w_{DMU} abhängig. Somit enthält die Gleichung (3.10) vier Unbekannte (w_{U} , w_{DMU} , l und δ), so dass für ihre Lösung unabhängige Messungen bei mindestens vier geeigneten Wellenlängen erforderlich sind.

Wenn man das Verhältnis zweier logarithmischer Intensitätsverhältnisse (Gleichung (3.11)) für verschiedene Wellenlängenkombinationen nimmt, wird die Filmdicke eliminiert und das Problem auf ein Verhältnis der Differenz von den Absorptionskoeffizienten für die

ausgewählten Wellenlängenpositionen reduziert. Die Absorptionskoeffizienten variieren mit der Konzentration und können durch eine Ebene als Funktion der Harnstoff- und DMU-Konzentration wie folgt angepasst werden:

$$\begin{aligned} \frac{\ln\left(\frac{I^{\lambda_2} I_0^{\lambda_1}}{I_0^{\lambda_2} I^{\lambda_1}}\right)}{\ln\left(\frac{I^{\lambda_2} I_0^{\lambda_3}}{I_0^{\lambda_2} I^{\lambda_3}}\right)} &= \frac{k_{w_{\text{U,DMU}}}^{\lambda_1} - k_{w_{\text{U,DMU}}}^{\lambda_2}}{k_{w_{\text{U,DMU}}}^{\lambda_3} - k_{w_{\text{U,DMU}}}^{\lambda_2}} \\ &= \frac{(a^{\lambda_1} + b^{\lambda_1} w_{\text{DMU}} + c^{\lambda_1} w_{\text{U}}) - (a^{\lambda_2} + b^{\lambda_2} w_{\text{DMU}} + c^{\lambda_2} w_{\text{U}})}{(a^{\lambda_3} + b^{\lambda_3} w_{\text{DMU}} + c^{\lambda_3} w_{\text{U}}) - (a^{\lambda_2} + b^{\lambda_2} w_{\text{DMU}} + c^{\lambda_2} w_{\text{U}})} \end{aligned} \quad (6.1)$$

Wenn man dies für die anderen Wellenlängenkombinationen wiederholt, können beide Konzentrationen aus der Lösung des resultierenden Gleichungssystems mit zwei unbekannt Konzentrationen abgeleitet werden. Für die bekannten Konzentrationen (d.h. bekannte Absorptionskoeffizienten) kann dann die Filmdicke abgeleitet werden:

$$\delta = \frac{1}{k_{w_{\text{U,DMU}}}^{\lambda_1} - k_{w_{\text{U,DMU}}}^{\lambda_2}} \ln \frac{I^{\lambda_2} I_0^{\lambda_1}}{I_0^{\lambda_2} I^{\lambda_1}} \quad (6.2)$$

Die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Konzentration ist nahezu linear und kann daher für ein Zweikomponentengemisch als Ebene modelliert werden. Abbildung 6.1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten k_w^λ von Harnstoff und Dimethylharnstoff zusammen mit einer angepassten linearen Abhängigkeit von den Konzentrationen (Gewichtsprozent) der beiden Harnstoffarten:

$$k_w^\lambda = a^\lambda + b^\lambda w_{\text{DMU}} + c^\lambda w_{\text{U}} \quad (6.3)$$

Hier beschreiben a^λ , b^λ und c^λ die Anpassungskoeffizienten für beide Komponenten bei der Wellenlängenposition λ (Tabelle 6.1). Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, besteht bei 2270 nm eine starke Abhängigkeit von Dimethylharnstoff und eine geringere Abhängigkeit von Harnstoff, während dies bei 2200 nm umgekehrt ist. Daher wurden diese beiden Wellenlängen für die Unterscheidung zwischen den beiden Harnstoffderivaten gewählt.

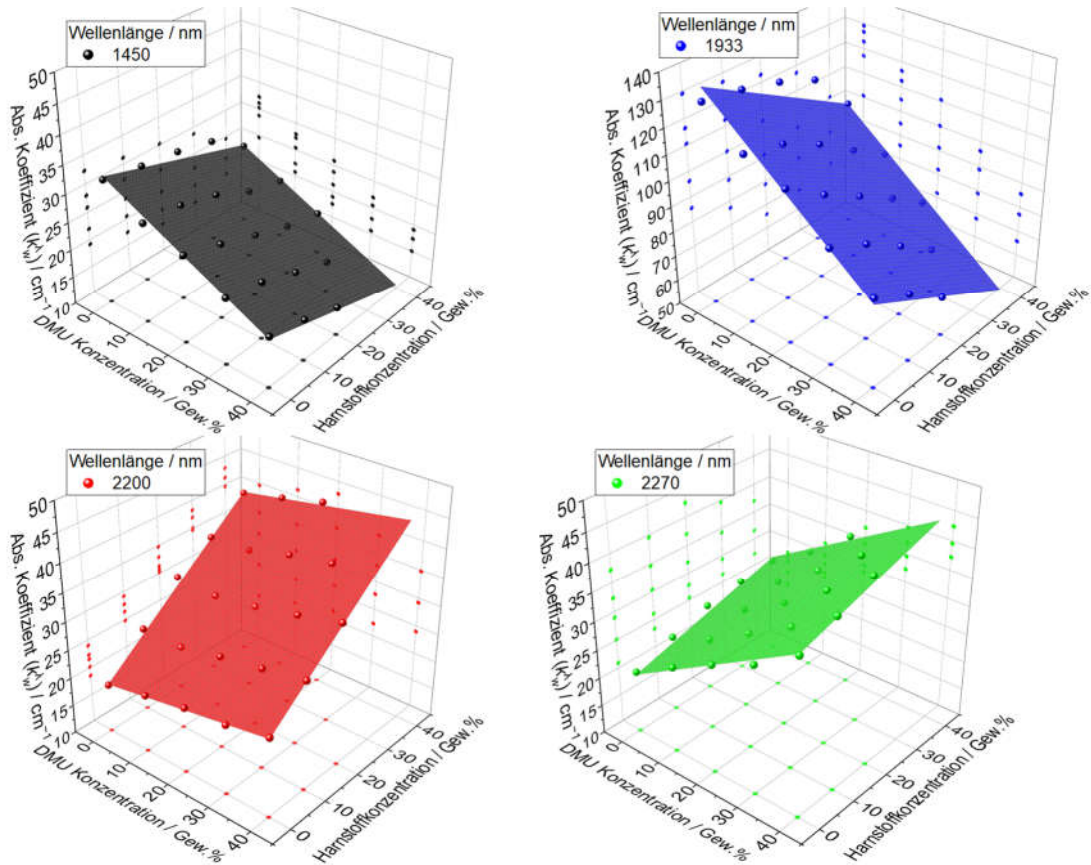


Abbildung 6.1 Konzentrationsabhängigkeit des NIR-Absorptionskoeffizienten von Harnstoff und Dimethylharnstoff, beispielhaft dargestellt bei einer Wellenlänge von 1450, 2200 und 2270 nm. Die Ebene ist eine Anpassung an die Datenpunkte.

Ein Polynom dritter Ordnung, das nichtlineare und gemischte Terme ($f(w_U, w_{DMU})$) enthält, wurde ebenfalls verwendet, um die Variation des Absorptionskoeffizienten mit der Harnstoff- und DMU-Konzentration zu charakterisieren. Da es bei beiden Anpassungen keine signifikanten Unterschiede in den ausgewerteten Daten gibt (weniger als 3 % Abweichung), wird hier nur die lineare Anpassung gezeigt.

Tabelle 6.1: Anpassungskoeffizienten der Messwellenlängen, die die Konzentrationsabhängigkeit der jeweiligen Absorptionskoeffizienten charakterisieren.

| Wellenlänge λ /nm | a^λ /cm ⁻¹ | b^λ /cm ⁻¹ Gew.% ⁻¹ | c^λ /cm ⁻¹ Gew.% ⁻¹ |
|---------------------------|-------------------------------|---|---|
| 1450 | 32,82 | -0,35 | -0,20 |
| 1933 | 134,45 | -1,28 | -0,84 |
| 2200 | 18,63 | 0,13 | 0,53 |
| 2270 | 20,42 | 0,43 | 0,18 |
| 1800 | 9,25 | -0,09 | -0,06 |

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Validierungsmessungen

Zur Validierung der Messstrategie wurden flüssige Proben in einer Zelle mit bekannten Schichtdicken (105, 205, 507 und 967 μm) und mit bekannten Konzentrationen von Harnstoff und Dimethylharnstoff (10, 20, 30 und 40 Gew.%) sowie Mischungen aus beiden in 10 Gew.-%-Schritten bei Raumtemperatur hergestellt. Die Harnstoff- und Dimethylharnstoffkonzentration sowie die Filmstärke wurden aus gemessenen Transmissionsverhältnissen unter Verwendung des Gleichungssystems von Gleichung (6.1) (mit den Wellenlängenkombinationen 1450, 1933, 2200 nm und 1450, 2200, 2270 nm) und Gleichung (6.2) (mit der Wellenlängenkombination 1450 und 1933 nm) abgeleitet. Die Transmissionsverhältnisse wurden aus FTIR-Spektren mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} abgeleitet.

Die Abbildung 6.2–Abbildung 6.4 zeigen Vergleiche zwischen den aus den Transmissionsverhältnissen ausgewerteten Daten und den gegebenen Werten für Schichtdicke, Harnstoff- und Dimethylharnstoffkonzentration. Die durchgezogenen geraden Linien in jedem Diagramm stellen das Eins-zu-eins-Verhältnis zwischen beiden Werten dar, wobei die oberen Felder den absoluten Wert der Residuen zwischen gemessenen und vorgegebenen Parameterwerten angeben. Jedes Diagramm zeigt einen der drei gleichzeitig gemessenen Parameter. In der Legende jedes Diagramms sind die beiden anderen Parameter durch das Symbol bzw. durch die Farbe dargestellt. Die Messunsicherheit der Schichtdicken- und Konzentrationswerte für beide Verbindungen, die durch Fehlerfortpflanzung auf der Grundlage der Parameter in Gleichung (6.2) und (6.1) berechnet wurden, betrug etwa 9,4 bzw. 11,4 %. In allen gezeigten Fällen wurden mehrere Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt, wobei die Ergebnisse gut im Bereich des geschätzten Fehlers lagen.

Bei den Messungen der Schichtdicke (Abbildung 6.2) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und gemessenem Wert 8,3 % (für die Probe mit 20 Gew.% Harnstoff, 20 Gew.% DMU und bei einer Probendicke von 205 μm).

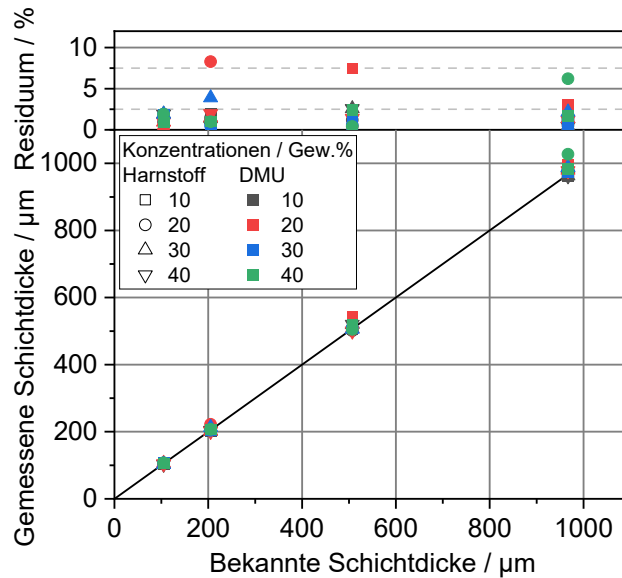


Abbildung 6.2: Korrelation zwischen gemessener und gegebener Schichtdicke zwischen 100 und 1000 μm . Das obere Feld zeigt den absoluten Wert der Residuen zwischen gemessenen und gegebenen Werten für Mischungen von Harnstoff und DMU, die durch ein Symbol bzw. eine Farbe gekennzeichnet sind.

Bei den DMU-Messungen (Abbildung 6.3) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und gemessenem Wert 11,1 % (für die Probe mit 40 Gew.% Harnstoff, 10 Gew.% DMU und bei einer Probendicke von 105 μm).

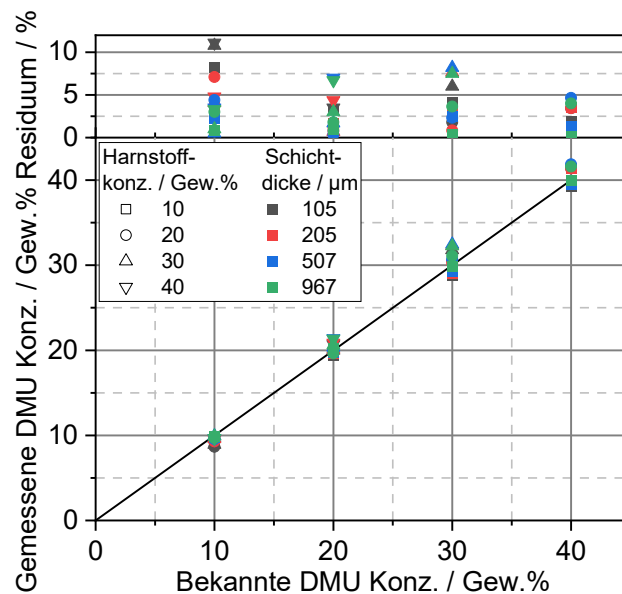


Abbildung 6.3: Korrelation zwischen gemessener und gegebener DMU-Konzentration zwischen 0 und 40 Gew.%. Das obere Feld zeigt den absoluten Wert der Residuen zwischen gemessenen und gegebenen Werten für Mischungen von Harnstoff und DMU, die durch ein Symbol bzw. eine Farbe gekennzeichnet sind.

Bei den Messungen mit Harnstoff (Abbildung 6.4) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und gemessenem Wert 8,5 % (für die Probe mit 10 Gew.% Harnstoff, 20 Gew.% DMU und bei einer Probendicke von 967 μm).

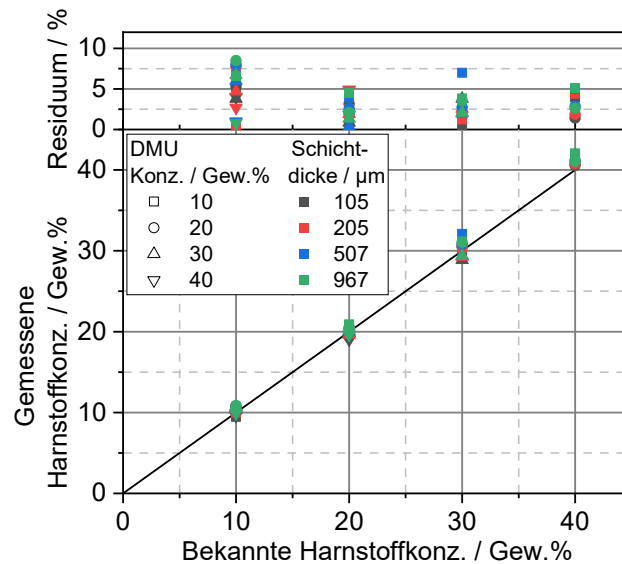


Abbildung 6.4: Korrelation zwischen gemessener und gegebener Harnstoffkonzentration zwischen 0 und 40 Gew.%. Das obere Feld zeigt den absoluten Wert der Residuen zwischen gemessenen und gegebenen Werten für Mischungen von Harnstoff und DMU, die durch ein Symbol bzw. eine Farbe gekennzeichnet sind.

6.3.2 Strategie für einen portablen Sensor

In Kapitel 5 wurde ein Sensor-Konzept für die Messung von Schichtdicke und Harnstoffkonzentration vorgestellt, das auf der NIR-Absorption einer bandpassgefilterten Breitbandlichtquelle basiert. Aufgrund der FWHM-Transmissionsbandbreite (full width half maximum) zwischen typischerweise 10 und 13 nm (siehe Tabelle 6.2) der in dieser Arbeit verwendeten Filter sind die gemessenen Transmissionsintensitäten spektral nicht so scharf aufgelöst wie bei den in diesem Kapitel verwendeten FTIR-Messungen (2 cm^{-1} , ca. 0,3 nm im NIR). Um zu quantifizieren, wie sich dies auf die Messungen in einem solchen filterbasierten Sensor auswirkt, wurden die FTIR-Spektralintensitäten über handelsübliche Bandpassfilterkurven integriert und mit diesen Werten die Schichtdicken und Konzentrationen mit der gleichen Verhältnismethode wie oben beschrieben bestimmt. Abbildung 6.5 zeigt die Transmissionsprofile der für diese Simulation verwendeten Bandpassfilter und exemplarische Spektren einer Referenz- und Probenmessung für eine 40 Gew.% Harnstoff- und 20 Gew.% DMU-Lösung bei 200 μm Schichtdicke. Ein Vergleich der ermittelten Schichtdicken- und Konzentrationswerte mit den bandpassgefilterten Messwellenlängen und den „spektral scharfen“ FTIR-Messwellenlängen zeigt eine typische Abweichung von etwa 1 %

zwischen beiden Methoden. Dies zeigt die gute Realisierbarkeit eines Sensor-Designs zur gleichzeitigen Messung von Schichtdicke und Konzentration von zwei Harnstoffderivaten, z.B. mit einer breitbandigen fasergekoppelten Lichtquelle und geeigneten Bandpassfiltern auf der Detektorseite. Abhängig von der gewünschten zeitlichen Auflösung und den verfügbaren Signalintensitäten könnte entweder ein Aufbau nach der Zeitmultiplex-Methode (mit einem Filterrad und nur einem Detektor) [112] oder einer nach der Wellenlängenmultiplex-Methode (Reflexion der transmittierten Strahlung von einem wellenlängendispersiven Gitter und fünf passend positionierter Detektoren) [56] in einem tragbaren Instrument realisiert werden.

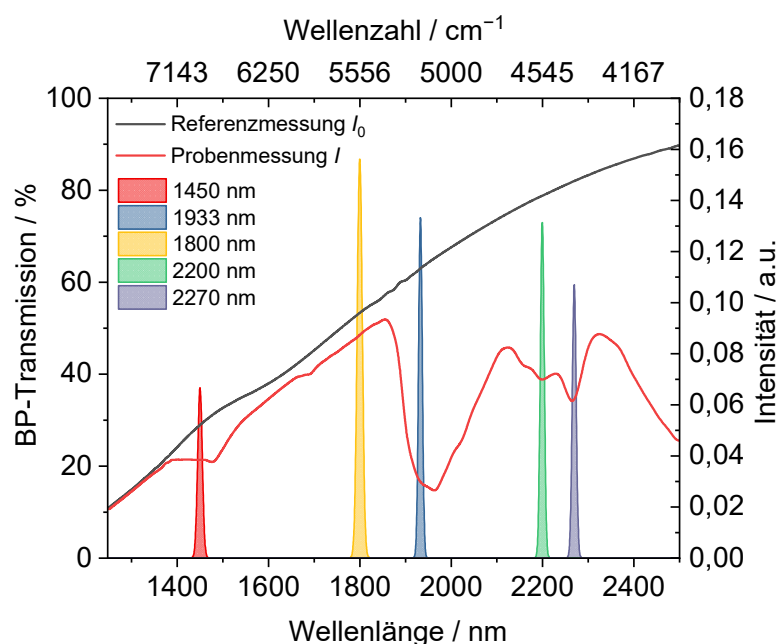


Abbildung 6.5: Transmissionsprofile der für die Simulation der Sensormessdaten verwendeten Bandpassfilter. Gezeigt sind auch beispielhafte Spektren der Referenz- und Probenmessung einer Probe mit 40 Gew.% Harnstoff und 20 Gew.% DMU bei 200 µm Dicke.

Tabelle 6.2: Herstellerdaten der für die Simulation der Sensormessdaten verwendeten Bandpassfilter.

| Hersteller | Zentralwellenlänge / nm | FWHM / nm |
|--------------------------|-------------------------|-----------|
| ThorLabs (FB1450-12) | 1450 | 12 |
| Spectrogon (NB-1800-013) | 1800 | 13 |
| Spectrogon (NB-1933-011) | 1933 | 11 |
| Spectrogon (NB-2200-010) | 2200 | 10 |
| Spectrogon (NB-2270-010) | 2270 | 10 |

6.4 Zusammenfassung

Eine neuartige optische Absorptionsmethode zur Charakterisierung von dünnen Filmen aus wässrigen Harnstoff-/Dimethylharnstoff-Lösungen wurde anhand von NIR-Absorptionsmessungen von Harnstoff- und Dimethylharnstoff-Lösungen bei Konzentrationen von 0–40 Gew.% und Filmdicken von 100–1000 μm bei Raumtemperatur (293 K) demonstriert. Die Messtechnik basiert auf Absorptionsverhältnissen bei charakteristischen NIR-Wellenlängen (1450, 1933, 2200 und 2270 nm), die anhand von FTIR-Messungen von Absorptionsspektren von Wasser/Harnstoff/Dimethylharnstoff-Lösungen im jeweiligen interessierenden Wellenlängenbereich von zwei markanten Wasserbanden ausgewählt wurden. Der größte gemessene Fehler bei der Filmdicke betrug 8,3 %, bei der Harnstoffkonzentration 8,5 % und bei der Dimethylharnstoffkonzentration 11,1 %. In dieser Arbeit wurden Absorptionsspektren für Wasser/Harnstoff/Dimethylharnstoff-Lösungen und die erstmalige Verwendung der Absorptionsbanden bei 2200 und 2270 nm mit entsprechenden maximalen Absorptionskoeffizienten von 40 und 46 cm^{-1} für die Charakterisierung von Wasser/Harnstoff/Dimethylharnstoff-Dünnschichten vorgestellt. Die Eignung dieser Methode für einen Absorptionssensor mit einer bandpassgefilterten Breitbandlichtquelle wurde untersucht. Dazu wurden mit FTIR gemessene Transmissionswerte über typische Bandbreiten von handelsüblichen Interferenzfilter-Transmissionsprofilen integriert und mit diesen Werten Schichtdicken und Konzentrationen bestimmt. Es wurde eine typische Abweichung von 1 % von den durch spektral scharfe FTIR-Transmissionen gemessenen Werten ermittelt.

7 Bildgebende Messung der Wasserfilmdicke auf Grundlage zeitmultiplexer Nahinfrarot-Absorption

7.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die bildgebende Messung der Dicke von Flüssigwasser-Dünnschichten im Bereich von 100 bis 1500 μm bei konstanter Temperatur, durch Messung des Pixel-zu-Pixel-Verhältnisses der Absorption bei zwei Wellenlängen im nahen Infrarot (NIR) bei 1400 nm, mit einer InGaAs-Focal-Plane-Array-Kamera demonstriert. Die Inhalte dieses Kapitels sind in Ref. [113] publiziert. Dabei beruht der Inhalt vollständig auf meiner eigenen experimentellen Arbeit. Die endgültige Fassung der jeweiligen Veröffentlichung wurde zusammen mit den Koautoren verfasst. Dabei haben diese auch zur Strukturierung und Formulierung des Artikels beigetragen. Die Experimente wurden in einer Reflexionsanordnung mit Filmen aus reinem Wasser und Wasser/Ethanol-Gemischen auf undurchsichtigen Oberflächen unter Verwendung von zwei Beleuchtungs-Detektions-Konfigurationen durchgeführt. Bei einem Schema wird die spiegelnde Reflexion von einfallendem und reflektiertem linear polarisiertem Diodenlaserlicht unter dem Brewster-Winkel verwendet. Dies ermöglicht die Detektion von Signallicht, das den Flüssigkeitsfilm zweimal durchquert hat, wobei unerwünschte Teilreflexionen der einfallenden Strahlen an den Grenzflächen der vorderen Oberfläche (Luft/Fenster und Fenster/Wasser bei Filmen, die durch ein Abdeckglas gehalten werden, oder Luft/Wasser bei freistehenden Filmen) kaum stören. Bei der zweiten Konfiguration befand sich die Detektionskamera senkrecht über der Oberfläche, wobei das detektierte Licht durch die Probe hindurchging und von der Trägeroberfläche diffus gestreut wurde. Bildgebende Messungen der Filmdicke mit beiden Konfigurationen wurden erfolgreich demonstriert. Zeitaufgelöste Messungen erfassen die Dynamik von fließenden Wasserfilmen oder von Wellen, die durch das Auftreffen von Tropfen entstehen.

7.2 Experimenteller Aufbau

Der optische Aufbau des Zwei-Wellenlängen-Laserabsorptionssensors im Reflexionsmodus ist in Abbildung 7.1 für zwei verschiedene Anordnungen der Detektionskamera dargestellt. Das Licht von zwei DFB-Diodenlasern, die bei 1353 und 1469 nm emittieren, wurde kombiniert und in eine polarisationserhaltende Einmodenfasern (Panda, PM-SMF) eingekoppelt. Die beiden Laser wurden in einem Zeitmultiplex-Modus betrieben; ein Laser wurde für 1 ms ein- und für 4 ms ausgeschaltet, dann wurde der andere Laser ein- und ausgeschaltet, wobei die Laserpulsrate mit der 200 Hz-Bildrate der Kamera synchronisiert wurde. Die

Gesamtlaserleistung wurde für jede Ausrichtung mit faserbasierten optischen Abschwächern (Thorlabs FA10T und Thorlabs NENIRXXB) variiert (A in Abbildung 7.1), um die Beleuchtungsintensität anzupassen und ein ausreichendes Signal an die Kamera zu liefern, während eine Sättigung des Pixelarrays vermieden wurde.

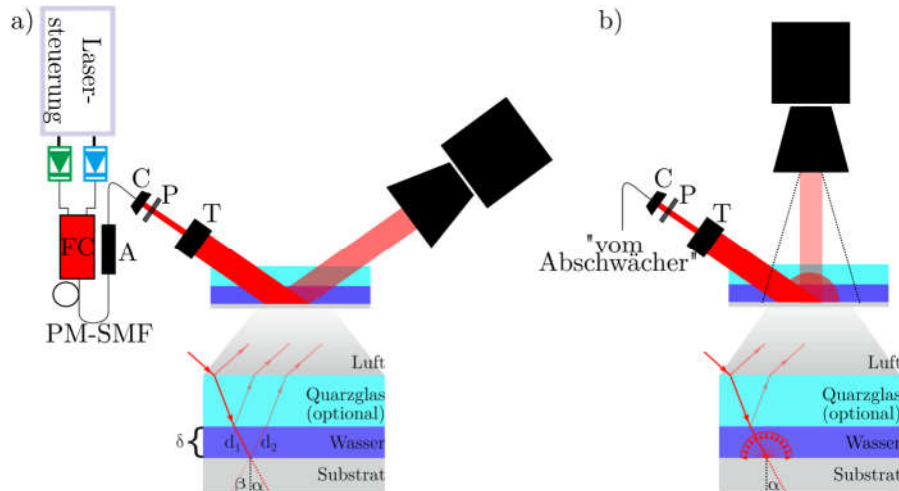


Abbildung 7.1: Optischer Aufbau eines Zeitmultiplex-(TDM)-Dünnschicht-Absorptionsbildsensors im Reflexionsmodus, der das spiegelnd reflektierte Licht von einem polierten Substrat (a) oder das diffus zurückgestreute Licht von einer matten Oberfläche (b) nutzt. FC: Faserkombinierer, PM-SMF: Polarisationserhaltende Singlemode-Faser, A: Dämpfungsglied, C: Kollimator, P: Polarisator, T: Teleskop-Optik. Eine vergrößerte Ansicht der in das Probenvolumen eintretenden und aus ihm austretenden Strahlen ist unter jedem Aufbau dargestellt. Das Quarzfenster ist optional und wird hier verwendet, um variable Schichtdicken für Kalibrierungsmessungen zu erzeugen.

Das aus der Faser austretende Licht wurde kollimiert, durch einen linearen Polarisator geleitet, der so ausgerichtet war, dass das Licht parallel zur Einfallsebene übertragen wurde, und durch ein Teleskop aufgeweitet, bevor es auf eine elliptische Fläche von $30 \times 20 \text{ mm}^2$ des Flüssigkeitsfilms auftraf. Es wurden zwei Arten von Substraten verwendet: Aluminiumplatten mit einer polierten Oberfläche für starke Spiegelreflexion und Aluminiumsubstrate mit einer matten Oberfläche für diffuse Reflexion. Die polierte Platte wurde durch mechanisches Polieren einer glatten, maschinell bearbeiteten Oberfläche hergestellt, während die matte Oberfläche durch Sandstrahlen mit einer Oberflächengüte von $\pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ erzeugt wurde. Für Kalibrierungsmessungen wurde ein dünner Wasserfilm zwischen der Aluminiumplatte und einer polierten Quarzplatte (Fenster) eingeschlossen, die auf Abstandshaltern aus Stahl bekannter Dicke gelagert und festgeklemmt wurde. Die dynamische Abbildung der Flüssigkeitsfilmdicke wurde für Wasserfilme mit und ohne Deckglas demonstriert. Man beachte, dass im Prinzip alle Oberflächen, die genügend Licht zum Detektor streuen, für diese Messmethode geeignet sind. Dazu gehören neben Aluminium auch andere

in der Praxis relevante Metalle wie Nickel, Titan (Sprühkühlung von Turbinen) und rostfreier Stahl (selektive katalytische Reduktion in Abgasrohren).

Es wurden zwei verschiedene Konfigurationen für die Lichtdetektion verwendet. Abbildung 7.1a zeigt die Ausrichtung der Kamera entlang der Achse der spiegelnden Reflexion für Messungen an polierten Aluminiumsubstraten. Hier wurden die Reflexionen an der Vorderseite der Oberfläche minimiert, indem der einfallende Strahl parallel zur Einfallsebene polarisiert und bis nahe an den Brewster-Winkel für die Quarz-/Wasseroberfläche ($55,4^\circ$) ausgerichtet wurde. Da Reflexionen an der Vorderseite von Platte und/oder Grenzfläche zwischen Platte und Flüssigkeit nicht durch den Flüssigkeitsfilm verlaufen, erzeugen sie ein Störsignal am Detektor. Liegt die Polarisationssebene der Laserstrahlung parallel zur Einfallsebene, wird, verglichen mit senkrechter Polarisation, gemäß der Fresnel'schen Formeln die Reflexion an diesen Grenzflächen um mindestens den Faktor 10 unterdrückt. Das vom Substrat reflektierte Laserlicht (nachdem es den Flüssigkeitsfilm zweimal durchlaufen hatte) wurde von der Kamera (Xenics Cheetah-640CL, LOT Quantum Design) aufgenommen. Abbildung 7.1b zeigt eine alternative Detektoranordnung, die für Messungen mit diffuser Oberflächenstreuung verwendet wird. Hier ist die Kamera senkrecht zum Film in der Draufsichtposition über dem Substrat ausgerichtet, wodurch die Aufnahme von Licht aus unerwünschter spiegelnder Reflexion vermieden wird.

7.2.1 Detektorcharakteristik

Die NIR-Kamera verfügt über einen InGaAs-Sensor mit 640×512 Pixeln, der für Licht von $0,9\text{--}1,7 \mu\text{m}$ empfindlich ist. Die Integrationszeit der Kamera betrug 1 ms und wurde mit der Einschaltdauer des Lasers synchronisiert. Das Licht wurde mit einer Blende von $f/1,4$ und einem Kameraobjektiv mit einer Brennweite von $f = 25 \text{ mm}$ (Kowa LM25HC) aufgenommen. Der mit dem Laser beleuchtete Teil des dünnen Films wurde auf die zentralen 160×220 Pixel abgebildet. Diese Grenze wird durch die Bildaufnahmegeschwindigkeit des Computers bestimmt. Die Kamera wurde mit einem 12-Bit-Digitalisierer ausgelesen, der einen Dynamikbereich von $0\text{--}4096 \text{ Counts/Pixel}$ bietet. Die Bildintensität wurde mit Hilfe der Laserabschwächer für jede Versuchskonfiguration so eingestellt, dass das Maximum auf jedem Pixel $<3900 \text{ Counts}$ war. Die minimale Bildintensität nach der Absorption betrug $>900 \text{ Counts}$. Die Hintergrundintensität oder das Dunkelsignal der Kamera (Kamerasignal ohne Laserbestrahlung, ca. 600 Counts) wurde vor jedem Experiment gemessen und subtrahiert. Die Intensitätsschwankung von Bild zu Bild betrug ca. 3% für die Hintergrundintensität und ca. $0,5 \%$ für eine hintergrundkorrigierte Laserintensität von 3300 Counts .

Die zeitliche Abstimmung der Kamera wurde mit den einzelnen Laserpulsen synchronisiert, was in einer Bildfrequenz von 200 Hz resultiert; für die Auswertung der Flüssigkeits-

filmdicke (siehe unten) wird ein Bildpaar (eines für jede Laserwellenlänge) benötigt, was zu einer effektiven Messfrequenz von 100 Hz führt. Diese Messrate wurde in diesen Experimenten durch die Bildaufnahmegeschwindigkeit des Computers über eine Kamera-Link-Schnittstelle und nicht durch die maximale Bildwiederholrate der Kamera (800 Hz, laut Datenblatt) begrenzt. Bei der hier gewählten Kamera-Integrationszeit von 1 ms könnten die hier präsentierten Demonstrationsmessungen mit einem geeigneten Computer eine Messwiederholrate von 400 Hz (bei voller Pixelauflösung) bei gleichem Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen; es wird vermutet, dass mit einem reduzierten Bildbereich die gleiche Kamera mit einem solchen schnelleren Computer bei kHz-Messraten mit ähnlichem Signal-Rausch-Verhältnis verwendet werden könnte (siehe Kapitel 8).

Die räumliche Auflösung der Kamera wurde mit einem Auflösungstesttarget NBS 1963A (Thorlabs) gemessen und anhand einer Kontrastübertragungsfunktion (CTF) berechnet, die wie folgt definiert ist:

$$\text{CTF} = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (7.1)$$

wobei I_{\max} und I_{\min} die gemessenen Intensitäten in der Lücke zwischen und innerhalb benachbarter Balken des Testtargets sind. Es wird definiert, dass die kleinste lateral auflösbare Struktur erreicht ist, wenn der Abstand zwischen benachbarten Balken zu einer CTF von 0,50 führt. Dies hätte eine räumliche Auflösung von 313 μm zur Folge.

7.2.2 Wahl des Spektralbereichs

Eine Datenbank der temperaturabhängigen spektralen Absorptionskoeffizienten wurde zuvor mit einer temperaturstabilisierten Quarzküvette (Hellma, 1 mm optische Weglänge) und einem FTIR-Spektrometer (Bruker, Vertex 80, spektrale Auflösung 2 cm^{-1}) erstellt [56]. Die Absorptionskoeffizienten für flüssiges Wasser im Temperaturbereich von 298–338 K und im Wellenlängenbereich zwischen 5500 und 8000 cm^{-1} sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die rechte y -Achse zeigt die Variation des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur, d.h., die Temperaturempfindlichkeit der spektralen Intensität. Man beachte, dass der Absorptionskoeffizient für 6944 cm^{-1} (1440 nm) relativ groß und für 7570 cm^{-1} (1321 nm) relativ klein ist. Darüber hinaus sind die Werte der Absorptionskoeffizienten bei diesen Wellenlängenpositionen unabhängig von der Temperatur. Würde man Laser bei diesen Wellenlängen verwenden, wären die Messungen unabhängig von der Temperatur [15]. Leider standen für die Demonstrationsmessungen keine Laser bei diesen Wellenlängen zur Verfügung; stattdessen wurden Laser bei nahegelegenen Wellenlängen von 1469 nm (6807 cm^{-1}) für starke Absorption und 1353 nm (7390 cm^{-1}) für schwache Absorption verwendet. Bei

der in Abbildung 7.2 gezeigten Temperaturänderung von 40 K variieren die beiden Absorptionskoeffizienten um 14 %; für die hier berichteten Messungen wird abgeschätzt, dass die Wasserfilmtemperatur mit einer Genauigkeit von weniger als 3 K konstant war, was zu einem Fehler von weniger als 2 % bei der Bestimmung der Schichtdicke führt.

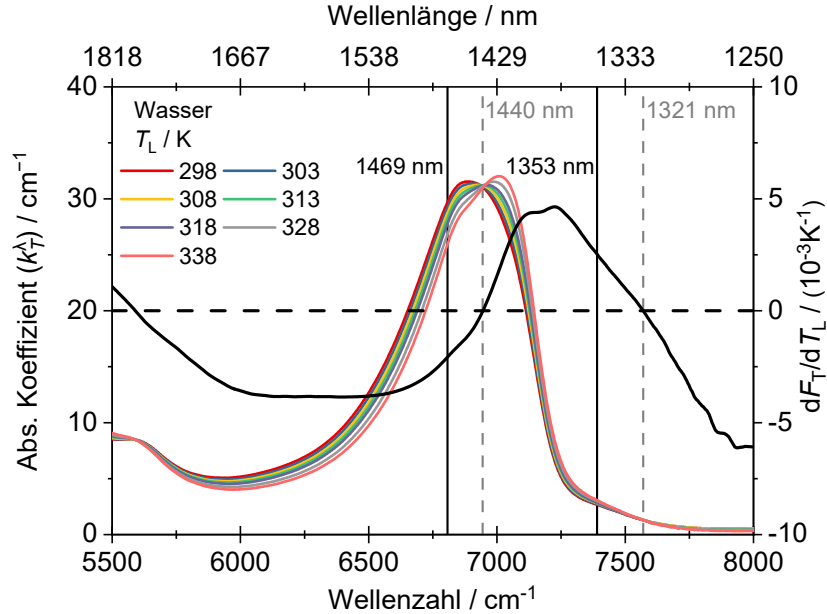


Abbildung 7.2: NIR-Absorptionskoeffizient von reinem Wasser für Temperaturen von 298–338 K, gemessen durch FTIR-Spektrometrie in einer beheizten Zelle mit einer Schichtdicke von 1 mm. Man beachte, dass der Absorptionskoeffizient bei 6944 und 7570 cm^{-1} (1440 und 1321 nm) unabhängig von der Temperatur ist. Ebenfalls dargestellt ist die Veränderung des Absorptionsquerschnitts mit der Temperatur (schwarze Linie, rechte y -Achse).

7.2.3 Messprinzip

Die Dicke des Wasserfilms wurde durch Messung der optischen Absorption mit zwei DFB-Diodenlasern unter Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gleichung (3.10)) und anschließender Verhältnisbildung (Gleichung (3.11)) bestimmt. Hier sind allerdings die Schichtdicke des wässrigen Films δ und die optische Absorptionsweglänge $d = d_1 + d_2$ nicht gleich, da der Lichtweg nicht senkrecht durch die Probe verläuft (Abbildung 7.1). Somit müssen die Ausrichtung des Laserstrahls und der Blickwinkel der Kamera in Bezug auf die Ebene des Flüssigfilms berücksichtigt werden. Die optische Weglänge d steht dann gemäß Gl. (7.2) in direktem Zusammenhang mit der Filmdicke δ :

$$d = d_1 + d_2 = \delta \frac{\cos(\alpha) + \cos(\beta)}{\cos(\alpha) \cos(\beta)} \quad (7.2)$$

Die Winkel α und β (vgl. Abbildung 7.1) beschreiben in Bezug auf die Normale der Filmoberfläche die Ausrichtung des einfallenden Laserstrahls bzw. den Blickwinkel der Kamera. Für das polierte Substrat ist $\alpha = \beta = \text{Brewster-Winkel}$, während für das diffus reflekt-

tierende Substrat $\beta = 0^\circ$ gilt. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\delta = \frac{\cos(\alpha) \cos(\beta)}{\cos(\alpha) + \cos(\beta)} \frac{1}{k_{T_L}^{1353} - k_{T_L}^{1469}} \ln \frac{I_0^{1469} I_0^{1353}}{I_0^{1469} I_0^{1353}} \quad (7.3)$$

Dabei sind I^λ und I_0^λ die jeweiligen gemessenen und hintergrundkorrigierten Lichtintensitäten an jedem Pixel bei der gegebenen Wellenlänge.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Bildgebende Messungen bekannter Filmdicken

Um die Möglichkeiten des Sensors zu validieren, wurden flüssige Proben in einer Zelle mit bekannter, homogener Filmdicke (erreicht mit Abstandshaltern von 100–300 μm) bei Raumtemperatur für polierte und matte Filmträgersubstrate präpariert; die erhaltenen 2D-Bilder waren mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ einheitlich, und die vorgegebene Wasserfilmdicke wurde innerhalb von $\pm 8\%$ gemessen. Die Möglichkeiten der 2D-Bildgebung lässt sich jedoch besser mit strukturierten dünnen Schichten demonstrieren. Abbildung 7.3a zeigt ein Beispiel, bei dem die in Abbildung 7.1a gezeigte Strahl–Detektor-Konfiguration eingesetzt und ein Wasserfilm zwischen einem Deckglas und einem polierten Substrat gemessen wurde. Die „Struktur“ wurde durch Einspannen der Zelle (bestehend aus Substrat, Abstandshaltern und Deckglas) mit unterschiedlich hohen Abstandshaltern oben und unten (260 bzw. 100 μm) erzeugt. Dadurch entsteht ein Film, dessen Dicke in Abbildung 7.3a in Einfallsrichtung des Laserstrahls linear von unten nach oben variiert. Die Profillinie auf der rechten Seite zeigt daher die nahezu lineare Variation der Filmdicke zwischen den beiden Abstandshaltern; dagegen zeigt die Profillinie senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Laserstrahls (oben in Abbildung 7.3a) die konstante Dicke von etwa 200 μm , die für eine Kurve auf halbem Weg zwischen der Ober- und Unterseite der Zelle erwartet wird. Da die Zelle rund ist und mit drei Schrauben geklemmt wird, lassen sich die Klemmschrauben nicht richtig festziehen, wenn Abstandshalter unterschiedlicher Dicke zur Trennung von oben und unten verwendet werden, sodass Undichtigkeiten vorhanden sind; dies erklärt die sichtbaren Strukturen in der Schichtdickenverteilung auf der linken Seite der abgebildeten Bildregion.

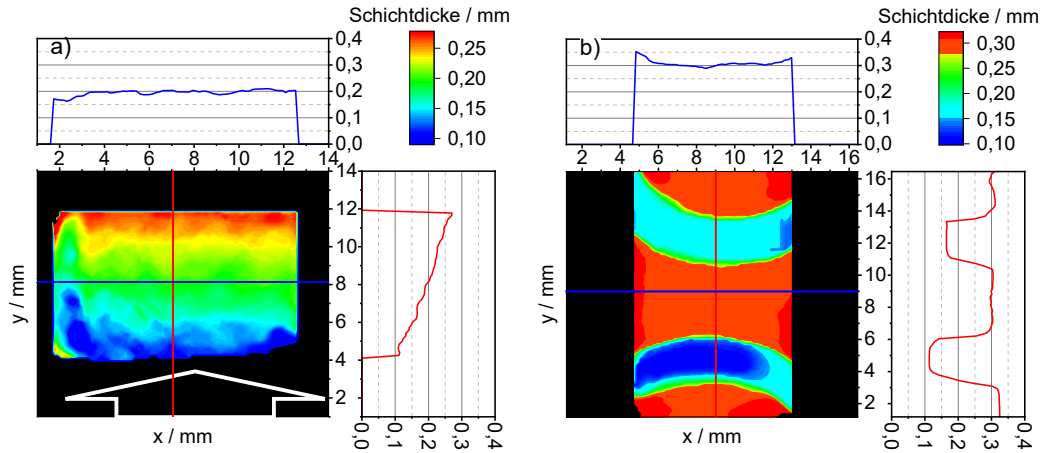


Abbildung 7.3: 2D-Filmdickenbilder (farbkodierte Schichtdickenwerte) und Profildigramme entlang zweier orthogonaler Achsen über dem Bild (rote und blaue Linien). Nicht bearbeitete Bildbereiche sind schwarz maskiert. (a) Spiegelreflexionsmodus (Abbildung 7.1a) für eine polierte Aluminiumoberfläche; (b) orthogonaler Reflexionsmodus (Abbildung 7.1b) für eine diffuse oder matte Aluminiumoberfläche. Der weiße Pfeil in der linken Abbildung zeigt die Einfallsrichtung der Laserstrahlen auf die Platte.

In Abbildung 7.3b wird ein mattes Substrat verwendet und die Kamera senkrecht über dem Substrat positioniert. Hier sind Deckglas und Substrat durch 300 μm dicke Abstandshalter getrennt. Zwei „Stufen“ in der Schichtdicke werden erzeugt, indem ein bogenförmiger Abstandshalter von 150 μm auf dem Substrat etwa ein Viertel des Abstands von der Oberseite von Abbildung 7.3b und ein Abstandshalter von 200 μm etwa ein Viertel des Abstands von der Unterseite von Abb. 3b positioniert wird. Die verfügbaren Abstandshalter sind gekrümmt, wie man an der gekrümmten Struktur auf dem Bild der gemessenen Wasserfilmdicke erkennen kann. Das Bild zeigt die erwartete verringerte Dicke des Wasserfilms an diesen Stellen, an denen der Raum zwischen Substrat und Deckglas durch die Abstandshalter verringert wird. Bei den Abstandshaltern handelt es sich um blanke Edelstahlteile, und die angewandte Verhältnismethode ist ziemlich unempfindlich gegenüber der Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Objekte im Sichtfeld der Kamera. Man beachte, dass der Abstandshalter in der unteren Hälfte von Abbildung 7.3b verzerrt sein kann, da er nicht zwischen Substrat und Deckglasplatte eingeklemmt ist, was zu einem variablen Bereich der Flüssigkeitsdicke zwischen Deckglas und Abstandshalter führt. Die durch Fehlerfortpflanzung auf der Grundlage der Parameter in Gleichung (7.3) berechnete Unsicherheit der Flüssigfilm-Dickenmessung betrug etwa 8 % für die Messungen mit der polierten Substratoberfläche (Konfiguration (a) in Abbildung 7.1) und 8,9 % für die Messungen mit der diffusen Substratoberfläche (Konfiguration (b) in Abbildung 7.1). Im letzteren Fall muss die zusätzliche Unsicherheit in den Weglängen des diffus rückgestreuten Lichts, das die Kamera erreicht, berücksichtigt werden (Skizze in Abbildung 7.1b). Dieser Fehler ist auf Licht zu-

rückzuführen, das nicht unter $\beta = 0^\circ$ reflektiert wird. Der maximale Winkel des Lichts, den die Kamera erfassen kann, beträgt 18° in Bezug auf die Normale der Filmoberfläche, was zu einem zusätzlichen Fehler von 0,9 % in der Filmdicke führt. Der Unterschied im Einfallswinkel zwischen gefüllter und leerer Zelle führt zu einer räumlichen Verschiebung von maximal 15 Pixeln, was 220 μm entspricht. Dieser Fehler ist kleiner als die derzeit erreichbare räumliche Auflösung des Kamerasystems von 313 μm .

7.3.2 Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung (eingeschlossener Film)

Es wurden ebenfalls Experimente mit zeitlich veränderlichen Wasserfilmen durchgeführt, die zwischen dem Substrat und einem transparenten Abdeckglas aufgenommen wurden. Die Messzelle mit einem matten Substrat wurde mit 200 μm dicken Abstandshaltern versehen und mit Wasser befüllt. Der dadurch entstehende gleichmäßige Wasserfilm ist im Bild in Abbildung 7.4a zu sehen. Nach dem Start der Kameraaufnahmen zu einem späteren Zeitpunkt wurde der Wasserfilm mit einem Luftstrom aus einer Spritzennadel gespült, wodurch Wasser aus der Zelle ausgestoßen wurde, wie in der Bildfolge in Abbildung 7.4b ($t + 100$ ms), Abbildung 7.4c ($t + 500$ ms) und Abbildung 7.4d ($t + 700$ ms) zu sehen ist. Diese Bilder stammen aus einem Film, der mit einer Wiederholrate von 100 Bildern pro Sekunde aufgenommen wurde, und jedes Bild in Abbildung 7.4 ist das Ergebnis einer jeweils einzigen 1 ms langen Integrationszeit der Kamera für beide Messwellenlängen. Die Verdrängung des Wassers zwischen Substrat und Abdeckglas wird durch diese Luftspülung deutlich erkennbar: nach 700 ms Spülung zeigt Abbildung 7.4d, dass fast das gesamte Wasser verdrängt wurde, mit Ausnahme einiger kleiner Tröpfchen oder Pfützen, die noch an der Oberfläche des Substrats oder dem Abdeckglas haften.

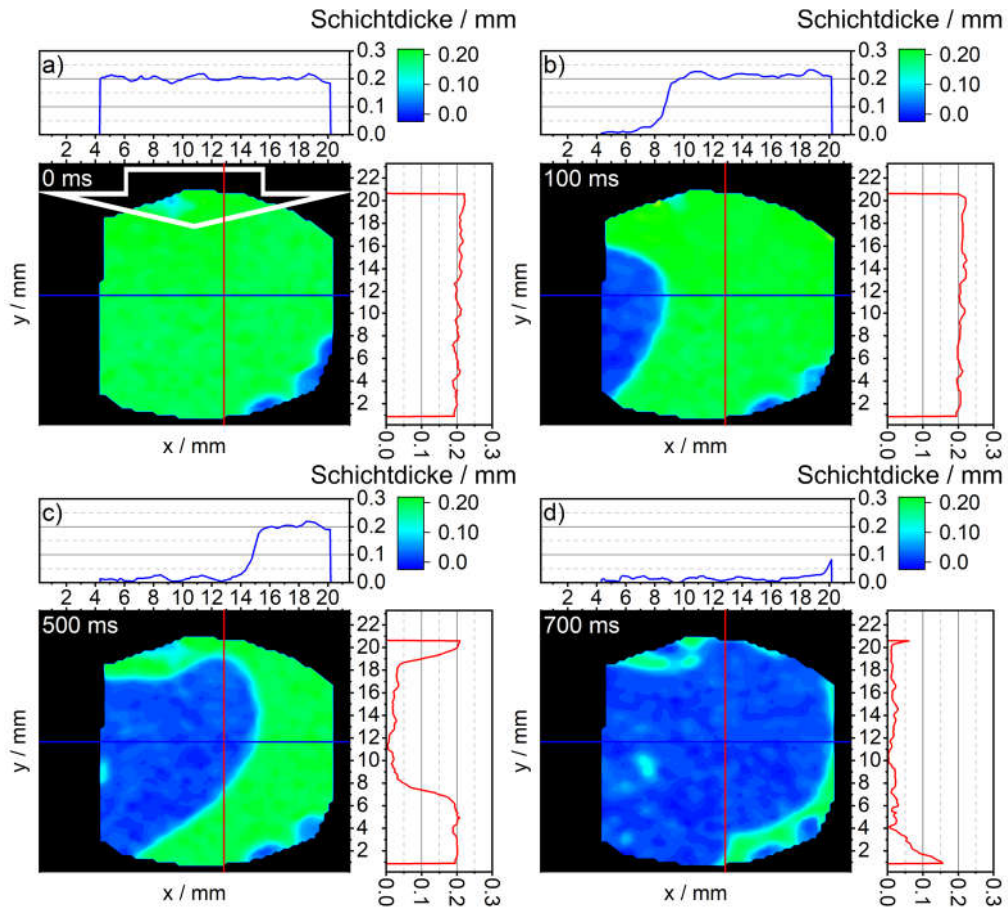


Abbildung 7.4: Bilder der Wasserfilmdicke zwischen Substrat und Deckglas mit $200\ \mu\text{m}$ Abstandshaltern. Jedes Bild stammt aus einem Film mit $100\ \text{Bildern/s}$ und $1\ \text{ms}$ Kameraintegration. (a) Wasserfilm zwischen den Platten bei gefüllter Zelle, (b) nach $100\ \text{ms}$ Luftspülung beginnt das Wasser aus der Zelle zu fließen, (c) nach $500\ \text{ms}$: Mehr Wasser wird ausgestoßen, (d) nach $700\ \text{ms}$: Fast das gesamte Wasser wurde aus der Zelle verdrängt. Der weiße Pfeil oben links zeigt die Richtung an, in der die Laserstrahlen auf die Zelle auftreffen.

7.3.3 Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung freier Filme

Freistehende Filme aus flüssigem Wasser auf einem Substrat haben aufgrund der starken Oberflächenspannung eine Dicke in der Größenordnung von wenigen Millimetern. Bei den für diese Demonstration verwendeten Wellenlängen sind solche Filme für das Licht bei $6807\ \text{cm}^{-1}$ ($1469\ \text{nm}$) optisch dicht, sodass zur Abbildung freistehender reiner Wasserfilme ein Laser im Bereich niedrigerer Absorptionskoeffizienten erforderlich ist. Zu diesem Zweck wurde der Laser bei $6807\ \text{cm}^{-1}$ durch einen Laser bei $7183\ \text{cm}^{-1}$ ($1392\ \text{nm}$) ersetzt, wodurch der Absorptionskoeffizient im Vergleich zum ersten Laser um etwa das Dreifache reduziert wurde. Ferner wurde die Oberflächenspannung durch die Herstellung einer 1:1 Ethanol-Wasser-Mischung verringert. Dadurch entsteht ein ca. $1\ \text{mm}$ dicker, freistehender Film. Ethanol absorbiert bei den beiden für diese Demonstration verwendeten Wellenlängen

nicht, so dass der Absorptionskoeffizient des Gemischs ungefähr proportional zum Anteil des Ethanolgehalts reduziert wird [117].

Die Dynamik eines fließenden, freistehenden Films des flüssigen Wasser-Ethanol-Gemischs, der vom Bildgebungssystem erfasst wurde, ist in den vier Bildern eines 100 Hz-Films in Abbildung 7.5 dargestellt. Dabei trifft die Flüssigkeit aus einer Spritze von der linken Seite in Abbildung 7.5 auf das mattierte Substrat auf, welches von links nach rechts nach unten geneigt ist, so dass die Schwerkraft zum Fließen des Flüssigkeitsfilms beiträgt. Abbildung 7.5a zeigt das nahezu trockene Substrat vor der Injektion; Abbildung 7.5b wurde 370 ms nach Beginn der Injektion (aSOI) aufgenommen, als die Flüssigkeitsspitze gerade in das Sichtfeld (FOV) des beleuchteten Substrats eintritt. Abbildung 7.5c, aufgenommen 1200 ms nach der Injektion, zeigt den Flüssigkeitsstrom, der die untere Hälfte des Substrats durchquert, während bei 3230 ms nach der Injektion (Abbildung 7.5d) ein gut entwickelter Flüssigkeitsstrom mit einer Dicke von etwa 1,5 mm fast die gesamte Breite des Sichtfelds ausfüllt.

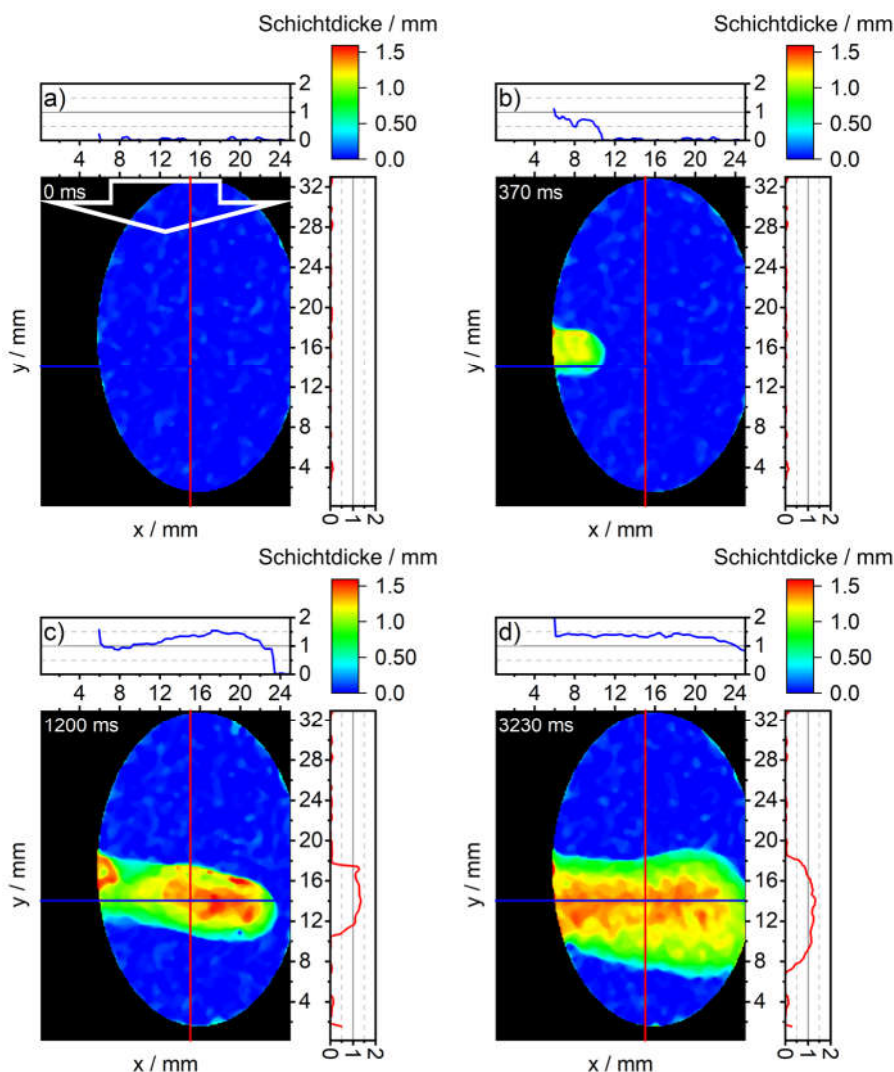


Abbildung 7.5: Bilder mit einer Kamera-Integrationszeit von 1 ms aus einem 100 Hz-Film eines Flüssigkeitsstroms (1:1 Wasser/Ethanol-Gemisch, nach Masse), der mit einer Spritze (links außerhalb des Bildes) auf ein geneigtes mattes Substrat gespritzt wurde (schwerkraftunterstütztes Fließen von links nach rechts). (a) Nahezu trockenes Substrat vor dem Aufprall der Flüssigkeit, (b–d) Flüssigkeitsfluss 370, 1200 bzw. 3230 ms nach dem Aufprall. Der weiße Pfeil (in a) zeigt die Richtung des Auftreffens der Laserstrahlen auf das Substrat an.

7.3.4 Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung (Tropfeneinschlag auf Wasseroberfläche)

Das bildgebende Absorptionsmessverfahren zur Erfassung von Wellen, die sich über dünne Flüssigkeitsfilme ausbreiten, ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Hier wird das matte Substrat mit einem etwa 1 mm dicken Film aus dem Wasser/Ethanol-Gemisch bedeckt und mit einer Spritze ein Tropfen des Gemischs auf den Film getropft. Abbildung 7.6a zeigt den Moment, in dem sich der Tropfen der ebenen Filmoberfläche nähert. Der Schatten des Flüssigkeitstropfens erscheint als „Leerstelle“ im Flüssigkeitsfilm: das Laserlicht fällt unter einem Winkel ein und fast kein Laserlicht wird vom Tropfen durchgelassen, wodurch ein

Schatten auf dem Film entsteht. Abbildung 7.6b ist ein Bild aus dem 100 Hz-Film, das 40 ms später aufgenommen wurde und in dem die durch das Auftreffen des Tropfens erzeugten ausgehenden sphärischen Wellen im Film deutlich zu erkennen sind.

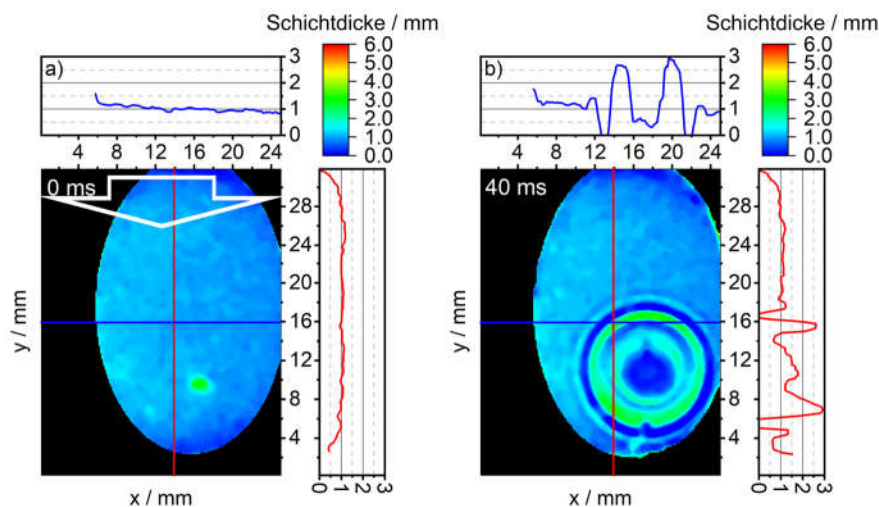


Abbildung 7.6: Zwei Bilder aus einer 100 Hz-Bildserie mit einer Kamera-Integrationszeit von 1 ms eines Flüssigkeitstropfens (Wasser/Ethanol-Gemisch), der auf ein mattes Substrat auftrifft, das mit einem ~ 1 mm dicken Flüssigkeitsfilm desselben Gemischs bedeckt ist. (a) Schatten eines Flüssigkeitstropfens in der Luft über der Oberfläche des Films; (b) ausgehende kreisförmige Wellen nach dem Auftreffen des Tropfens auf die Oberfläche. Der weiße Pfeil zeigt die Richtung des Auftreffens der Laserstrahlen auf das Substrat an.

7.4 Zusammenfassung

Die Abbildung dünner Flüssigwasserfilme bei konstanter Temperatur wurde anhand der optischen Absorption von Licht aus zwei mittels Zeitmultiplexing betriebenen NIR-Diodenlasern (1469 und 1353 nm) demonstriert, die mit einer InGaAs-Focal-Plane-Array-Kamera mit hoher Bildfrequenz erfasst wurden. Die Schichtdickenwerte wurden aus den Absorptionsverhältnissen bei den beiden Wellenlängen für jedes Pixel abgeleitet. Die Filme wurden auf lichtundurchlässigen Substraten aufgebracht und mit zwei verschiedenen optischen Beleuchtungs- und Detektionsstrategien beobachtet. Präzise Messungen (Unsicherheit < 9 %) der Dicke von reinen Wasserfilmen wurden für bekannte Filmdicken im Bereich von 100–300 μm demonstriert, indem die Flüssigkeit zwischen einer Quarzglas-Abdeckplatte, die mechanisch durch Abstandshalter von der Substratoberfläche getrennt ist, eingefangen wurde.

Experimente mit Flüssigkeitsfilmdicken, die mit 100 Hz aufgenommen wurden, zeigen die Fähigkeit dieses Verfahrens, die Dynamik von fließenden Filmen zu erfassen. Es wurde über drei verschiedene Beispiele berichtet: Die Luftspülung eines Flüssigkeitsfilms, der zwischen Substrat und Abdeckglas eingeschlossen ist, die Strömung eines freistehenden Flüs-

sigkeitsfilms und die Wellenbewegung eines gestörten freistehenden Flüssigkeitsfilms nach dem Aufprall von Tropfen.

Diese Experimente zeigen die Anwendbarkeit der bildgebenden NIR-Absorption für ein breites Spektrum von Flüssigkeits-Dünnschichtanwendungen. In Anlehnung an unsere früheren Arbeiten [13, 19] können mehrere Unbekannte bestimmt werden, indem die Anzahl der durch zeitliches oder Wellenlängen-Multiplexing mehrerer Laser erhöht wird (z.B. Filmdicke, Temperatur und Konzentration der gelösten Stoffe). Andere Arbeiten [15, 20] haben gezeigt, dass eine geeignete Wahl der Wellenlängen, z. B. temperaturunempfindliche Bereiche im Wasserspektrum, dazu beitragen kann, die Dateninterpretation robuster gegenüber schwankenden Umweltparametern (z.B. Temperatur) zu machen.

Ein wichtiger Punkt für die praktische Anwendung dieser auf Absorption basierenden Charakterisierung von dünnen Flüssigkeitsschichten ist die Möglichkeit, das diffus zurückgestreute Licht von einem Substrat abzubilden, das keine besondere Oberflächenbehandlung erfordert. Bei diesen Abbildungsexperimenten mit einer Integrationszeit von 1 ms konnte ein signifikantes Signal von einem Film auf einem blanken Metallsubstrat erzielt werden. Dies lässt auf ein hohes Potenzial für praktische Anwendungen schließen.

8 Bildgebende Messung von Wasserfilmdicken auf Grundlage zeitmultiplexer Nahinfrarotabsorption mit einer Wiederholrate von bis zu 500 Hz

8.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die bildgebende Messung mit hoher Wiederholrate von Flüssigkeitsfilmdicken im Bereich von 50–1000 μm , die durch auftreffende Wassertropfen eines Sprühnebels auf einer Glasoberfläche entsteht, demonstriert. Das Pixel-für-Pixel-Verhältnis der Sichtlinienabsorption bei zwei durch Zeitmultiplexing betriebenen Nahinfrarot-Wellenlängen (NIR) bei 1440 und 1353 nm wurde mit einer InGaAs-Focal-Plane-Array-Kamera mit hoher Bildwiederholrate erfasst. Es konnten Aufnahmezeiten von 1 kHz und damit Messraten von 500 Hz erreicht werden, die sich gut eignen, um die schnelle Dynamik des Tröpfchen Aufpralls und die anschließende Filmbildung zu erfassen. Die Tröpfchen wurden mit einem Zerstäuber auf die Glasoberfläche gesprüht. Geeignete Absorptionswellenlängenbänder für die Abbildung von Wassertröpfchen/-filmen wurden aus Fourier-Transformations-Infrarot-Spektren (FTIR) von reinem Wasser zwischen 298 und 338 K ermittelt. Bei 1440 nm ist die Wasserabsorption nahezu temperaturunabhängig, was die Messungen robust gegenüber Temperaturschwankungen macht. Zeitaufgelöste, bildgebende Messungen, welche die Dynamik des Auftreffens und die Entwicklung von Wassertropfen erfassen, wurden erfolgreich demonstriert. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in [118] publiziert. Dabei beruht der Inhalt vollständig auf meiner eigenen experimentellen Arbeit. Die endgültige Fassung der jeweiligen Veröffentlichung wurde zusammen mit den Koautoren verfasst. Dabei haben diese auch zur Strukturierung und Formulierung des Artikels beigetragen.

8.2 Experimenteller Aufbau

Der optische Aufbau für die zweifarbige bildgebende Laserabsorptionsmessung von flüssigem Wasser ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus denselben Elementen wie der Aufbau in Kapitel 7.2, weshalb im Folgenden nur die Unterschiede dargestellt werden.

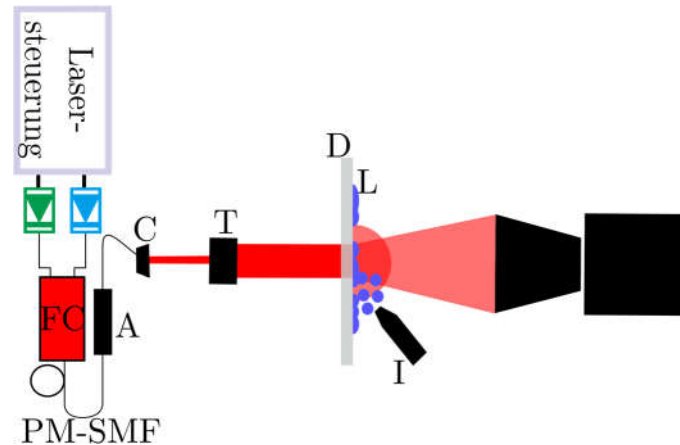


Abbildung 8.1: Optischer Aufbau (Draufsicht) für das Zeitmultiplexverfahren (TDM) zur bildgebenden Messung der Absorption von Wasserfilmen. FC: Faserkombinierer, PM-SMF: Polarisationserhaltende Singlemode-Faser, A: Abschwächer, C: Kollimator, T: Teleskopoptik, D: Diffusorplatte, L: Flüssigkeitströpfchen, I: Injektor/Zerstäuber.

Zum einen wurde der bei 1469 nm emittierende DFB-Diodenlaser durch einen ersetzt, der bei 1440 nm (Nanoplus) emittiert. Der Wert des Absorptionskoeffizienten bei dieser Wellenlängenposition ist im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig (siehe Abbildung 7.2), was die Dickenmessung robust gegenüber lokalen Temperaturschwankungen macht [60]. Auch wenn die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur bei der anderen verwendeten Wellenlänge (1353 nm) nicht Null ist, beträgt die absolute Änderung des Absorptionskoeffizienten über die in Abbildung 7.2 gezeigte Temperaturvariation von 40 K bei dieser nur $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Daraus ergibt sich ein Fehler von weniger als 1,7 % bei der Differenz des Absorptionskoeffizienten über die 40 K Temperaturschwankung (siehe Gleichung (8.1)).

Zum anderen wird die Messung hier in einer Transmissionsanordnung betrieben. Dabei passiert das Licht, bevor es auf die Kamera trifft eine transparente Platte, auf welche die Flüssigkeit mit einem Zerstäuber (Bürkle 0309-3005) gesprüht wird. Die Sprühparameter wurden mit einem Phasendoppler-Anemometer (Dantec Dynamics) für 10 Sprühvorgänge mit jeweils $\sim 200\,000$ Tröpfchen gemessen. Die Tröpfchengröße ist normalverteilt mit einem Mittelwert von $46 \mu\text{m}$ und einer Standardabweichung von $18 \mu\text{m}$, wobei einzelne Tröpfchen einen Durchmesser von bis zu mehreren hundert Mikrometern haben können. Die Geschwindigkeit der Tröpfchen liegt zwischen $0,1$ und 2 m/s . Ein Glasdiffusor mit einer glatten und einer rauen Seite (ThorLabs, N-BK7, 220 Grit) dient als Substrat (glatte Seite zur Sprühdüse hin orientiert) und sorgt gleichzeitig für eine diffuse rückseitige Beleuchtung. Die beiden Laser wurden ebenfalls in einem Zeitmultiplex-Modus betrieben, wobei jeder Laser jedoch abwechselnd für $0,2 \text{ ms}$ ein- und für $0,8 \text{ ms}$ ausgeschaltet wurde und die Laserpulsrate mit der 1-kHz-Bildrate der Kamera bei einer Integrationszeit von $0,2 \text{ ms}$ synchronisiert

wurde. Zwischen Kamera und Objektiv wurde ein 15-mm-Linsentubes montiert, um den Arbeitsabstand zu verringern und die Vergrößerung zu erhöhen. Der mit dem Laser beleuchtete Bereich der Flüssigkeitsschicht wurde auf die zentrale Fläche von 384×312 Pixeln abgebildet, was einem Bildausschnitt von $\sim 11,9 \times 9,6$ mm² entspricht. Da die 1 kHz-Bildrate der Kamera mit den einzelnen Laserpulsen synchronisiert wurde, ergibt sich eine effektive Messrate von 500 Hz, da für die Bestimmung der Flüssigkeitsfilmdicke ein Bildpaar (eines für jede Wellenlänge) erforderlich ist. Zusätzliche Messungen mit einer Kamerabilddate von 2 kHz (Laserpulse 0,1 ms an und 0,4 ms aus) wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt, was zu einer effektiven Messrate von 1 kHz führte. Bei dieser höheren Bildrate reichte die Auslesegeschwindigkeit des Computers nicht aus, und es kam nach einigen Millisekunden zu Bildaussetzern, wodurch die effektive Messzeit begrenzt wurde. Da die Messgeschwindigkeit des Sensors jedoch durch die Auslesegeschwindigkeit und nicht durch die Bildrate der Kamera begrenzt war, könnte dieser Mangel durch eine schnellere Elektronik behoben werden. Die räumliche Auflösung der Kamera ergibt sich analog zu Gleichung (7.1). Dies führt zu einer räumlichen Auflösung von 125 μm .

Durch die Transmissionsanordnung entspricht die geometrischen Absorptionsstrecke nun der Schichtdicke des Wasserfilms. Dadurch vereinfacht sich die Berechnung der Schichtdicke (vgl. Gleichung (7.3)) folgendermaßen:

$$\delta = \frac{1}{k_T^{1353} - k_T^{1440}} \ln \frac{I_0^{1440} I_0^{1353}}{I_0^{1440} I_0^{1353}} \quad (8.1)$$

8.3 Ergebnisse

Abbildung 8.2 zeigt eine Reihe von Bildern in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen, nachdem der Wasserstrahl eines einzelnen Sprühvorgangs auf das Substrat aufgetroffen war. Die Kamera wurde mit einer Bildfrequenz von 1 kHz betrieben, wobei der gesamte Bildbereich auf einen kleineren Bildausschnitt reduziert wurde, was zu einer effektiven Zeitauflösung von 2 ms führte. Der Bildausschnitt beträgt ca. $11,9 \times 9,6$ mm² und die Farbskala spiegelt die ermittelte Schichtdicke des sich bildenden Wasserfilms wider. In den trockenen Bereichen des Substrats können bei der Auswertung der Schichtdicke negative Werte auftreten. Für ein trockenes Substrat ist die berechnete „Schichtdicke“ normalverteilt mit einem Mittelwert von 0 μm und einer Standardabweichung von 2,5 μm , was ein 95 %iges Konfidenzintervall von ± 5 μm ergibt (berechnet aus jedem Pixel der Bildgröße 384×312 für 1000 Bilder). Da dieser Wert im Vergleich zum gesamten Bereich des Farbbalkens klein ist, ist diese Abweichung nicht sichtbar und der Farbbalken wird bei 0 mm beginnend angegeben. Die durch Fehlerfortpflanzung auf der Grundlage der Parameter in Gleichung (8.1) berechnete Unsicherheit der Schichtdickenmessungen betrug etwa 4,5 %. Dieser Fehler ergibt sich

aus den unabhängigen Fehlern der Absorptionskoeffizientenmessungen (1 %), dem Fehler in der Absorptionskoeffizientendifferenz für mögliche Temperaturschwankungen (1,7 %) und dem Fehler in den gemessenen Intensitäten (1,5 %). Der Zerstäuber, mit dem das Wasser eingedüst wurde, befindet sich links im Bild. Daher hat das auftreffende Wasser nicht nur einen gegen das Substrat gerichteten Impuls, sondern auch einen nach rechts gerichteten Fluss. Die Zeitskala in der Abbildung gibt die Zeit nach dem Aufprall des ersten Tropfens an. Der Wasserstrahl wird in Intervallen von ~ 100 ms erzeugt. Während dieser Zeit trifft das eingespritzte Wasser auf das Glassubstrat und bedeckt es teilweise, da die Wassertröpfchen auf der Oberfläche haften und zerfließen. Nach der Injektion bilden sich aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Wassers sowohl ausgedehnte Filme als auch unterbrochene Filme („Inseln“) auf dem Substrat.

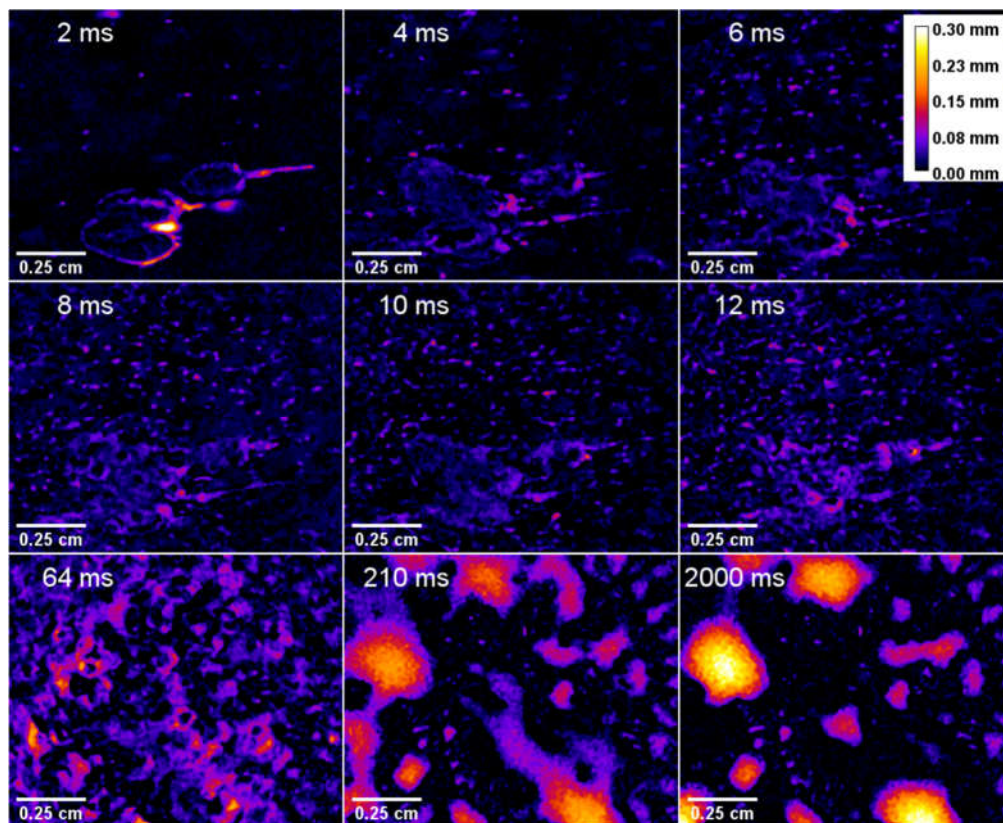


Abbildung 8.2: Bildserie der Oberflächenbenetzung durch einen Wasserstrahl. Der Bildausschnitt entspricht $11,9 \times 9,6$ mm², die Farbskala gibt die Schichtdicke des Wasserfilms an.

Abbildung 8.3 zeigt ein Wassertropfchen, das nach 2 ms auf die Substratoberfläche auftrifft und daraufhin zerplatzt und einen dünnen Wasserstreifen auf dem Substrat hinterlässt. Aufgrund des nach rechts gerichteten Impulses des auftreffenden Tropfens bewegt er sich nach dem Aufprall zunächst weiter in diese Richtung, und die sich bildende „Wasserinsel“ entwickelt auf der rechten Seite eine größere Filmdicke. Nach 10 ms beginnt der Wasserstreifen zum Stehen zu kommen und beginnt sich in der „Wasserinsel“ zu verteilen.

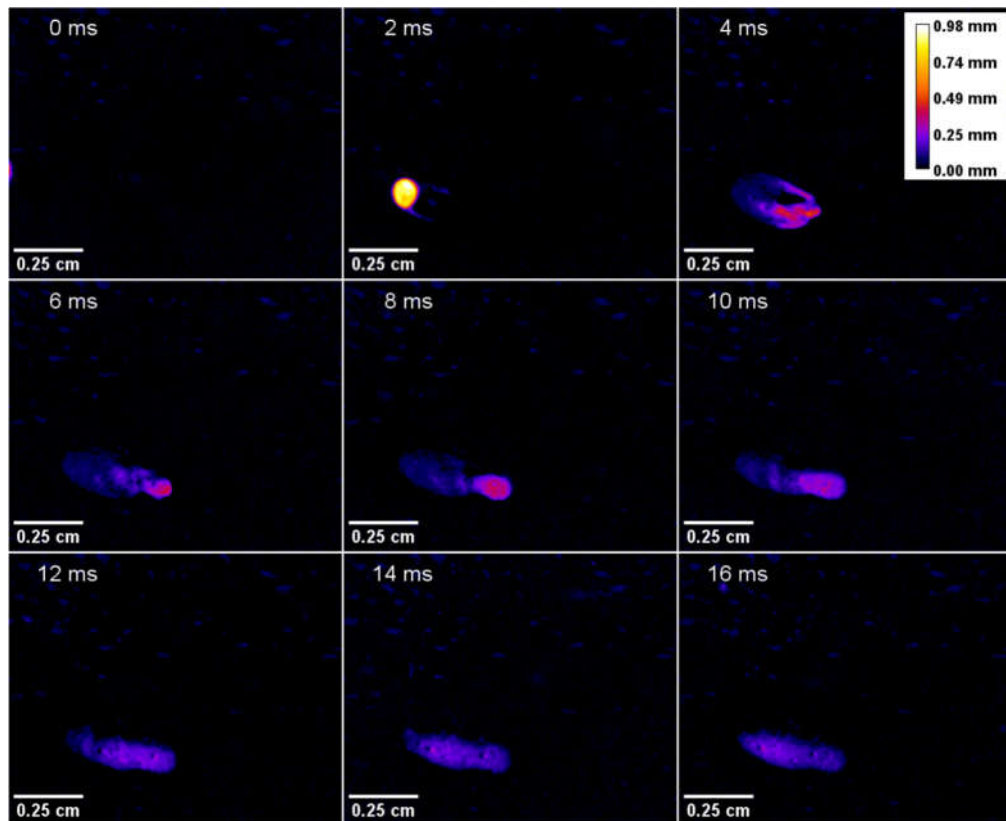


Abbildung 8.3: Bildserie eines Wassertropfens, der auf der Substratoberfläche zerplatzt und sie mit einem dünnen Wasserfilm bedeckt. Der Bildausschnitt entspricht $11,9 \times 9,6 \text{ mm}^2$, die Farbskala zeigt die Schichtdicke des Wasserfilms an.

Abbildung 8.4 zeigt eine Bildserie eines Wassersprays, das nach mehreren vorangegangenen Injektionen auf das Substrat trifft, so dass sich bereits einige dicke „Wasserinseln“ auf dem Substrat abgesetzt haben. Das Wasserspray stört die Flüssigkeit auf dem Substrat, und die bei der Injektion gebildeten Luftblasen sind als dunkle Bereiche (Schichtdicke unterhalb der unteren Nachweisgrenze von $25 \text{ }\mu\text{m}$) im Flüssigkeitsfilm zu sehen. Die untere Grenze für die Schichtdickenmessung hängt von der Absorptionsstärke bei der Messwellenlänge ab. Bei Schichten, die dünner als $25 \text{ }\mu\text{m}$ sind, beträgt die Absorption bei der Messwellenlänge von 1440 nm weniger als 5% . Bei solch dünnen Schichten ist die Absorptionsstärke nicht ausreichend, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten.

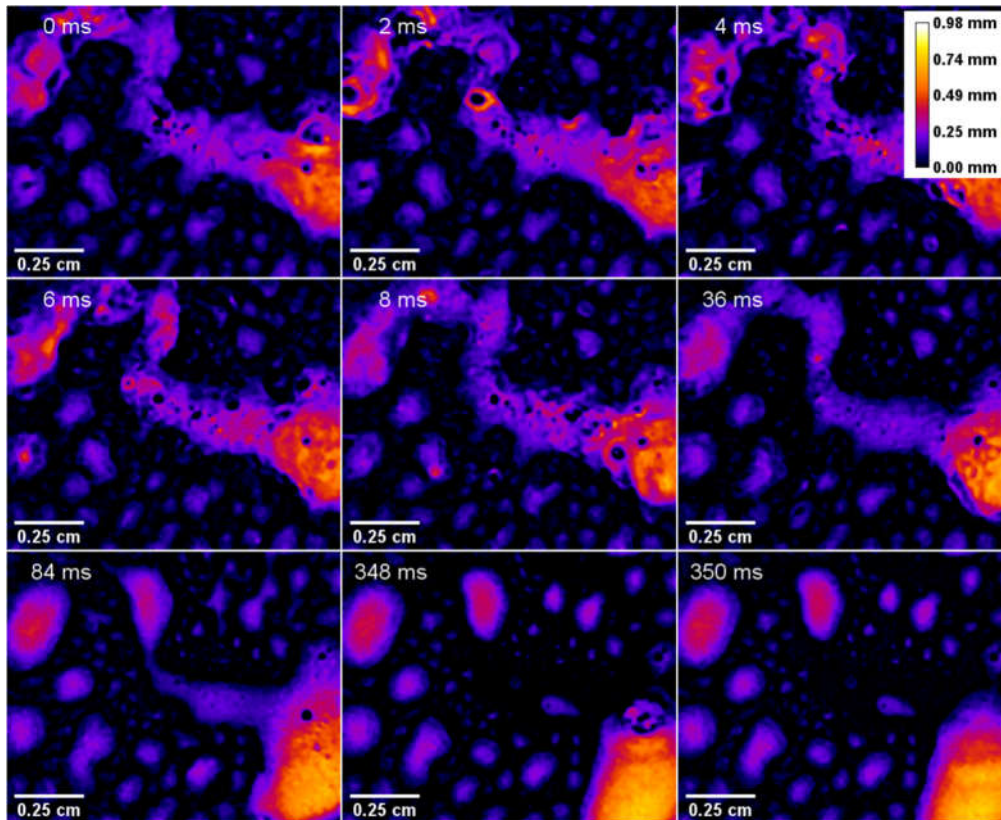


Abbildung 8.4: Bildserie eines Wassersprays, das nach einer vorherigen Injektion auf das Substrat trifft. Der Bildausschnitt entspricht $11,9 \times 9,6 \text{ mm}^2$, die Farbskala zeigt die Schichtdicke des Wasserfilms an.

Die Messungen können durch im Vergleich zur Bildfrequenz schnell fliegende Wassertröpfchen während eines Sprühvorgangs gestört werden, wenn die Position der schnell fliegenden Tröpfchen in den Bildern für jede Wellenlänge nicht die gleiche ist, weil nicht beide Laser die Probe gleichzeitig beleuchten. Dies führt zu einem Versatz in den Intensitätsverhältnissen der Bilder und somit zu einem „Schatten“, welchen die Tröpfchen werfen, wie in Abbildung 8.5 dargestellt. Da dies aus den derzeitigen technischen Beschränkungen resultiert (Kapitel 8.2), würde eine höhere Bildrate dieses Problem verringern.

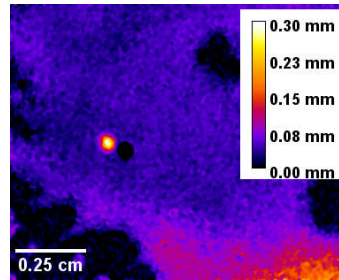


Abbildung 8.5: Ein sich schnell bewegendes Tröpfchen, das über einen $\sim 80 \mu\text{m}$ dicken Wasserfilm fliegt. Die schnelle Bewegung des Tröpfchens führt zu einem Positionsversatz in den Intensitätsverhältnissen der Bilder und somit zu einem „Schatten“, den das Tröpfchen hier auf seiner rechten Seite wirft. Der Bildausschnitt entspricht $11,9 \times 9,6 \text{ mm}^2$, die Farbskala gibt die Schichtdicke des Wasserfilms an.

Wenn ein Tropfen über einen Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat fliegt, addiert sich die Absorption des Tropfens zur Absorption des Wasserfilms, was zu einer punktuell höheren berechneten Filmdicke des Films führt. Da sich die Tröpfchen jedoch schnell bewegen, können sie in den Videos leicht von Wasserfilmen unterschieden werden.

8.4 Zusammenfassung

Die Abbildung der Dynamik von flüssigen Wassertröpfchen während und nach dem Aufprall auf ein ebenes, transparentes Substrat und die Bildung dünner Filme wurde mit Hilfe der optischen Absorption von Licht aus zwei mit Zeitmultiplexing betriebenen NIR-Diodenlasern mit hoher (1440 nm) und niedriger (1353 nm) Wasserabsorption demonstriert. Das Licht wurde mit einer InGaAs-Focal-Plane-Array-Kamera mit hoher Bildwiederholrate und einer Bildfrequenz von 1 kHz erfasst, was zu einer Zeitauflösung von 2 ms führt. Dies ermöglicht eine angemessene Zeitauflösung während der schnellen Dynamik der Aufprall- und Filmbildungsprozesse. Filmdicken im Bereich von 50–1000 μm wurden aus den Absorptionsverhältnissen bei den beiden Wellenlängen für jedes Pixel mit einer räumlichen Auflösung von 125 μm abgeleitet. Die Messwellenlängen wurden anhand zuvor aufgezeichneter FTIR-Spektren von reinem Wasser im Wellenlängenbereich zwischen 5500 und 8000 cm^{-1} im Temperaturbereich von 298–328 K ausgewählt. Durch die Verwendung einer Wellenlänge am nahezu isobestischen Punkt bei 1440 nm sind die Messungen robust gegenüber Temperaturschwankungen, so dass diese Methode auch in rauen Umgebungen mit lokal variierenden Bedingungen eingesetzt werden kann. Die hier gezeigte Methode kann auf ein Drei- oder Vier-Wellenlängen-Zeitmultiplexing ausgeweitet werden, das Variationen in den Wasserspektren für die zusätzliche und gleichzeitige Messung der Wassertemperatur oder der Konzentration gelöster Stoffe auf der Grundlage von Konzepten nutzt, die zuvor für Punktmessungen eingeführt wurden.

9 Schichtdickenmessungen von stark streuenden wasserbasierten Nanopartikelsuspensionen

In diesem Kapitel werden Schichtdickenmessungen an stark streuenden, wasserbasierten Nanopartikelsuspensionen durchgeführt und diskutiert. Dabei werden sowohl Suspensionen von Siliziumdioxid- als auch Titandioxid-Nanopartikeln in Wasser untersucht. Dazu wird die Extinktion (Absorption + Streuverluste) der Suspensionen in einem FTIR-Spektrometer im Bereich von 1250–1800 nm gemessen. Der Streuanteil der Extinktion wird durch eine Basislinienkorrektur aus den Spektren subtrahiert. Dies ermöglicht anschließend die Bestimmung der Schichtdicke der Suspension auf Basis der NIR-Absorption von Wasser, indem diese bei zwei spezifischen Wellenlängen ins Verhältnis gesetzt wird. Für Validierungsmessungen wurden Proben in Dünnschicht-Quarz-Transmissionszellen mit bekannten Schichtdicken von 30–200 μm und Nanopartikelanteilen im Bereich von 0–30 Gew.% hergestellt und die Extinktion untersucht.

9.1 Messprinzip

Die Messung der Schichtdicke von Nanopartikelsuspensionen basiert ebenfalls auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung (3.10)) und der Bildung von Intensitätsverhältnissen bei zwei unterschiedlichen Messwellenlängen im nahinfraroten Spektralbereich (Gleichung (3.11)). Allerdings ist die Lichtabschwächung beim Durchgang durch eine wässrige Nanopartikelsuspension nicht nur durch die Absorption des Wassers gegeben (die Nanopartikel selbst weisen keine Absorption im untersuchten Spektralbereich auf). Die in der Suspension befindlichen Nanopartikel streuen das einfallende Licht und sorgen so für einen zusätzlichen Verringerung der nach dem Durchgang gemessenen Intensität. Abbildung 9.1 zeigt exemplarisch einen Vergleich der Absorptionsspektren von reinem Wasser (orange Linie) und verschiedenen wässrigen Nanopartikelsuspensionen bei 205 μm Schichtdicke. Die Linien geben dabei den Mittelwert der Extinktion aus mehreren Messungen an und die entsprechenden farbigen Flächen geben den Bereich an, indem die jeweiligen einzelnen Messungen lagen. Es wurden sowohl Titandioxid (TiO_2 , Evonik P25, mittlerer Partikeldurchmesser ~ 25 nm) als auch Siliziumdioxid (SiO_2) als Nanopartikel verwendet. Die SiO_2 -Nanopartikel wurden in einem Flammenreaktor (mit Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) als Silizium-Quelle) im Pilotmaßstab hergestellt und weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von ~ 25 nm auf, wobei einzelne Aggregate eine Größe bis 510 nm aufweisen. Die TiO_2 -Nanopartikelsuspensionen wurden mit Hilfe einer Sonotrode dispergiert, die SiO_2 -

Nanopartikelsuspensionen wurden hingegen in einem Ultraschallbad dispergiert. Die Suspensionen wurden in eine Dünnschichtküvette gefüllt und mithilfe von FTIR die Spektren im Bereich von 1250 bis 1800 nm gemessen (analog zu Kapitel 4.1). Es ist ersichtlich, dass die Extinktion bei Zugabe der verschiedenen Nanopartikel durch den zusätzlichen, wellenlängenabhängigen Streuanteil zunimmt. Dieser Streuanteil wird durch die Rayleigh-Streuung beschrieben und nimmt zu kleineren Wellenlängen hin zu $(\sim 1/\lambda^4)$. Dieser Effekt ist bei TiO_2 aufgrund des größeren Brechungsindex (TiO_2 : 2,8; SiO_2 : 1,45) stärker als bei SiO_2 .

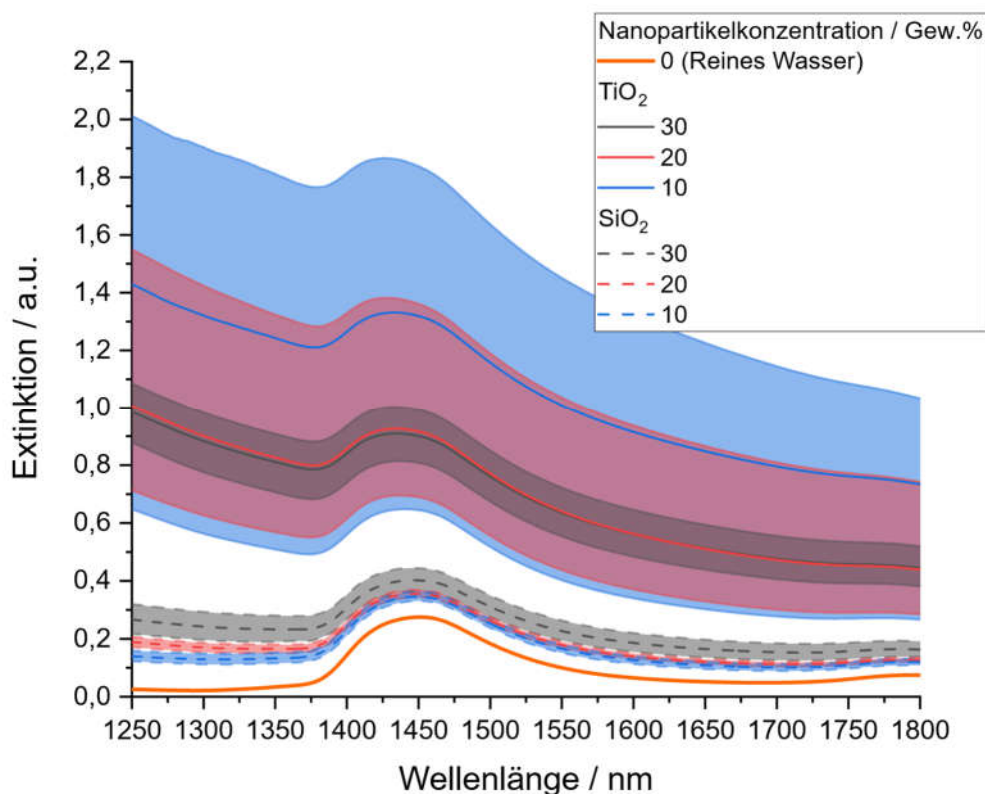


Abbildung 9.1: Extinktion wässriger TiO_2 - und SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen bei Nanopartikelkonzentrationen zwischen 5 und 30 Gew.% im Vergleich zum Absorptionsspektrum von reinem Wasser (orange). Die farbigen Flächen geben den Bereich an, in dem jeweils einzelne Messungen lagen, die Linien repräsentieren den Mittelwert. Die Spektren sind exemplarisch für 205 μm Schichtdicke dargestellt.

Auch ist ersichtlich, dass die gemessene Extinktion der Suspensionen über einen gewissen Bereich variiert. Da der Streuanteil der Extinktion aber durch eine Basislinienkorrektur von den Spektren subtrahiert wird ist die Schichtdicknemessung unabhängig von dieser Variation.

Bei der Anwendung des Lambert-Beer-Gesetzes (Gl. (3.10)) und der daraus resultierenden Bestimmung der Schichtdicke muss der Streuanteil der Extinktion entfernt werden, damit der verbleibende Absorptionsanteil des Wassers für die weitere Berechnung verwen-

det werden kann. Dazu wird eine Basislinie an die gemessenen Extinktionsspektren der Suspensionen gefittet und diese auf eine Basislinie des reinen Wasserspektrums angepasst. Abbildung 9.2 zeigt dies exemplarisch für eine TiO_2 -Nanopartikelsuspension mit einer Partikelkonzentration von 30 Gew.% und 205 μm Schichtdicke. Zuerst wird die Basislinie der Nanopartikelsuspension mit Hilfe des Programms Origin Pro [88] und der darin enthaltenen „Peak-Anpassen“-Routine bestimmt. Dabei wird die Basislinie des Spektrums durch eine Spline-Anpassung durch vier unterschiedliche Ankerpunkte bestimmt. Diese Punkte werden so gewählt, dass diese in nur schwach absorbierenden Bereichen des Wasserspektrums an den beiden Seiten der Wasserbande bei 1450 nm liegen.

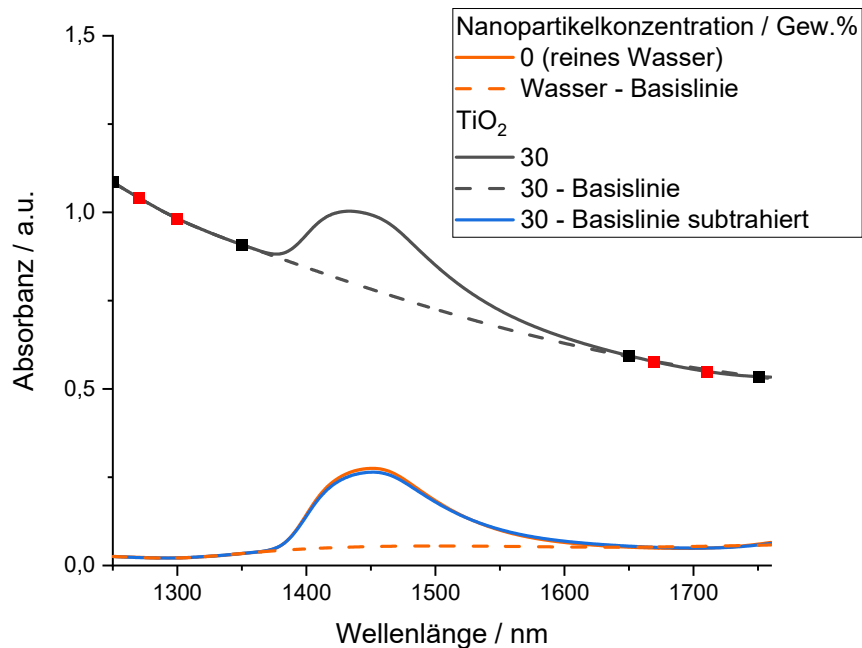


Abbildung 9.2: Darstellung der Basislinienkorrektur am Beispiel einer TiO_2 -Nanopartikelsuspension mit 30 Gew.% und 205 μm Schichtdicke. Die schwarzen und roten Punkte zeigen zwei unterschiedliche Sätze von Ankerpunkten für die Basislinienbestimmung.

Es wurden zwei unterschiedliche Sätze von Ankerpunkten getestet. Zum einen Ankerpunkte bei 1250, 1350, 1650 und 1750 nm (schwarze Punkte in Abbildung 9.2) zum anderen bei 1270, 1300, 1670 und 1710 nm (rote Punkte in Abbildung 9.2). Beide Sätze an Ankerpunkten ergeben keinen signifikanten Unterschied der resultierenden korrigierten Spektren ($< 2\%$ Abweichung). Anschließend wird die so bestimmte Basislinie des Spektrums der Nanopartikelsuspension in dem Maß subtrahiert, dass diese mit einer Basislinie des reinen Wasserspektrums zusammenfällt. Dies ist nötig, da die Absorption des Wassers auch außerhalb der starken Absorptionsbande nicht null ist und ein komplettes Subtrahieren der Basislinie der Nanopartikelsuspension den Absorptionspeak unterschätzen würde. Anschließend wird durch Verhältnisbildung der bei 1440 und 1350 nm gemessenen Intensität die

Schichtdicke berechnet (Gl. (9.1)). Die Transmissionsstärke bei beiden Messwellenlängen wird dazu aus dem basislinienkorrigierten Spektrum abgelesen.

$$\delta = \frac{1}{k_w^{1350} - k_w^{1440}} \ln \frac{I_0^{1440} I_0^{1350}}{I_0^{1440} I_0^{1350}} \quad (9.1)$$

9.2 Validierungsmessungen

Zur Validierung der Messstrategie wurden flüssige Nanopartikelsuspensionen in einer Zelle mit bekannten Schichtdicken (30, 109 und 205 μm) und mit bekannten Konzentrationen von Titandioxid sowie Siliziumdioxid (10, 20 und 30 Gew.%) präpariert. Die Titandioxidsuspensionen wurden von Osama Anwar (Universität Duisburg-Essen, EMPI-PST) hergestellt und zur Verfügung gestellt und waren nur in begrenzter Menge vorhanden. Deshalb sind Schichtdicken mit 30 und 109 μm für diese Suspensionen nur mit 10 Gew.% TiO_2 -Partikeln durchgeführt worden. Die Schichtdicken wurden aus gemessenen Transmissionsverhältnissen unter Verwendung von Gleichung (9.1) abgeleitet. Die Transmission beider Wellenlängen wurden aus FTIR-Spektren mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} abgeleitet.

Abbildung 9.3 und Abbildung 9.4 zeigen Vergleiche zwischen den aus den Transmissionsverhältnissen ausgewerteten Daten und den gegebenen Werten für die Schichtdicke von TiO_2 - bzw. SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen. Die Diagonalen in jedem Diagramm stellen das Eins-zu-eins-Verhältnis zwischen beiden Werten dar, wobei die oberen Felder die Residuen zwischen gemessenen und vorgegebenen Parameterwerten angeben. In allen gezeigten Fällen wurden mehrere Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt. Dabei wurde bei einer Schichtdicke von 30 μm vor jeder Einzelmessung eine interferenzbasierte Schichtdickenbestimmung der leeren Küvette durchgeführt (Gl. (3.20)), um eine genaue Kenntnis der Schichtdicke bei jeder Messung zu gewährleisten. Die Abweichung von gemessener zu bekannter Schichtdicke ist dabei bei allen Messungen kleiner als 10 %.

Bei den Messungen der Schichtdicke von TiO_2 -Nanopartikelsuspensionen (Abbildung 9.3) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und gemessenem Wert 9,1 % (für die Probe mit 10 Gew.% und bei einer Probendicke von 109 μm).

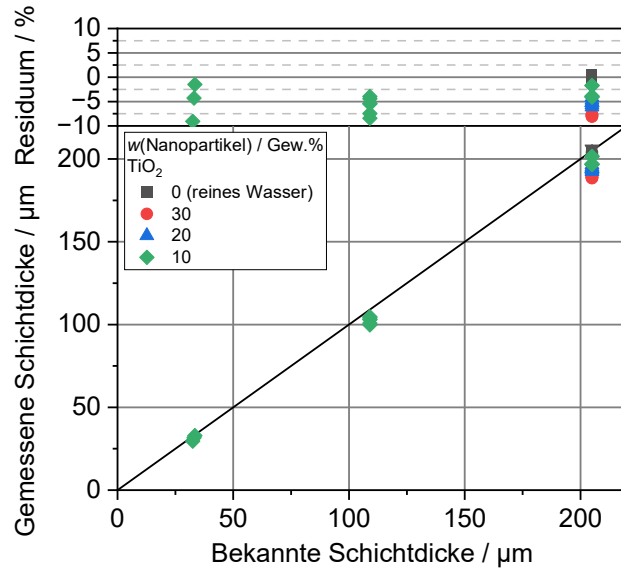


Abbildung 9.3: Korrelation zwischen gemessener und gegebener Schichtdicke zwischen 30 und 200 μm für TiO_2 -Nanopartikelsuspensionen. Das obere Feld zeigt die Residuen zwischen gemessenen und gegebenen Werten.

Bei den Messungen der Schichtdicke von SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen (Abbildung 9.4) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und gemessenem Wert 13,6 % (für die Probe mit 30 Gew.% und bei einer Probendicke von 205 μm).

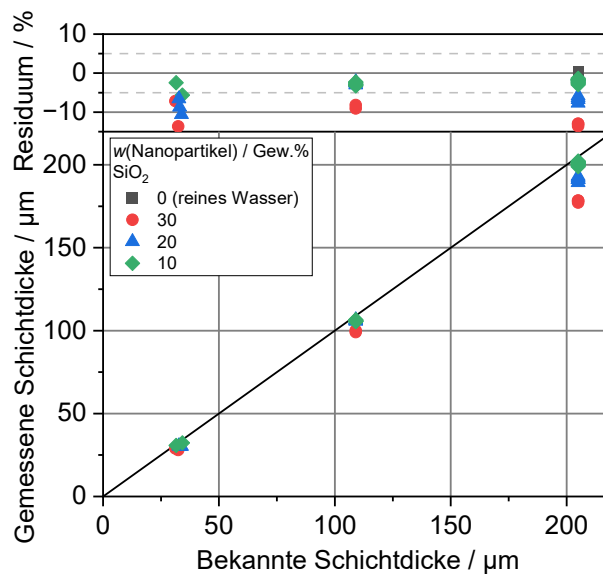


Abbildung 9.4: Korrelation zwischen gemessener und gegebener Schichtdicke zwischen 30 und 200 μm für SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen. Das obere Feld zeigt die Residuen zwischen gemessenen und gegebenen Werten.

Es ist ersichtlich, dass die Schichtdicken systematisch unterschätzt werden. Dabei wird die Schichtdicke mit steigender Nanopartikelkonzentration immer stärker unterschätzt. Dies entspricht den Erwartungen, da mit steigender Nanopartikelkonzentration der Volumenanteil des Wassers in der Suspension immer weiter abnimmt, aus dessen Absorption nur der

Schichtdickenanteil des Wassers bestimmt werden kann, während der Schichtdickenanteil der Nanopartikel in der Küvette vernachlässigt wird. Für die präparierten Proben mit 10, 20 und 30 Gew.% entspricht der Volumenanteil der TiO_2 -Partikel dabei 2,6, 5,6 und 9,2 Vol.%, der Volumenanteil der SiO_2 -Partikel 4,0, 8,6 und 13,9 Vol.%.

9.3 Ausblick

Diese ersten Ergebnisse lassen eine gute Anwendbarkeit von absorptionsbasierten Methoden vermuten und bieten einige interessante Möglichkeiten zur weiteren Optimierung. Da dieser Einfluss mit abnehmender Wasserkonzentration (bei gleichbleibender Nanopartikelanzahl) immer stärker wird ist es nötig diesen Effekt zu korrigieren, wenn z.B. auf einer Oberfläche trocknende Nanopartikelsuspensionen untersucht werden sollen. Basierend auf dem jeweiligen bekannten Anteil von Wasser und Nanopartikeln könnte eine erste, grobe Korrektur der Schichtdicke erfolgen. Dazu kann über die Dichte der jeweiligen Stoffe (TiO_2 : 4,23 g/cm^3 ; SiO_2 : 2,65 g/cm^3 ; Wasser: 1 g/cm^3) der Anteil am Gesamtvolumen der Suspension bestimmt werden. Unter Annahme, dass die durch Absorption bestimmte Schichtdicke nur den Anteil des Wasservolumens beschreibt, könnte somit über das bekannte Gesamtvolumen eine effektive Gesamtschichtdicke bestimmt werden. Eine entsprechende Korrektur wurde für die Schichtdickenmessungen der TiO_2 - und SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen (Abbildung 9.3 und Abbildung 9.4) auf Basis der bekannten, präparierten Nanopartikelkonzentrationen durchgeführt. Abbildung 9.5 und Abbildung 9.6 zeigen Vergleiche zwischen den korrigierten und den gegebenen Werten für die Schichtdicke der TiO_2 - bzw. SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen.

Bei den Messungen der Schichtdicke von TiO_2 -Nanopartikelsuspensionen (Abbildung 9.5) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und korrigiertem, gemessenem Wert 6,7 % (für die Probe mit 10 Gew.% und bei einer Probendicke von 32 μm).

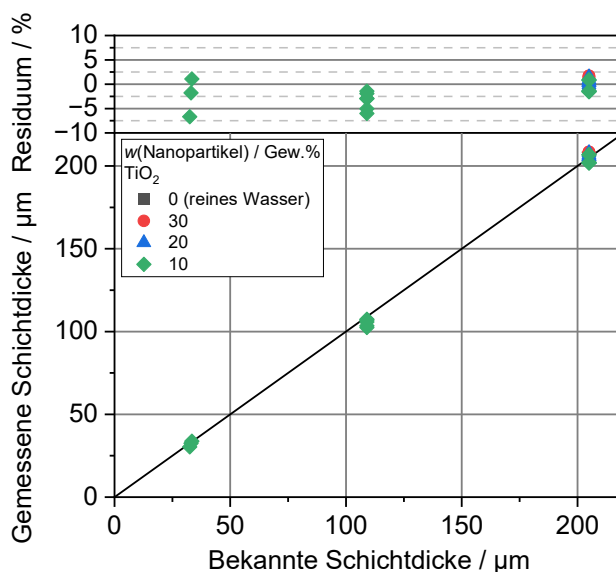


Abbildung 9.5: Korrelation zwischen korrigierter und gegebener Schichtdicke zwischen 30 und 200 µm für TiO₂-Nanopartikelsuspensionen. Das obere Feld zeigt die Residuen zwischen korrigierten und gegebenen Werten.

Bei den Messungen der Schichtdicke von SiO₂-Nanopartikelsuspensionen (Abbildung 9.6) beträgt die größte Abweichung zwischen bekanntem und korrigiertem, gemessenem Wert 7,8 % (für die Probe mit 30 Gew.% und bei einer Probendicke von 31 µm).

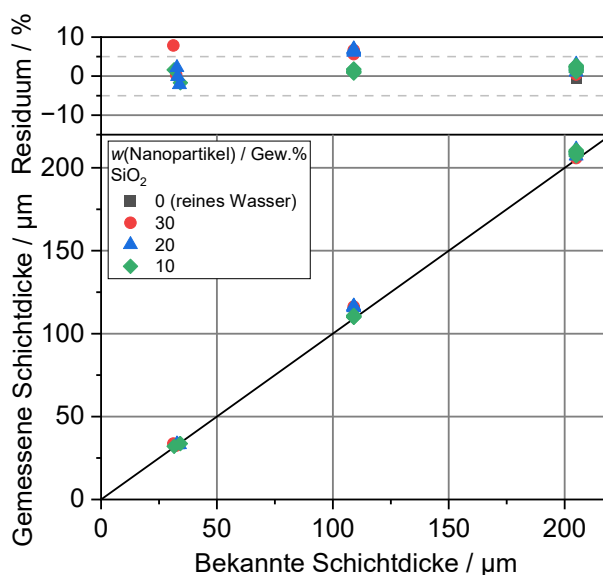


Abbildung 9.6: Korrelation zwischen korrigierter und gegebener Schichtdicke zwischen 30 und 200 µm für SiO₂-Nanopartikelsuspensionen. Das obere Feld zeigt die Residuen zwischen korrigierten und gegebenen Werten.

Diese Methodik lässt sich auch auf trocknende Nanopartikelsuspensionen anwenden, wenn die trocknende Suspension während des Trocknungsvorgangs abgewogen und so Einblick in den verdunstenden Wasseranteil erhalten wird, da die Masse der Nanopartikel während des Trocknens konstant bleiben sollte. Abbildung 9.7 zeigt die zeitliche Änderung des

Gewichts einer trocknenden SiO_2 -Nanopartikelsuspension mit anfänglich 33 Gew.%, welche in einer Petrischale austrocknete. Das Gewicht der Petrischale (29,2 g) wurde von dem Gesamtgewicht abgezogen. Da das Gewichtsverhältnis der anfänglichen Suspension bekannt ist (0,0976 g SiO_2 ; 0,29 g Gesamtgewicht), kann so über das Gewicht die jeweilige Nanopartikelkonzentration bestimmt werden. Diese steigt mit dem Verdunsten des Wassers wie erwartet an, bevor sich ein konstanter Anteil von 100 Gew.% Nanopartikel einstellt, nachdem das gesamte Wasser verdampft ist.

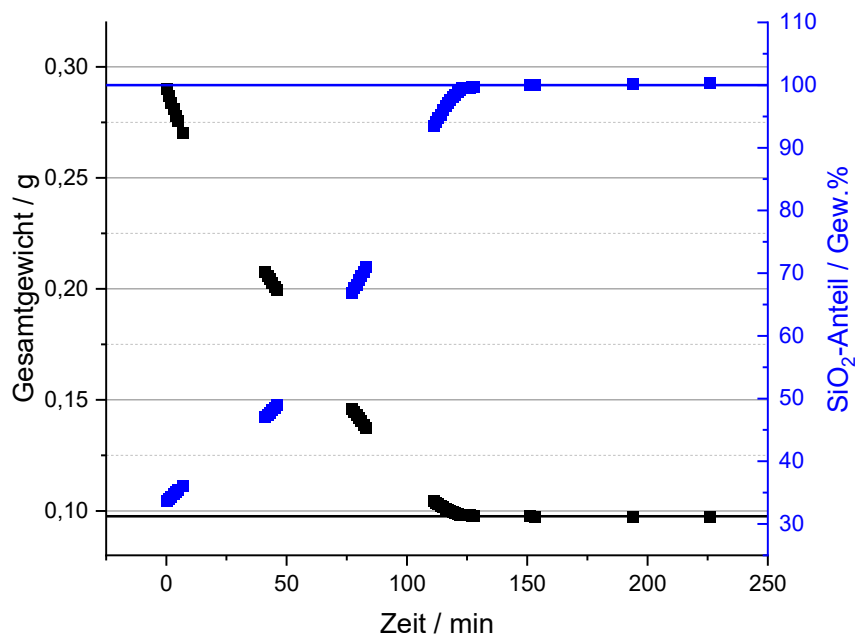


Abbildung 9.7: Zeitliche Änderung des Gewichts einer trocknenden SiO_2 -Nanopartikelsuspension. Auf der rechten y -Achse ist der mit der Zeit steigende Anteil (in Gew.%) der SiO_2 -Partikel dargestellt. Die horizontale schwarze Linie gibt die Masse der Nanopartikel an.

Abbildung 9.8 zeigt so bestimmte Schichtdicken für eine trocknende SiO_2 -Nanopartikelsuspension mit anfänglich 33 Gew.% SiO_2 in Zeitabständen von 0,5 min. Die Suspension wurde hier als dünner Film mit anfänglich 0,068 g Gesamtgewicht auf ein Substrat aufgebracht und während des Trocknens zusätzlich gewogen. Die effektive Wasser- und Gesamtschichtdicke nimmt mit zunehmend verdunstendem Wasser ab. Die effektive Schichtdicke der SiO_2 -Nanopartikelschicht hingegen bleibt über den gesamten Zeitraum nahezu konstant. Dabei wurde die effektive SiO_2 -Schichtdicke aus dem abgewogenen Verhältnis von Wasser und Nanopartikeln bestimmt, unter der Annahme, dass sich bei der Verdunstung nur der Wasseranteil ändert. Das Verhalten der Schichtdicken entspricht dabei den Erwartungen und lässt eine prinzipielle Anwendung des beschriebenen Vorgehens vermuten.

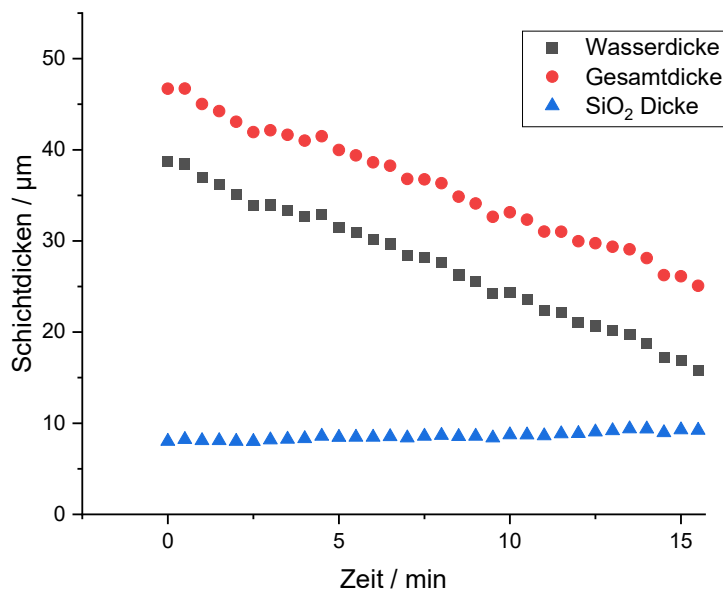


Abbildung 9.8: Bestimmung der effektiven Schichtdicke von Wasser- und SiO₂-Anteil einer trocknenden SiO₂-Nanopartikelsuspension.

Dabei ist dieses Vorgehen allerdings nur solange möglich, wie noch eine ausreichende Wasserabsorption in der Probe gemessen werden kann (Absorption $> 5\%$). Da diese mit zunehmend trocknender Schicht immer weiter abnimmt, ist eine Schichtdickenmessung beim Übergang von noch ausreichend feuchter zu trockener Schicht nicht mehr empfindlich genug (hier nach 16 Minuten, vgl. Abbildung 9.9) und eine stärkere Wasserabsorption wäre nötig, um eine ausreichende Intensitätsdifferenz bei dem Messwellenlängen zu gewährleisten. Dies könnte durch eine zusätzliche Messwellenlängen im Wellenlängenbereich um 1900 nm erreicht werden, wo die Wasserabsorption ca. einen Faktor 4 stärker ist. Abbildung 9.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Extinktion der trocknenden SiO₂-Nanopartikelsuspension exemplarisch für acht Zeitpunkte, um den prinzipiellen Verlauf des Durchtrocknens der Suspension zu veranschaulichen. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Trocknung der Suspension die Wasserabsorption (im Wellenlängenbereich 1450 nm) abnimmt, bis diese nach 18 Minuten nicht mehr zu erkennen ist. Ebenfalls steigt die Extinktion bei dem Übergang zu einer (nur noch leicht feuchten) porösen Schicht in kurzer Zeit an, die Extinktion bei 18 Minuten ein Maximum erreicht. Danach sinkt die Extinktion wieder und erreicht bei 27 Minuten einen stabilen Zustand, der sich im Laufe der Zeit nicht weiter ändert. Dies liegt daran, dass sich beim Durchtrocknen der Nanopartikelschicht zwischen 18 und 27 Minuten Risse in der Schicht bilden und somit wieder mehr Licht durch die Schicht dringt.

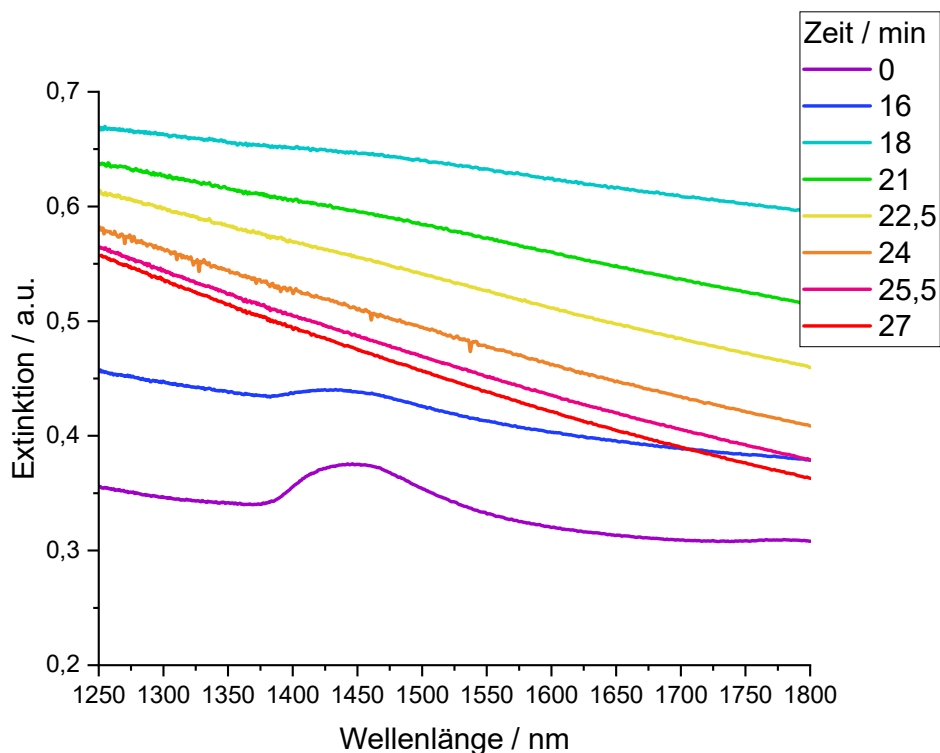


Abbildung 9.9: Zeitliche Entwicklung der Extinktion einer trocknenden SiO₂-Nanopartikelsuspension über 31 Minuten, exemplarisch dargestellt bei acht Zeitpunkten.

9.4 Zusammenfassung

Die Messung der Schichtdicke von stark streuenden wässrigen Nanopartikelsuspensionen wurde im Bereich von 30–200 μm anhand von NIR-Absorptionsmessungen demonstriert. Dazu wurden Spektren von TiO₂- sowie SiO₂-Nanopartikelsuspensionen (mit jeweils 10–30 Gew.% Nanopartikelkonzentration) mittels FTIR-Spektrometer im Bereich von 1250–1800 nm vermessen. Die mittleren Durchmesser beider Nanopartikelarten betrug 25 nm. Die Streuanteile der jeweiligen Nanopartikel in den gemessenen Spektren wurde durch geeignete Basisliniensubtraktion korrigiert, sodass die Absorption des Wassers isoliert betrachtet werden konnte. Anschließend konnte durch Verhältnisbildung bei zwei charakteristischen Wellenlängen des Wasserabsorptionsspektrums (1350 und 1440 nm) die Wasserschichtdicke der Suspensionen berechnet werden. Anschließend wurde der Einfluss der Nanopartikel auf die Schichtdicke der Suspension über das bekannte Nanopartikelvolumen kompensiert. Die Abweichung der berechneten Schichtdicken der Suspensionen von den bekannten war dabei geringer als 10 %. Für Validierungszwecke befanden sich die Suspensionen dabei in einer Dünnschichtküvette mit bekannter Schichtdicke bei jeweils 30, 109 und 205 μm . Die Anwendbarkeit dieser Methodik wurde ebenfalls an trocknenden Nanopartikelsuspensionen demonstriert. Dazu wurden NIR-Absorptionsmessungen an einer trock-

nende SiO₂-Nanopartikelsuspensionen mit anfänglich 33 Gew.% in 0,5 min Zeitabständen ausgewertet, welche während des Trocknungsvorgangs gewogen wurde. So konnte der zeitliche Verlauf der Schichtdicke der Suspension bestimmt werden.

10 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, dünne wasserbasierte Filme hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Filmdicke, Konzentration gelöster Stoffe, Dynamik) zu untersuchen. Dazu eignet sich besonders Lichtabsorption im nahinfraroten Spektralbereich, da dort sowohl geeignete Lichtquellen und Detektoren als auch starke Absorptionsbanden von Wasser für die Untersuchungen verfügbar sind.

Da die Absorptionscharakteristik bezüglich Absorptionsstärke, Temperatur, und Abhängigkeit von gelösten Stoffen für präzise Absorptionsmessungen bekannt sein muss, wurde zuerst eine umfassende spektrale Datenbank von reinem Wasser und in reinem Wasser gelösten Harnstoff und Dimethylharnstoff erstellt. Dazu wurden die verschiedenen Proben in einem FTIR-Spektrometer im Spektralbereich von 1250–2500 nm mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} vermessen. Anschließend wurden aus den spektralen Daten Bereiche identifiziert, die sich sowohl für präzise Schichtdickenmessungen als auch für Konzentrationsmessungen der gelösten Harnstoffe eignen. Diese Bereiche ergaben sich, indem die Variation der Spektren durch Hauptkomponentenanalyse untersucht wurde. Auf Basis dieser spektroskopischen Untersuchungen konnten dann verschiedene charakterisierende Messungen an dünnen wässrigen Filmen realisiert werden.

Es wurde ein Sensor entwickelt, mit dem simultan die Schichtdicke und Harnstoffkonzentration (0–40 Gew.%) wässriger Harnstofflösungen gemessen werden konnte, wobei eine preiswerte, breitbandig emittierende Wolframbandlampe genutzt wurde, vor der vier optische Schmalbandfilter (Halbwertsbreiten $\sim 12 \text{ nm}$) die Selektion von geeigneten Detektionswellenlängen ermöglichte. Durch Nutzung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Stärke – zwei von Wasser im Bereich von 1450 und 1933 nm, sowie einer von Harnstoff bei 2200 nm – konnten bei Validierungsmessungen Schichtdicken von 7–1000 μm vermessen werden. Die Unsicherheit der Schichtdickenmessung betrug 6,9 % und die der Konzentrationsmessung 10,3 %.

Eine Erweiterung dieses Prinzips erfolgte für die simultane Messung von Schichtdicke und Konzentration zweier gelöster Harnstoffderivate (Harnstoff und Dimethylharnstoff). Der Einfluss des zusätzlichen Dimethylharnstoffs zeigte sich deutlich in einer zusätzlichen Absorptionsbande bei 2270 nm, welche als zusätzliche Messwellenlänge verwendet wurde. Zunächst wurden Validierungsmessungen an Schichtdicken von 100–1000 μm mit einem FTIR-Spektrometer durchgeführt. Dazu wurden die Transmission bei den vier Messwellenlängen (1450, 1933, 2200 und 2270 nm) aus den gemessenen Spektren zur Berechnung von Schichtdicke und den beiden Harnstoffkonzentrationen verwendet, mit einer Messunsicher-

heit von 9,4 bzw. 11,4 %. Da diese mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} (entspricht ca. 0,3 nm im nahinfraroten Spektralbereich) deutlich besser aufgelöst sind als Messungen auf Basis von Schmalbandfiltern wurde der Einfluss der spektralen Absorptionsbreite untersucht. Dazu wurden die mit FTIR gemessenen Transmissionswerte über typische Bandbreiten von handelsüblichen schmalbandigen Filtern integriert und mit diesen Werten Schichtdicken und Konzentrationen bestimmt. Es wurde eine typische Abweichung von 1 % von den durch spektral scharfe FTIR-Transmissionen gemessenen Werten ermittelt.

Die bildgebende Messung von Schichtdicken dünner Wasserfilme auf lichtundurchlässigen Substraten wurde ebenfalls demonstriert. Dazu wurde eine im nahinfraroten Spektralbereich empfindliche Kamera (900–1700 nm) mit hoher Bildfrequenz als Detektor genutzt und die Bildaufnahme mit zwei durch Zeitmultiplexing alternierend betriebenen Diodenlasern bei 1353 und 1469 nm synchronisiert. Mit der so aufgenommenen Absorption des Lichtes konnte die Schichtdicke und Dynamik der Wasserfilme für jeden Bildpunkt berechnet werden. Die laterale räumliche Auflösung betrug dabei 313 μm . Nachdem die Schichtdickenmessung für bekannte Filmdicken im Bereich von 100–300 μm validiert wurde, wurden Experimente an dynamisch sich ändernden Flüssigkeitsfilmen durchgeführt (Unsicherheit weniger als 9 %). Diese wurden mit 100 Hz aufgenommen und demonstrieren die Fähigkeit dieses Verfahrens, die Dynamik von fließenden Filmen zu erfassen.

Durch Reduzieren des Bildbereichs und Nutzen einer Transmissionsanordnung für die Bilddetektion konnte die Dynamik von flüssigen Wassertröpfchen während und nach dem Aufprall auf ein ebenes transparentes Substrat und die Bildung dünner Filme visualisiert werden. Dabei konnte eine Bildwiederholrate von 500 Hz realisiert werden.

Darüber hinaus wurden erste Schichtdickenmessungen an stark streuenden wässrigen Nanopartikelsuspensionen (TiO_2 und SiO_2) demonstriert. Dabei streuen die Nanopartikel das durchgehende Licht und sorgen so für eine zusätzliche, nicht absorptionsbasierte Lichtabschwächung. Diese konnte durch geeignete Basislinienkorrektur herausgerechnet werden. Anschließend konnte aus dem verbleibenden Absorptionsanteil des Wassers und einer Korrektur des Einflusses der Nanopartikel auf das Absorptionsvolumen die Schichtdicke bestimmt werden. Analog konnte die Bestimmung der Schichtdicke einer trocknenden SiO_2 -Nanopartikelsuspension demonstriert werden.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Absorptionsspektroskopie im nahinfraroten Spektralbereich eine hervorragende Methode zur präzisen Charakterisierung dünner wässriger Filme darstellt. Die Möglichkeit orts- und zeitaufgelöster Messungen kann dabei für verschiedenste technische Anwendungen Daten liefern, um diese weiter zu optimieren oder zugrundeliegende Simulationsmodelle weiter zu optimieren.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Artikel in Fachzeitschriften mit Peer Review

1. M. Lubnow, J. B. Jeffries, T. Dreier, C. Schulz, Water film thickness imaging based on time-multiplexed near-infrared absorption, *Opt. Expr.* **26**, 20902–20912 (2018).
2. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, NIR sensor for aqueous urea solution film thickness and concentration measurement using a broadband light source, *Appl. Opt.* **58**, 4546–4552 (2019).
3. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, T. Endres, Simultaneous measurement of liquid-film thickness and solute concentration of aqueous solutions of two urea derivatives using NIR absorption, *Appl. Opt.* **60**, 10087–10093 (2021).
4. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, T. Endres, Water film thickness imaging based on time-multiplexed near-infrared absorption with up to 500 Hz repetition rate, *Appl. Opt.* **62**, 3169–3175 (2023).

Konferenzbeiträge

1. M. Lubnow, R. Pan, C. Brocksieper, J.B. Jeffries, T. Dreier, C. Schulz, Diode laser-based standoff absorption measurement of water film thickness in retro-reflection, Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion, Poster, West Dover, VT (2017).
2. M. Lubnow, J.B. Jeffries, T. Dreier, C. Schulz, Water Film Thickness Imaging based on Time-Multiplexed Near-Infrared Absorption, Laser Applications to Chemical, Security, and Environment Analysis (LACSEA), Vortrag, Orlando, FL (2018).
3. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, Water Film Thickness Imaging based on Time-Multiplexed Near-Infrared Absorption, in *Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP)*, OSA Technical Digest, Konferenzpaper, Orlando, FL (2018).
4. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, An NIR sensor for measuring aqueous urea solution film thickness and concentration using a broadband light source, Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Energy and Combustion Science, Poster, Les Diablerets, Schweiz (2019).
5. M. Lubnow, T. Endres, T. Dreier, C. Schulz, Simultaneous measurement of film thickness and solute concentration of aqueous urea solutions with two urea deriva-

tives using NIR absorption, 10th European Combustion Meeting – Virtual Edition, Poster (2021).

Betreute Studienabschlussarbeiten

1. Yuzhe Wang, Near-infrared absorption spectra of thin aqueous layers for a range of temperatures and urea concentration levels using FTIR, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2018).
2. Duc Hien Tran, Aufbau und Test einer Versuchsanordnung zur Herstellung eines Fließfilms von Wasser für Absorptions-basierte optische Untersuchungen, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2019).
3. Liwen Zheng, Optische Bestimmung von Schichtdicken wässriger Filme mittels NIR-Leuchtdioden, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2019).
4. Oktay Kivanc, Aufbau und Test eines Absorptionsspektrometers zur Messung dünner Wasserfilme im nahinfraroten Spektralbereich und Kilohertz-Repetitionsraten, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2020).
5. Yusuf Okutucu, Simultane Messung von Schichtdicke und Konzentration wässriger Lösungen zweier Harnstoffderivate mittels NIR-Absorption, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2021).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Prof. Dr. Christof Schulz, für die Vergabe und Betreuung dieser Arbeit und die stets hilfreichen Diskussionen, Denkanstöße und Verbesserungsvorschläge, die maßgeblich zum Erfolg von Präsentationen, Publikationen und dieser Arbeit beigetragen haben.

Dr. Thomas Dreier und Dr. Torsten Endres für die unverzichtbaren, wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen sowie die zahlreichen guten Vorschläge.

Dr. Jay B. Jeffries von der Stanford University, der mir besonders in der Anfangszeit sehr geholfen hat, mich schnell in dem weiten Themenfeld der Laserabsorptionsspektroskopie zurechtzufinden.

Ich möchte mich auch bei allen ehemaligen und derzeitigen Kolleginnen und Kollegen bedanken, deren Aufzählung hier den Rahmen sprengen würde. Danke für die zahlreichen, nicht nur wissenschaftlichen, Diskussionen, die hervorragende Atmosphäre und Freundschaft.

Und nicht zuletzt ein Dank an meine Familie, die mich immer unterstützt.

Literaturverzeichnis

1. P. G. Felton, D. C. Kyritsis, and S. K. Fulcher, "LIF visualization of liquid fuel in the intake manifold during cold start", SAE Technical Paper, 952464 (1995).
2. M. C. Drake, T. D. Fansler, A. S. Solomon, and G. A. Szekely, "Piston fuel films as a source of smoke and hydrocarbon emissions from a wall-controlled spark-ignited direct-injection engine", SAE Technical Paper, 2003-01-0547 (2003).
3. I. Nova and E. Tronconi, eds., *Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts* (Springer, New York, 2014).
4. F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, and O. Deutschmann, "Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNOx-systems", *Appl Catal B-Environ* **70**, 119 (2005).
5. C. Scott Sluder, J. M. E. Storey, S. A. Lewis, and L. A. Lewis, "Low Temperature Urea Decomposition and SCR Performance", SAE Technical Paper, 2005-01-1858 (2005).
6. G. M. H. Shahariar and O. T. Lim, "A Study on Urea-Water Solution Spray-Wall Impingement Process and Solid Deposit Formation in Urea-SCR de-NOx System", *Energies* **12**, 125 (2018).
7. V. O. Strots, S. Santhanam, B. J. Adelman, G. A. Griffin, and E. M. Derybowski, "Deposit Formation in Urea-SCR Systems", *SAE Int J Fuels Lubr* **2**, 283-289 (2009).
8. A. G. Pautsch, T. A. Shedd, and G. F. Nellis, "Thickness measurements of the thin film in spray evaporative cooling," in *The Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No.04CH37543)*, (2004), 70-76.
9. Y. Wada, T. D. Le, A. Satou, Y. Sibamoto, and T. Yonomoto, "Liquid film behavior and heat-transfer mechanism near the rewetting front in a single rod air-water system", *J Nucl Sci Technol* **57**, 100-113 (2020).
10. J. Breitenbach, I. V. Roisman, and C. Tropea, "From drop impact physics to spray cooling models: a critical review", *Exp Fluids* **59**, 55 (2018).
11. G. Liang and I. Mudawar, "Review of drop impact on heated walls", *Int J Heat Mass Transf* **106**, 103-126 (2017).
12. R. S. Johnson, "The Theory and Operation of Evaporative Coolers for Industrial Gas Turbine Installations", *J Eng Gas Turb Power* **111**, 327-334 (1989).
13. J. A. Wilson, Y. Wang, J. Carroll, J. Raush, G. Arkenberg, E. Dogdibegovic, S. Swartz, D. Daggett, S. Singhal, and X.-D. Zhou, "Hybrid Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Model Development for Electric Aviation", *Energies* **15**, 2885 (2022).
14. J. R. Mawhinney and J. K. Richardson, "A review of water mist fire suppression research and development", *Fire Technol* **33**, 54-90 (1996).
15. D. Ma, S. Chang, K. Wu, and C. Yang, "Experimental investigation on the characteristics of film thickness and temperature on the heated surface during spray cooling", *Sustain Energy Technol Assess* **51**, 101871 (2022).
16. R. P. Selvam, M. Hamilton, and E. A. Silk, "Spray Cooling Modeling: Liquid Film Thickness Effect on Heat Transfer", *AIP Conf Proc* **880**, 110-117 (2007).
17. H. Glade, K. Krömer, S. Will, S. Nied, S. M. Pancera, and G. Schürmann, "Scale Formation of Mixed Salts in Multiple-Effect Distillers", *IDA J Water Reuse Desalin* **2**, 38-44 (2013).

18. M. Waack, H. Glade, and S. Nied, "Effects of Film Flow and a Surfactant on Scale Formation in Falling Film Evaporators for Seawater Desalination", *Heat Transfer Eng* **43**, 1280-1300 (2022).
19. J. Fernández-Seara and Á. Á. Pardiñas, "Refrigerant falling film evaporation review: Description, fluid dynamics and heat transfer", *Appl Therm Eng* **64**, 155-171 (2014).
20. L. Fan, Z. Tu, and S. H. Chan, "Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review", *Energy Rep* **7**, 8421-8446 (2021).
21. A. Jo, G. Gwak, M. Moazzam, J. Lee, and H. Ju, "Analysis of water film formation and low-humidity operation characteristics of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC)", *Int J Hydrog Energy* **42**, 3731-3747 (2017).
22. D. M. Bierman, A. Lenert, W. R. Chan, B. Bhatia, I. Celanović, M. Soljačić, and E. N. Wang, "Enhanced photovoltaic energy conversion using thermally based spectral shaping", *Nature Energy* **1**, 16068 (2016).
23. P. Y. Furlan, A. Y. Furlan, K. Kisslinger, M. E. Melcer, D. W. Shinn, and J. B. Warren, "Water as the Solvent in the Stober Process for Forming Ultrafine Silica Shells on Magnetite Nanoparticles", *ACS Sustain Chem Eng* **7**, 15578-15584 (2019).
24. C. Xie, T. Heumüller, W. Gruber, X. Tang, A. Classen, I. Schuldes, M. Bidwell, A. Spath, R. H. Fink, T. Unruh, I. McCulloch, N. Li, and C. J. Brabec, "Overcoming efficiency and stability limits in water-processing nanoparticulate organic photovoltaics by minimizing microstructure defects", *Nat Commun* **9**, 5335 (2018).
25. X. Li, Z. Guo, Q. Huang, and C. Yuan, "Application of Bionic Tribology in Water-Lubricated Bearing: A Review", *J Bionic Eng* **19**, 902-934 (2022).
26. T. Amann, F. Gatti, N. Oberle, A. Kailer, and J. Rühle, "Galvanically induced potentials to enable minimal tribochemical wear of stainless steel lubricated with sodium chloride and ionic liquid aqueous solution", *Friction* **6**, 230-242 (2018).
27. W. Chen, T. Amann, A. Kailer, and J. Rühle, "Thin-Film Lubrication in the Water/Octyl beta-d-Glucopyranoside System: Macroscopic and Nanoscopic Tribological Behavior", *Langmuir* **35**, 7136-7145 (2019).
28. H. Wu, J. Zhao, W. Xia, X. Cheng, A. He, J. H. Yun, L. Wang, H. Huang, S. Jiao, L. Huang, S. Zhang, and Z. Jiang, "A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubricants", *Tribol Int* **109**, 398-408 (2017).
29. R. J. Belt, J. M. C. Van't Westende, H. M. Prasser, and L. M. Portela, "Time and spatially resolved measurements of interfacial waves in vertical annular flow", *Int J Multiphase Flow* **36**, 570-587 (2010).
30. M. Damsohn and H. M. Prasser, "High-speed liquid film sensor with high spatial resolution", *Meas Sci Technol* **20**, 114001 (2009).
31. T. Fukano and A. Ousaka, "Prediction of the circumferential distribution of film thickness in horizontal and near-horizontal gas-liquid annular flows", *Int J Multiphase Flow* **15**, 403-419 (1989).
32. Y. Hagiwara, E. Esmailzadeh, H. Tsutsui, and K. Suzuki, "Simultaneous measurement of liquid film thickness, wall shear stress and gas flow turbulence of horizontal wavy two-phase flow", *Int J Multiphase Flow* **15**, 421-431 (1989).
33. G. E. Thorncroft and J. F. Klausner, "A Capacitance Sensor for Two-Phase Liquid Film Thickness Measurements in a Square Duct", *J Fluids Eng* **119**, 164-169 (1997).
34. M. W. E. Coney, "The theory and application of conductance probes for the measurement of liquid film thickness in two-phase flow", *J Phys E: Sci Instr* **6**, 903-911 (1973).

35. S. M. Schoenung and R. K. Hanson, "Carbon monoxide and temperature measurements in a flat flame by laser absorption spectroscopy and probe techniques", *Combust Sci Technol* **24**, 227-237 (1981).
36. L. C. Philippe and R. K. Hanson, "Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure and velocity in shock-heated oxygen flows", *Appl Opt* **32**, 6090-6103 (1993).
37. K. Wunderle, S. Wagner, I. Pasti, R. Pieruschka, U. Rascher, U. Schurr, and V. Ebert, "Distributed feedback diode laser spectrometer at 2.7 μm for sensitive, spatially resolved H_2O vapor detection", *Appl Opt* **48**, 172-182 (2009).
38. D. S. Baer, R. K. Hanson, M. E. Newfield, and N. K. Gopaul, "Multiplexed diode-laser sensor system for simultaneous H_2O , O_2 , and temperature measurements", *Opt Lett* **19**, 1900 (1994).
39. H. Yang, D. Greszik, T. Dreier, and C. Schulz, "Simultaneous measurement of liquid water film thickness and vapor temperature using near-infrared tunable diode laser spectroscopy", *Appl Phys B* **99**, 385-390 (2010).
40. P. Ortwein, W. Woiwode, S. Fleck, M. Eberhard, T. Kolb, S. Wagner, M. Gisi, and V. Ebert, "Absolute diode laser-based in situ detection of HCl in gasification processes", *Exp Fluids* **49**, 961-968 (2010).
41. A. D. Griffiths and A. F. P. Houwing, "Diode laser absorption spectroscopy of water vapor in a scramjet combustor", *Appl Opt* **44**, 6653-6659 (2005).
42. E. Kull, G. Wiltafsky, W. Stolz, K. D. Min, and E. Holder, "Two-dimensional visualization of liquid layers on transparent walls", *Opt Lett* **22**, 645-647 (1997).
43. M. Alonso, P. J. Kay, P. J. Bowen, R. Gilchrist, and S. Sapsford, "A laser induced fluorescence technique for quantifying transient liquid fuel films utilising total internal reflection", *Exp Fluids* **48**, 133-142 (2010).
44. D. Greszik, H. Yang, T. Dreier, and C. Schulz, "Measurement of water film thickness by laser-induced fluorescence and Raman imaging", *Appl Phys B* **102**, 123-132 (2011).
45. S. Wigger, H. J. Fusser, D. Fuhrmann, C. Schulz, and S. A. Kaiser, "Quantitative two-dimensional measurement of oil-film thickness by laser-induced fluorescence in a piston-ring model experiment", *Appl Opt* **55**, 269-279 (2016).
46. T. Ohyama, K. Endoh, A. Mikami, and Y. H. Mori, "Optical interferometry for measuring instantaneous thickness of transparent solid and liquid films", *Rev Sci Instrum* **59**, 2018-2022 (1988).
47. I. B. Ozdemir and J. H. Whitelaw, "An Optical Method for the Measurement of Unsteady Film Thickness", *Exp Fluids* **13**, 321-331 (1992).
48. S. K. Debnath, M. P. Kothiyal, J. Schmit, and P. Hariharan, "Spectrally resolved phase-shifting interferometry of transparent thin films: sensitivity of thickness measurements", *Appl Opt* **45**, 8636-8640 (2006).
49. N. Borgetto, C. Galizzi, F. André, and D. Escudié, "A thickness measurement technique based on low-coherence interferometry applied to a liquid film with thermal gradient", *Exp Therm Fluid Sci* **34**, 1242-1246 (2010).
50. F. Gao, H. Muhamedsalih, and X. Jiang, "Surface and thickness measurement of a transparent film using wavelength scanning interferometry", *Opt Expr* **20**, 21450-21456 (2012).
51. V. V. Lel, F. Al-Sibai, A. Leefken, and U. Renz, "Local thickness and wave velocity measurement of wavy films with a chromatic confocal imaging method and a fluorescence intensity technique", *Exp Fluids* **39**, 856-864 (2005).

52. D. W. Zhou, T. Gambaryan-Roisman, and P. Stephan, "Measurement of water falling film thickness to flat plate using confocal chromatic sensing technique", *Exp Therm Fluid Sci* **33**, 273-283 (2009).
53. A. A. Mouza, N. A. Vlachos, S. V. Paras, and A. J. Karabelas, "Measurement of liquid film thickness using a laser light absorption method", *Exp Fluids* **28**, 355-359 (2000).
54. S. Wittig, J. Himmelsbach, B. Noll, H. J. Feld, and W. Samenfink, "Motion and evaporation of shear-driven liquid films in turbulent gases", *J Eng Gas Turb Power* **114**, 395-400 (1992).
55. H. Yang, D. Greszik, I. Wlokas, T. Dreier, and C. Schulz, "Tunable diode laser absorption sensor for the simultaneous measurement of water film thickness, liquid- and vapor-phase temperature", *Appl Phys B* **104**, 21-27 (2011).
56. R. Pan, J. B. Jeffries, T. Dreier, and C. Schulz, "Measurements of liquid film thickness, concentration and temperature of aqueous NaCl solution by NIR absorption spectroscopy", *Appl Phys B* **120**, 397-406 (2015).
57. R. Pan, C. Brocksieper, J. B. Jeffries, T. Dreier, and C. Schulz, "Diode laser-based standoff absorption measurement of water film thickness in retro-reflection", *Appl Phys B* **122**, 249 (2016).
58. R. Pan, J. B. Jeffries, T. Dreier, and C. Schulz, "Measurements of liquid film thickness, concentration, and temperature of aqueous urea solution by NIR absorption spectroscopy", *Appl Phys B* **122**, 4 (2016).
59. H. Yang, W. Wei, M. Su, J. Chen, and X. Cai, "Measurement of liquid water film thickness on opaque surface with diode laser absorption spectroscopy", *Flow Meas Instrum* **60**, 110-114 (2018).
60. A. Schmidt, B. Kuhnreich, H. Kittel, C. Tropea, I. V. Roisman, A. Dreizler, and S. Wagner, "Laser based measurement of water film thickness for the application in exhaust after-treatment processes", *Int J Heat Fluid Fl* **71**, 288-294 (2018).
61. J. Dupont, G. Mignot, and H. M. Prasser, "Two-dimensional mapping of falling water film thickness with near-infrared attenuation", *Exp Fluids* **56**, 90 (2015).
62. D. Norm, "5031 Teil 7 Januar (1984)", *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik: Benennung der Wellenlängenbereiche*.
63. W. Demtröder, "Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper", 5 ed., Springer-Lehrbuch (Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2016).
64. H. Haken and H. C. Wolf, "Molekülphysik und Quantenchemie", 5 ed., Springer-Lehrbuch (Springer Berlin, Heidelberg, 2006).
65. G. M. Hale and M. R. Querry, "Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region", *Appl Opt* **12**, 555-63 (1973).
66. I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves, R. Hashemi, E. V. Karlovets, F. M. Skinner, E. K. Conway, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. Weislo, A. A. Finenko, K. Nelson, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, A. Coustenis, B. J. Drouin, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, E. J. Mlawer, A. V. Nikitin, V. I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, E. M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Canè, A. G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A. J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, V. M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N. N. Lavrentieva, T. J. Lee, D. A. Long, A. A. Lukashchinskaya, O. M. Lyulin, V. Y. Makhnev, W. Matt, S. T. Massie, M. Melosso, S. N. Mikhailenko, D. Mondelain, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. Perrin, O. L. Polyansky, E. Raddaoui, P. L. Raston, Z. D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiq, D. W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S. A. Tashkun,

- J. Vander Auwera, I. A. Vasilenko, A. A. Vigasin, G. L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, and S. N. Yurchenko, "The HITRAN2020 molecular spectroscopic database", *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **277**, 107949 (2022).
67. D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water" (Oxford University Press, 2005).
68. J. J. Max and C. Chapados, "Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H₂O and D₂O spectra from 6000 to 0 cm⁻¹", *J Chem Phys* **131**, 184505 (2009).
69. M. Chaplin, "Water Structure and Science" (25.08.2022, 2000), retrieved 2022, https://water.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html.
70. W. Demtröder, "Laserspektroskopie", 4 ed. (Springer Berlin, Heidelberg, 2000).
71. Bruker Optik GmbH, "Vertex 80 - User Manual", 1 ed. (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland, 2006).
72. L. Kou, D. Labrie, and P. Chylek, "Refractive indices of water and ice in the 0.65- to 2.5- μ m spectral range", *Appl Opt* **32**, 3531-3540 (1993).
73. I. Thormahlen, J. Straub, and U. Grigull, "Refractive-Index of Water and Its Dependence on Wavelength, Temperature, and Density", *J Phys Chem Ref Data* **14**, 933-946 (1985).
74. J. R. Warren and J. A. Gordon, "On the Refractive Indices of Aqueous Solutions of Urea", *J Phys Chem* **70**, 297-300 (1966).
75. O. Söhnel and P. Nonotny, "Densities of aqueous solutions of inorganic substances" (Elsevier, Amsterdam; New York, 1985).
76. A. V. Wolf, "Aqueous solutions and body fluids" (Harper & Row, New York, 1966).
77. R. J. Berry and Y. Ozaki, "Comparison of wavelets and smoothing for denoising spectra for two-dimensional correlation spectroscopy", *Appl Spectrosc* **56**, 1462-1469 (2002).
78. K. Jetter, U. Depeczynski, K. Molt, and A. Niemöller, "Principles and applications of wavelet transformation to chemometrics", *Anal Chim Acta* **420**, 169-180 (2000).
79. V. J. Barclay, R. F. Bonner, and I. P. Hamilton, "Application of Wavelet Transforms to Experimental Spectra: Smoothing, Denoising, and Data Set Compression", *Anal Chem* **69**, 78-90 (1997).
80. Specac LTD., "Liquid Sample Cells GS20500, GS20510, GS20560, GS20570, GS20580 and GS20590 Series - User Manual" (Specac LTD., Orpington, UK, 2012).
81. Spacac LTD., "Water Heating Jacket - User Manual" (Specac LTD., Orpington, UK, 2016).
82. The MathWorks Inc., Matlab, Natick, MA, USA, 2020.
83. J. Lever, M. Krzywinski, and N. Altman, "Principal component analysis", *Nature Methods* **14**, 641-642 (2017).
84. I. A. Cowe and J. W. McNicol, "The Use of Principal Components in the Analysis of Near-Infrared Spectra", *Appl Spectrosc* **39**, 257-266 (1985).
85. P. Mobili, A. Londero, G. De Antoni, A. Gomez-Zavaglia, C. Araujo-Andrade, H. Avila-Donoso, R. Ivanov-Tzonchev, I. Moreno, and C. Frausto-Reyes, "Multivariate analysis of Raman spectra applied to microbiology Discrimination of microorganisms at the species level", *Rev Mex Fis* **56**, 378-385 (2010).
86. B. Czarnik-Matusiewicz and S. Pilorz, "Study of the temperature-dependent near-infrared spectra of water by two-dimensional correlation spectroscopy and principal components analysis", *Vib Spectrosc* **40**, 235-245 (2006).
87. V. H. Segtnan, S. Sasic, T. Isaksson, and Y. Ozaki, "Studies on the structure of water using two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy and principal component analysis", *Anal Chem* **73**, 3153-3161 (2001).
88. OriginLab Corporation, Origin(Pro), Northampton, MA, USA.

89. W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 97 ed. (2016).
90. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), "GESTIS-Stoffdatenbank" (2022), retrieved 2022.
91. W. M. Irvine and J. B. Pollack, "Infrared Optical Properties of Water and Ice Spheres", *Icarus* **8**, 324-360 (1968).
92. D. J. Segelstein, "The complex refractive index of water," (University of Missouri--Kansas City, 1981).
93. J. R. Collins, "Change in the infra-red absorption spectrum of water with temperature", *Phys Rev* **26**, 771-779 (1925).
94. R. J. Mathar, "Refractive index of humid air in the infrared: model fits", *J Opt* **9**, 470-476 (2007).
95. M. Daimon and A. Masumura, "High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm", *Appl Opt* **41**, 5275-5281 (2002).
96. S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, and H. Giessen, "Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region", *Opt Mater Express* **2**, 1588 (2012).
97. P. Schiebener, J. Straub, J. M. H. Levelt Sengers, and J. S. Gallagher, "Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density", *J Phys Chem Ref Data* **19**, 677-717 (1990).
98. J. Grdadolnik and Y. Marechal, "Urea and urea-water solutions-an infrared study", *J Mol Struct* **615**, 177-189 (2002).
99. S. S. Bala and P. N. Ghosh, "Local mode analysis for the overtone spectra of urea and thiourea", *J Mol Struct* **127**, 277-281 (1985).
100. N. N. Mafy, T. Afrin, M. M. Rahman, M. Y. A. Mollah, and M. A. Susan, "Effect of temperature perturbation on hydrogen bonding in aqueous solutions of different urea concentrations", *Rsc Adv* **5**, 59263-59272 (2015).
101. D. Niether, S. Di Lecce, F. Bresme, and S. Wiegand, "Unravelling the hydrophobicity of urea in water using thermodiffusion: implications for protein denaturation", *Phys Chem Chem Phys* **20**, 1012-1020 (2018).
102. J. J. Workman and L. Weyer, eds., *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy* (CRC Press, London, 2007).
103. M. C. Stumpe and H. Grubmüller, "Aqueous Urea Solutions: Structure, Energetics, and Urea Aggregation", *J Phys Chem* **111**, 6220-6228 (2007).
104. M. Lever, K. Randall, and E. A. Galinski, "Near infra-red spectra of urea with glycine betaine or trimethylamine N-oxide are additive", *Biochim Biophys Acta* **1528**, 135 (2001).
105. A. Henriques, J. Martins, J. Ferra, F. D. Magalhaes, and L. Carvalho, "Influence of temperature variations in near infrared of urea and formaldehyde solutions," in *16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy*, 2013), 419.
106. PubChem Identifier: CID 1176, retrieved 2023, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Urea#section=3D-Conformer>.
107. Y. Mido and H. Murata, "Infrared Absorption Spectra of Urea-formaldehyde Initial Condensation Products. II. Dimethylurea", *Bull Chem Soc Jpn* **42**, 3372-3379 (1969).
108. J. Mink, L. Hajba, I. Pápai, J. Mihály, C. Neméth, M. Y. Skripkin, and M. Sandström, "Vibrational Spectroscopic and Theoretical Studies of Urea Derivatives with Biochemical Interest: N,N'-Dimethylurea, N,N,N',N'-Tetramethylurea, and N,N'-Dimethylpropyleneurea", *Appl Spectrosc Rev* **45**, 274-326 (2010).

109. R. Kannan, G. Narayanasamy, S. Subramanian, and P. Selvarajan, "Spectroscopic, thermal, second order and third order NLO studies of N,N'-dimethyl urea crystal", *J Appl Adv Res* **3**, 1 (2018).
110. K. R. G. Devi and D. N. Sathyanarayana, "Assignment of Fundamental Vibrations of N,N'-Dimethylthiourea", *Bull Chem Soc Jpn* **53**, 2990-2994 (1980).
111. PubChem Identifier: CID 7293, retrieved 2023, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-3-Dimethylurea#section=3D-Conformer>.
112. M. Lubnow, T. Dreier, and C. Schulz, "NIR sensor for aqueous urea solution film thickness and concentration measurement using a broadband light source", *Appl Opt* **58**, 4546-4552 (2019).
113. M. Lubnow, J. B. Jeffries, T. Dreier, and C. Schulz, "Water film thickness imaging based on time-multiplexed near-infrared absorption", *Opt Expr* **26**, 20902-20912 (2018).
114. N. Kakuta, Y. Fukuhara, K. Kondo, H. Arimoto, and Y. Yamada, "Temperature imaging of water in a microchannel using thermal sensitivity of near-infrared absorption", *Lab Chip* **11**, 3479-3486 (2011).
115. S. Schorsch, J. Kiefer, A. Leipertz, Z. S. Li, and M. Alden, "Detection of Flame Radicals Using Light-Emitting Diodes", *Appl Spectrosc* **64**, 1330-1334 (2010).
116. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, and T. Endres, "Simultaneous measurement of liquid-film thickness and solute concentration of aqueous solutions of two urea derivatives using NIR absorption", *Appl Opt* **60**, 10087-10093 (2021).
117. N. Kakuta, H. Yamashita, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, and Y. Yamada, "Simultaneous imaging of temperature and concentration of ethanol-water mixtures in microchannel using near-infrared dual-wavelength absorption technique", *Meas Sci Technol* **27**, 115401 (2016).
118. M. Lubnow, T. Dreier, C. Schulz, and T. Endres, "Water-film thickness imaging based on time-multiplexed near-infrared absorption with up to 500 Hz repetition rate", *Appl Opt* **62**, 3169-3175 (2023).

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/81551

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240228-165012-5

Alle Rechte vorbehalten.