



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

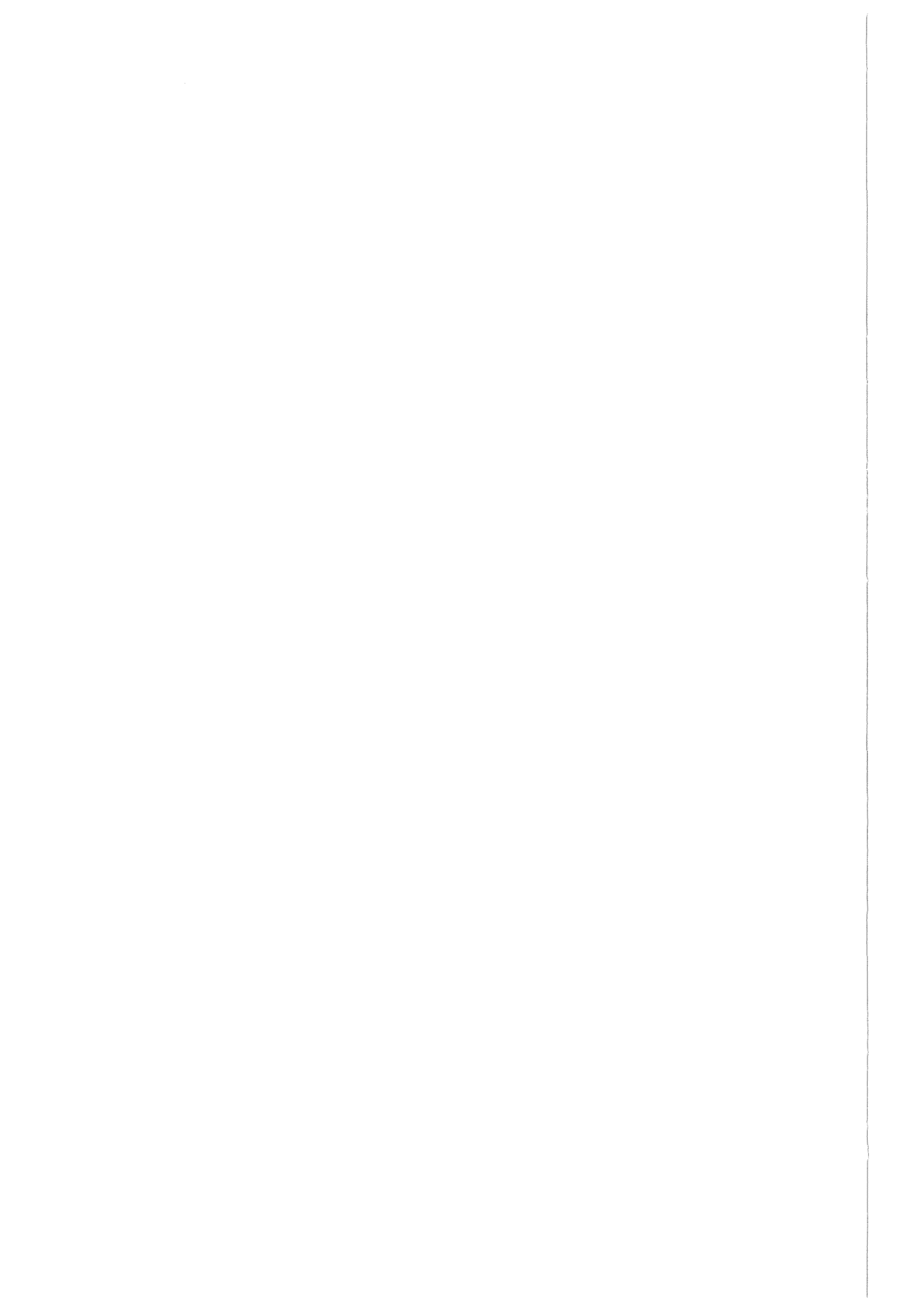
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6363

**Photothermische Untersuchungen
zur zerstörungsfreien quantitativen
chemischen Charakterisierung von
künstlich und natürlich patiniertem
Kupfer in Tiefenprofilen und
Bildanalysen**

S. Janssen

Institut für Instrumentelle Analytik

August 1999



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6363

**Photothermische Untersuchungen zur
zerstörungsfreien quantitativen chemischen
Charakterisierung von künstlich und natürlich
patiniertem Kupfer in Tiefenprofilen und
Bildanalysen**

S. Janssen

Institut für Instrumentelle Analytik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Photothermische Untersuchungen zur zerstörungsfreien quantitativen
chemischen Charakterisierung von künstlich und natürlich patiniertem Kupfer
in Tiefenprofilen und Bildanalysen

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendung der photothermischen Ablenkungsspektroskopie (PDS) zur zerstörungs- und berührungsfreien physikalisch-chemischen Charakterisierung und Quantifizierung der Korrosionsschicht auf Kupfer (Patina) beschrieben. An ausgewählten künstlichen Modellanalyten wurden zunächst die relevanten optischen und thermischen Eigenschaften der Patinakomponenten ermittelt und so die Möglichkeiten und Grenzen der photothermischen Ablenkungsspektroskopie bestimmt. Aufbauend auf diesen Kenntnissen ist es gelungen, unterschiedliche künstliche Mischungen der Patinabestandteile (Antlerit und Brochantit) über ihre thermischen und optischen Eigenschaften zu quantifizieren. Die zunächst an künstlich patinierten Proben erzielten Ergebnisse wurden auf reale Proben übertragen. Zur quantitativen örtlichen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der Patinaproben sind thermische Bildanalysen (engl. thermal mapping) eines ausgewählten Probenbereichs durchgeführt worden. Durch die Erstellung von Tiefenprofilen mittels Modulationsfrequenzvariationen wurde gezeigt, inwieweit sich die PDS für eine zerstörungs- und berührungsfreie Charakterisierung von Patinaproben beginnend bei der Oberfläche bis in die Tiefe eignet. Die dabei ermittelten Schichtdicken der unterschiedlichen Patinaschichten dienen der Einschätzung des Korrosionsgrades durch die Kenntnis des Verlaufs der Grenzfläche zwischen Metall und Korrosionsprodukt (Patina). Für den Einsatz vor Ort wurde ein miniaturisierter photothermischer Sensor aufgebaut und die Anwendbarkeit dieses Sensors im Vergleich mit dem Laboraufbau untersucht. Im Hinblick auf spätere mögliche in situ Bildanalysen an realen Denkmälern wurde eine natürlich bewitterte Patinaprobe vollständig physikalisch-chemisch mit der photothermischen Ablenkungsspektroskopie charakterisiert und orts aufgelöst in Bildanalysen die Patinahauptkomponenten thermisch und optisch quantifiziert. Zur Verifizierung der photothermisch ermittelten Ergebnisse wurden geeignete Referenzverfahren eingesetzt.

Photothermal investigations for nondestructive quantitative characterization of
artificial and natural copper patina
within depth profiling and photothermal imaging

Summary

This paper describes the application of photothermal beam deflection spectroscopy (PBD) for nondestructive physico-chemically characterization and quantification of copper corrosion layers (patina). The physical and technical limitations of this technique were shown with regard to depth profiling and quantification by the determination of the thermal and optical properties of the patina components. In addition, for a quantitative analysis of the two main components of patina (antlerite and brochantite), calibration curves relative to optical and thermal properties were obtained by using artificially patinated copper samples with differing ratios of composition. Natural patina was characterized based on these results. Photothermal imaging (thermal mapping) was used for the analysis of the patina layer surface morphology and, by scanning a selected sample region, to illustrate the lateral varying chemical composition in the patina. Depth profiling by varying the modulation frequency was used to characterize corrosion layers with varying composition and depth relative to the surface and to determine the thickness of the patina layer. Furthermore, a small portable photothermal sensor was constructed for in-field nondestructive measurements of monuments. The photothermal sensor device was compared with the laboratory PBD set-up and the application of this sensor was discussed and illustrated. Regarding subsequent in-field testing and quantitative analysis of real objects, a natural corroded patina sample was completely physico-chemically characterized by the PBD method. The lateral identification of the patina components in photothermal imaging illustrated the usefulness of the PBD method, allowing important quantitative lateral thermal and optical information to be obtained. The photothermal results were verified with capable reference methods.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1 Einleitung | 3 |
| 1.1 Aufgabenstellung | 4 |
| 1.2 Überblick / Stand der Technik | 6 |
| 2 Allgemeiner Teil | 8 |
| 2.1 Photothermische Ablenkungsspektroskopie | 8 |
| 2.2 Grundlagen der photothermischen Ablenkung | 11 |
| 2.3 Tiefenprofilierung | 19 |
| 2.4 Photothermische Bildanalyse | 21 |
| 3 Experimenteller Teil | 23 |
| 3.1 Apparativer Aufbau | 23 |
| 3.1.1 Verwendete Laser | 26 |
| 3.1.1.1 Kontinuierliche Laseranregung | 27 |
| 3.1.1.2 Gepulste Laseranregung | 27 |
| 3.1.2 Elektronische Meßwerterfassung | 28 |
| 3.2 Aufbau des miniaturisierten photothermischen Sensors | 30 |
| 3.3 Untersuchte Proben und ihre Eigenschaften | 35 |
| 3.3.1 Allgemeine Eigenschaften von Patina | 35 |
| 3.3.1.1 Künstlich patinierte Proben | 38 |
| 3.3.1.2 Künstliches Patinapulver | 39 |
| 3.3.1.3 Natürliche Patinaproben | 40 |
| 3.4 Referenzanalytik | 41 |
| 3.4.1 MIR / NIR PAS Referenzmessungen | 41 |
| 3.4.2 VIS Referenzmessungen | 42 |
| 3.4.3 Referenzschichtdickenbestimmung | 42 |
| 3.4.4 Referenzmessungen mit dem IR-Mikroskop | 43 |
| 4 Darstellung und Optimierung der Einflußparameter | 44 |
| 4.1 Abhängigkeit des photothermischen Signals von der Laserleistung..... | 44 |
| 4.2 Abhängigkeit des PDS-Signals von der Modulationsfrequenz | 45 |
| 4.3 Abstand des Detektionslaserstrahls von der Probenoberfläche | 47 |
| 4.4 Abhängigkeit des Ablenkungssignals von der Position des | 49 |
| Detektionslaserstrahls zum Anregungslaserstrahl | |

| | |
|---|-----|
| 5 Ergebnisse und Diskussion | 51 |
| 5.1 Charakterisierung durch die thermische Diffusivität | 51 |
| 5.1.1 Zerocrossing Messungen im NIR-Bereich | 51 |
| 5.1.2 Zerocrossing Messungen im VIS-Bereich..... | 54 |
| 5.1.3 Einfluß der Korngröße und der Porosität auf die thermische Diffusivität | 58 |
| 5.2 Charakterisierung durch optische Eigenschaften | 60 |
| 5.3 Quantifizierung | 70 |
| 5.3.1 Quantifizierung durch die thermische Diffusivität | 71 |
| 5.3.2 Quantifizierung durch das optische Absorptionsvermögen | 73 |
| 5.4 Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung..... | 75 |
| 5.4.1 Schichtdickenbestimmung von natürlichen Patinaprobe..... | 76 |
| 5.4.2 Schichtdickenbestimmung von künstlich patinierten Kupferproben | 81 |
| 5.4.3 Vergleichende Tiefenprofilierung mit dem photothermischen Sensor | 84 |
| 5.4.4 Referenzmessungen zur Schichtdickenbestimmung | 87 |
| 5.5 Photothermische Bildanalyse | 89 |
| 5.5.1 Photothermische Bildanalyse von Zweikomponentensystemen | 90 |
| 5.5.2 Vergleichende Bildanalyse mit dem photothermischen Sensor | 93 |
| 5.6 Physikalisch-chemische Charakterisierung einer natürlichen Patinaprobe..... | 96 |
| 5.6.1 Chemische Charakterisierung | 97 |
| 5.6.2 Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung | 104 |
| 5.6.3 Referenzierung der natürlichen Patinaprobe mit dem IR-Mikroskop | 105 |
| 6 Zusammenfassung | 110 |
| 7 Anhang | 112 |
| Anhang A: Ergänzende theoretische Betrachtungen..... | 112 |
| Anhang B: Fehlerrechnung | 115 |
| Anhang C: Thermophysikalische Daten | 117 |
| Anhang D: Mineralogische Charakterisierung der Patinamineralien durch | 118 |
| Röntgendiffraktometrie | |
| Anhang E: Häufig verwendete Symbole..... | 123 |
| 8 Literaturverzeichnis | 124 |

1 Einleitung

Im Zuge der stärker werdenden Luftverschmutzung als Folge von zunehmender Industrialisierung und wachsendem Verkehrsaufkommen hat die Schädigung von erhaltenswerten Kupfer- und Bronzedenkmälern heutzutage ein vermehrtes Interesse in der Öffentlichkeit erlangt.

Die atmosphärische Korrosion durch die zunehmende Schadstoffkonzentration belastet die natürliche Schutzschicht - die Patina - und schädigt kulturell wertvolle Monumente irreparabel. Für die Erhaltung der kostbaren historischen Objekte durch geeignete Konservierungsmaßnahmen ist die Erfassung und die Kontrolle dieser Umweltschäden eine wichtige Aufgabe.

Zur Untersuchung von Festkörperoberflächen und zur Kontrolle von Zustand und Sanierungsmaßnahmen ist die Analytik gefordert, geeignete Meßverfahren zur Verfügung zu stellen bzw. zu entwickeln. Für die Charakterisierung von Mineralschichten bieten sich eine ganze Reihe von spektroskopischen Untersuchungsmethoden mit unterschiedlicher Auflösung, Informationstiefe und Anregungs- bzw. Detektionsarten an. Hierunter fallen zum Beispiel Röntgen-diffraktometrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie oder Sekundärionen-Massenspektroskopie. Allerdings werden bei Einsatz dieser Verfahren die Proben durch Probennahme, Probenvorbereitung oder Meßvorgang zerstört. Somit ist die Entwicklung und der Gebrauch von zerstörungsfreien Analysemethoden ein bis heute in der Analytischen Chemie verfolgtes Ziel.

Morphologie und Strukturveränderungen, wie Risse und Einschlüsse, können zerstörungsfrei durch Ultraschall bestimmt werden. Sollen darüber hinaus stark streuende, stark absorbierende, lichtundurchlässige Proben zerstörungsfrei chemisch charakterisiert werden, so versagen konventionelle Meßtechniken wie zum Beispiel die Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR) Spektroskopie (Transmission oder Diffuse Reflexion). Mit Hilfe des photothermischen Prinzips kann allerdings bei diesen Proben eine zerstörungs- und berührungsfreie chemische Charakterisierung durchgeführt werden. Insbesondere bieten photothermische Methoden den Vorteil, Informationen und Daten auch aus tieferliegenden Schichten zu liefern.

1.1 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit wird die Anwendung eines photothermischen Meßverfahrens zur schnellen, zerstörungs- und berührungsfreien Untersuchung am Beispiel eines umweltrelevanten Problems - der atmosphärischen Schädigung der schützenden Korrosionsschicht auf Kupferobjekten - gezeigt. Im Rahmen des EU-Programms ENV4 - CT95 - 098 sollen der örtliche Aufbau der Oberfläche und der Tiefe und die Struktur der natürlichen Patina auf Denkmälern aus Kupfer und Kupferlegierungen analysiert werden. Dafür soll in dieser Arbeit an natürlicher Patina sowie künstlichen Patinaschichten und Patinagemischen untersucht werden, ob sich die quantitative chemische Charakterisierung der Hauptbestandteile der Patina mit Hilfe der photothermischen Ablenkungsspektroskopie (engl. Photothermal Beam Deflection Spectroscopy (PDS)) durchführen läßt. Im Gegensatz zu den klassischen spektroskopischen Methoden und der FT-IR Photoakustischen Spektroskopie, die erst durch Aufnahme eines ganzen Wellenspektrums chemische Aussagen ermöglichen, erfolgt die Differenzierung bei der in dieser Arbeit angewandten PDS mit nur einer diskreten Wellenlänge.

Obwohl sich die quantitative Untersuchung von Festkörperoberflächen basierend auf thermischen Eigenschaften mittels photothermischer Ablenkungsspektroskopie in der Halbleiterbranche als eine Standardmethode etabliert hat, ist deren Anwendung bisher meist auf ideale einfache Ein- und Zweikomponentensysteme beschränkt. Von besonderem Interesse ist es nun, die zerstörungsfreie Quantifizierung der Patinakomponenten in einer realen, komplex aufgebauten Probe durch ihre thermischen und optischen Eigenschaften zu erreichen. In einer ersten orientierenden Untersuchung sind die thermischen Eigenschaften (thermischen Diffusivitäten) an einer Patinaprobe mit Hilfe der photothermischen Ablenkungsspektroskopie bestimmt worden [SFKVA 95]. Eine quantitative Differenzierung der verschiedenen Mineralphasen der Patina konnte allerdings nicht vorgenommen werden, da keine Informationen über die thermischen Eigenschaften der einzelnen Hauptkomponenten vorlagen. Die physikalisch-chemische Charakterisierung realer Festkörper ist für ein weitergehendes Verständnis der komplexen Bildungsmechanismen und Korrosionsvorgänge allerdings unbedingt erforderlich. Deshalb ist in dieser Arbeit auch die Anwendung der photothermischen Ablenkungsspektroskopie zur Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung am Beispiel künstlich und natürlich patinierter Kupferproben untersucht worden.

Die PDS bietet die Möglichkeit, orts aufgelöst einen ausgewählten Probenbereich abzuscannen und damit eine quantitative und qualitative Bildanalyse und Interpretation des Bereichs durchzuführen [BVW 87], [ZGWN 94]. Diese Eigenschaft ist von Nutzen, wenn Feststoffoberflächen zerstörungsfrei geprüft und in Bildanalysen Signale im Verborgenen, d. h. unter der sichtbaren Oberfläche bei Eindringtiefen von 1 μm bis 1000 μm , abhängig vom jeweiligen Material, aufgezeigt werden sollen.

Ein Schwachpunkt vieler bisheriger Arbeiten mit der PDS ist darin zu sehen, daß oft nur Probenausschnitte im klassischen Laboraufbau untersucht worden sind. Damit ist neben der unvermeidlichen Schädigung der Originalsubstanz durch die Probennahme stets auch die Frage nach der Repräsentativität der gewählten Ausschnitte verbunden. Deshalb ist die Entwicklung eines miniaturisierten photothermischen Sensors erforderlich, um die vielseitige Anwendbarkeit der PDS auch außerhalb des Labors zu ermöglichen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die grundsätzliche Beantwortung der Frage, ob die PDS als Analysenmethode für die quantitative Differenzierung von bestimmten Patinakomponenten in realen komplexen Patinaschichten eingesetzt werden kann. Dazu werden zunächst anhand ausgewählter künstlicher Modellanalyten Möglichkeiten und Grenzen der Anwendbarkeit der PDS in Abhängigkeit von den thermischen und optischen Eigenschaften der Proben ermittelt. Ein Grund für das Interesse an den Patinauntersuchungen liegt in der Tatsache begründet, daß bis heute keine vollständige Charakterisierung einer natürlichen Patinaprobe - beginnend bei der Oberfläche bis in die Tiefe - durch eine zerstörungs- und berührungsfreie in situ Methode durchgeführt wurde. Eine Analyse des ganzen Bereichs würde durch Kenntnis des Verlaufs der Grenzfläche zwischen Metall und Korrosionsprodukt der Einschätzung des Korrosionsgrades dienen. Weiterhin soll in dieser Arbeit ein miniaturisierter photothermischer Sensor aufgebaut und geprüft werden, um die Anwendbarkeit des Sensors im Vergleich mit dem Laboraufbau zu untersuchen. Im Hinblick auf spätere mögliche Bildanalysen realer Kupferdenkmäler sind Messungen an einer realen Patinaprobe mit der photothermischen Ablenkungsspektroskopie durchzuführen und die Ergebnisse mit geeigneten Referenzverfahren zu verifizieren.

1.2 Überblick / Stand der Technik

Die photothermischen Verfahren umfassen eine Gruppe von unterschiedlichen Detektionsmethoden für in situ Messungen an Gasen, Fluiden und Feststoffen. Diese Verfahren beruhen auf dem photothermischen Effekt - der Umwandlung von eingestrahelter elektromagnetischer Strahlung in Wärme. Kommt es bei der Einwirkung von Licht auf eine gasförmige, flüssige oder feste Probe zur Absorption von Strahlung, so erhöht sich die innere Energie bzw. der Energiegehalt der Moleküle unter Bildung von angeregten Zuständen. Die Ab- und Weitergabe der absorbierten Energie kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Entscheidend für das Auftreten des photothermischen Effekts ist die Energieabgabe durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse. In diesem Fall wird die Energie durch Stoßrelaxationen in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben.

Die Klassifizierung der verschiedenen photothermischen Verfahren erfolgt nach der Zustandsgröße, die sich beim Auftreten des photothermischen Effektes ändert und detektiert wird.

Die photopyroelektrische Detektion (PPE) oder optische Kalorimetrie stellt die direkte Erfassung photothermisch erzeugter Wärme dar. Mit Hilfe von pyroelektrischen Detektoren oder Thermoelementen, die in direktem Kontakt mit der bestrahlten Probe sind, werden kleinste Temperaturänderungen gemessen [Tam 86]. Diese Methode wird bevorzugt zur Ermittlung von Phasendiagrammen bei Feststoffuntersuchungen angewendet.

Die photoakustische Spektroskopie (PAS) beruht auf der Detektion von Schallwellen, die durch die photothermisch hervorgerufene Ausdehnung eines Mediums entstehen. Diese Schallwellen können entweder mit einem Mikrofon oder mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer detektiert werden [BEL 1881], [Hes 89], [RG 75].

Alternativ stehen photothermische Detektionsmethoden zur Verfügung, die auf einer Brechungsindexänderung, hervorgerufen durch eine Temperaturänderung innerhalb einer Probe, beruhen.

Bei der photothermischen Interferometrie (PI), die hauptsächlich bei Flüssigkeiten Anwendung findet, wird der Brechungsindexeffekt interferometrisch detektiert. Dazu wird die Probe in einen Arm eines Zwei-Strahl-Interferometers gebracht und mit einer Anregungsquelle bestrahlt. Der Anregungsstrahl erzeugt in der Probe aufgrund des photothermischen Effekts einen Temperaturgradienten und damit eine Brechungsindexänderung, die im Meßarm des Interferometers einen Gangunterschied verursacht. Die Überlagerung des Meßarms mit dem

Referenzarm führt zu einer Intensitätsänderung des Interferenzbildes [DP 81] [MVG 89].

Die Thermische Linse (TL) und die photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS) sind ebenso wie die photothermische Interferometrie der Gruppe der photothermischen Verfahren zuzuordnen. Sie basieren auf der Detektion von Brechungsindexgradienten. Bei der Thermischen Linse (TL) wird die Aufweitung eines Laserstrahls gemessen. Bedingt durch die photothermische Brechungsindexänderung und die räumliche Ausdehnung des Temperaturgradienten bildet sich eine Temperaturlinse (Laseraufweitung) aus. Als Signalgröße wird die Leistungsänderung des Detektionslaserstrahls hinter einer Lochblende definierten Durchmessers mit einer Photodiode ermittelt [Gup 92].

Bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie wird nicht wie bei der Thermischen Linse die Aufweitung eines Detektionslaserstrahls sondern dessen Ablenkung registriert. Dabei führt man einen kontinuierlichen Detektionslaserstrahl nicht zentrosymmetrisch, sondern leicht versetzt zum Anregungsstrahl durch einen der beiden maximalen Brechungsindexgradienten. An diesen beiden möglichen Arbeitspunkten erfährt der Detektionslaserstrahl die größtmögliche Ablenkung, welche mit einem positionsempfindlichen Detektor erfaßt werden kann. Heute werden diese Verfahren wahlweise mit gepulsten oder modulierten kontinuierlichen Anregungssystemen zur Detektion von Spurenverbindungen in Flüssigkeiten und Gasen herangezogen [BFB 80].

Bei der Analyse von Feststoffen hat sich besonders die PDS als zerstörungsfreies Oberflächenprüfverfahren und Tiefenprofilierungssystem bewährt.

Am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe besteht eine langjährige Erfahrung im Umgang mit verschiedenen photothermischen Verfahren. Ein Arbeitsschwerpunkt lag bisher in der Spurenanalyse von Schadstoffen in wäßrigen Lösungen, beispielsweise von polyaromatischen Heterocyclen [Ade 92] oder Pestiziden [Boh 92], [Sch 94], [Sei 95], [Ste 96]. In einer weiteren Arbeit wurden lichtstreuende Proben, wie Kolloide, mittels der transversalen photothermischen Ablenkung untersucht [Khu 94]. Bei einem Vergleich der verschiedenen photothermischen Verfahren zeigte sich, daß die Thermische Linse zur Untersuchung von Schadstoffen in wäßrigen Systemen die empfindlichste Methode ist [FSSSA 94].

Hofmann beschrieb [Hof 98], daß sich die FT-IR Photoakustische Spektroskopie nur bedingt für Feststoffuntersuchungen eignet, da sie nur großflächig tieferliegende Probenschichten erfaßt.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Photothermische Ablenkungsspektroskopie

Das allgemeine Prinzip der photothermischen Verfahren (Absorptionsspektroskopie) geht auf Untersuchungen von A. G. Bell zurück [Bel 1881]. Der grundlegende Effekt beruht auf der Konversion von absorbiertem, moduliertem Licht durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse in Wärmewellen, welche durch unterschiedliche Methoden detektiert werden können. Bei seinen Beobachtungen bestrahlte Bell feste Materialien mit moduliertem Sonnenlicht und erzeugte damit Schallwellen. Dieser photoakustische Effekt geriet aber damals schnell in Vergessenheit und wurde erst in den 70er Jahren von A. Rosencwaig wiederentdeckt [Ros 73].

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie wurde erstmals 1980 von Boccara, Fournier und Badoz erwähnt [BFB 80]. Ein Jahr später nutzten Aamodt und Murphy dieses photothermische Verfahren zu Untersuchungen von dünnen Siliciumwafern [AM 81]. Grundlegende Betrachtungen zur photothermischen Ablenkungsspektroskopie wurden zur gleichen Zeit von Jackson und Amer angestellt [JABF 81]. Umfangreiche Untersuchungen an Silicium, Germanium und Halbleitern zeigen ein Anwendungsfeld der photothermischen Ablenkungsspektroskopie bei Feststoffuntersuchungen, z. B. der Charakterisierung der Struktur und Morphologie von Siliciumwafern und Halbleiterschichten in der Chipherstellung [PFB 87], [BS 91], [ABBS 90], [HHK 85]. Ein Vorteil beim Einsatz der PDS liegt in der zerstörungsfreien Bestimmung thermischer und optischer Eigenschaften von Feststoffproben in oberflächennahen Schichten sowie in der Tiefe. Dies ist an den vielen verschiedenen Beispielen, wie Metallen, Oxiden, Keramiken, Polymerschichten bis hin zu biologischen Systemen (Haut) zu sehen [Rey 88], [LRLI 87], [BFSFSS 88], [Ing 89], [RJK 92]. Zudem können mit der photothermischen Ablenkungsspektroskopie die beiden thermischen Materialgrößen, die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Diffusivität (Temperaturleitzahl) ermittelt werden. Nach Boccara und Fournier [BFB 80] wird das photothermische Signal für die Feststoffcharakterisierungen primär durch den photothermisch induzierten periodischen Wärmefluß im Feststoff und der Übertragung an die angrenzende Gasschicht bestimmt. Daraus resultiert in dieser dünnen angrenzenden Gasschicht eine zeitliche und räumliche Dichteänderung. Das Grundprinzip der photothermischen Ablenkung ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

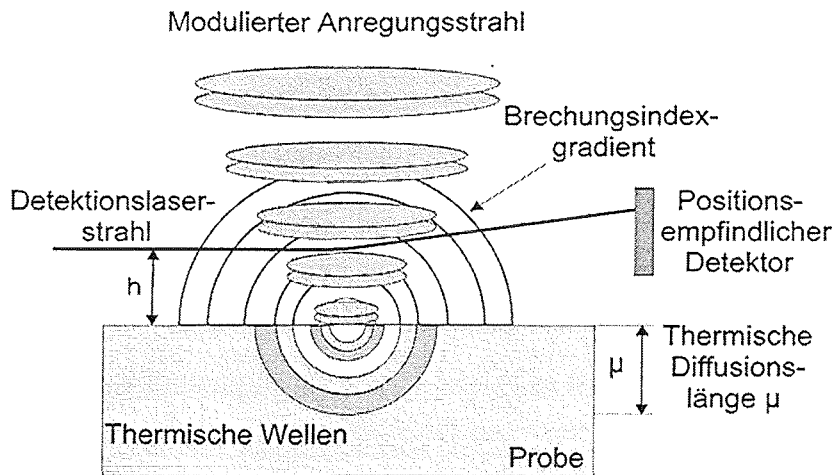


Abb. 2.1: Physikalisches Grundprinzip der photothermischen Ablenkung

Bei der photothermischen Ablenkung wird eine absorbierende Probe durch einen modulierten Laserstrahl angeregt. In dem zylindrischen Einstrahlungsbereich erhöht sich der Energiegehalt der Moleküle unter Bildung von angeregten Zuständen. Erfolgt bei der anschließenden Relaxation der Moleküle die Abgabe der kurzzeitig absorbierten Energie durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse, so erzeugt die thermische Energie eine periodische Erwärmung in dem bestrahlten Probenbereich, d. h. der Anregungslaser induziert indirekt eine thermische Welle in der Feststoffprobe. Durch Wärmediffusion breiten sich die thermischen Wellen innerhalb der Probe gleichmäßig in alle Richtungen aus (Abbildung 2.1). Ebenso erfolgt eine Ausbreitung in die angrenzende Gasschicht. Die Übertragung der thermischen Energie an das Gas führt zu sich periodisch ausbreitenden Temperaturwellen und damit zu einer temperaturabhängigen Dichteoszillation in der Gasphase. Die damit verbundene zeitliche Änderung des Brechungsindex kann durch einen zweiten Laserstrahl - den Detektionslaserstrahl - registriert werden. Der parallel zur Probenoberfläche im Abstand h geführte Detektionslaserstrahl trifft nicht zentrosymmetrisch auf das in der angrenzenden Gasschicht über der Probe sich ausbildende dreidimensionale gaußförmige Temperaturwellenfeld, sondern in einem gewissen Abstand vom Mittelpunkt des Temperaturprofils. Am Ort mit dem maximalen Brechungsindexgradienten erfährt der Detektionslaserstrahl eine maximale Ablenkung (siehe Abbildung 2.1). Diese periodische Ablenkung des Detektionslaserstrahls wird durch einen positionsempfindlichen Detektor gemessen [KLRFT..86], [KSFT 86], [RWKJT 93].

Kreuzen sich der Anregungs- und der Detektionslaserstrahl im rechten Winkel so liegt die transversale photothermische Ablenkung vor. Eine weitere mögliche Verfahrensanordnung ist die parallele oder kollineare photothermische Ablenkung, bei der Anregungs- und Detektionslaserstrahl kollinear zueinander geführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die transversale photothermische Ablenkung eingesetzt, da mit dieser Anordnung die thermischen Eigenschaften an jedem Punkt der Probe orts aufgelöst und reproduzierbar bestimmt werden können. Zudem ist es bei der transversalen photothermischen Ablenkung von Vorteil, daß die Intensität des Detektionslaserstrahls keinen Einfluß auf das photothermische Ablenkungssignal hat [JABF 81], [SSF 91], [RWKJT 93], [Rey 88], [Wei 93].

Der Verlauf des Detektionslaserstrahls über der zu untersuchenden Probenoberfläche beeinflusst das PDS-Signal und kann auf zwei Anordnungsarten erfolgen. Bei der streifenden Strahlführung (engl. *skimming*) verläuft der Detektionslaserstrahl parallel zur Probenoberfläche. Hingegen trifft bei der reflektierenden Anordnung (engl. *bouncing*) der Detektionslaserstrahl unter einem geringen Winkel auf die Probenoberfläche und wird von dort zum Detektor reflektiert. Durch die partielle Reflexion des Detektionsstrahls an der Probe wird die Zusammensetzung des Intensitätsprofils und folglich auch das photothermische Signal komplexer. Anwendung findet die „bouncing“ Anordnung bevorzugt bei der Untersuchung von extrem rauen, zerklüfteten Proben [RJK 92], [Wei 93], [RWKJT 93], [BVLS 93]. Aufgrund der Beschaffenheit der vorliegenden Patinaprobe konnte in dieser Arbeit die „skimmende“ Anordnung gewählt werden. Zur Veranschaulichung der Anordnung ist in Abbildung 2.2 eine vereinfachte Ansicht der transversalen photothermischen Ablenkung dargestellt. Gemessen wird der Ablenkungswinkel ϕ , zusammengesetzt aus ϕ_n und ϕ_t , in Abhängigkeit vom Abstand x zwischen Anregungs- und Detektionslaserstrahl [Rey 88], [RJK 92], [Wei 93].

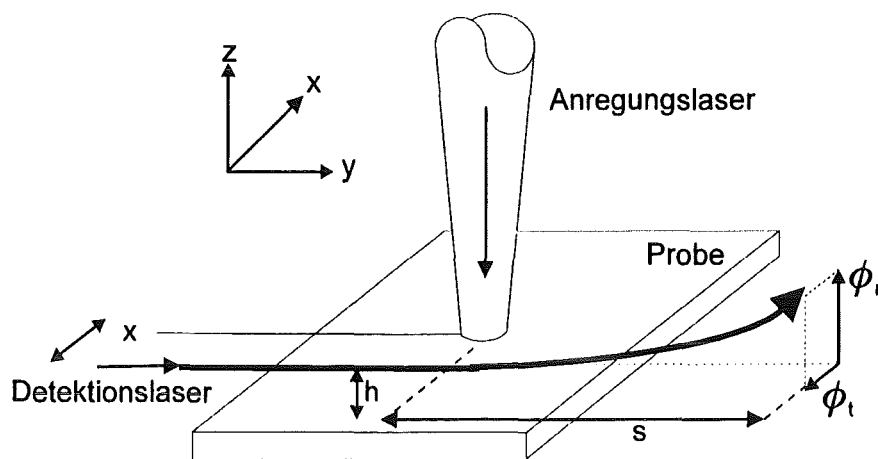


Abb. 2.2: Vereinfachte Ansicht der transversalen photothermischen Ablenkung

2.2 Grundlagen der photothermischen Ablenkung

Nachfolgend werden zunächst die wesentlichen physikalischen Voraussetzungen und Annahmen erläutert, die den Betrachtungen in dieser Arbeit zugrunde liegen:

Wie in Abbildung 2.2 skizziert, verläuft der Detektionslaserstrahl parallel zur y-Achse über die in der x/y-Ebene liegende Probenoberfläche. Der Anregungslaser bestrahlt senkrecht, längs der z-Achse, die Probe. Die beiden Laserstrahlen schneiden sich im rechten Winkel in ihren Strahltaillen in einer Höhe h entlang der z-Achse. Der Abstand des Detektionslaserstrahls vom Anregungsstrahl wird mit x bezeichnet.

Der längs der z-Achse verlaufende Anregungslaserstrahl wird mit der Frequenz $f = \omega/2\pi$ moduliert. Dabei ist ω die Kreisfrequenz.

Zudem soll die zu untersuchende absorbierende Schicht thermisch dick und lichtundurchlässig (opak) sein, während Gas und Grundsubstrat bei der eingestrahnten Wellenlänge nicht absorbieren.

Außerdem soll die in der Tiefe z eingestrahlte Energie vollständig absorbiert und diese bei den strahlungslosen Desaktivierungsprozessen vollständig in Wärme umgewandelt werden [AP 96].

Die Dichte ρ , die spezifische Wärmekapazität C_p und die Wärmeleitfähigkeit κ des Feststoffs werden als temperaturunabhängig angenommen. Weiterhin wird in erster Näherung davon ausgegangen, daß die Wärmestrahlung und die Wärmekonvektion vernachlässigbar sind.

Die wichtigsten Parameter und Symbole sind im Anhang E aufgelistet.

Das durch einen positionsempfindlichen Detektor erhaltene Signal S_{PDS} ist gegeben durch die Ablenkung des Detektionslaserstrahls. Dieser durchläuft das gaußförmige Temperaturprofil in der angrenzenden Gasschicht über der Probenoberfläche in einem Abstand x zum Zentrum des Anregungslaserstrahls [BLVRSS 92]. Nach Jackson *et.al.* [JABF 81] besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen S_{PDS} und der durch die inhomogene Brechungsindexverteilung hervorgerufenen Ablenkung des Detektionslaserstrahls (siehe Anhang A).

Das photothermische Signal S_{PDS} ist abhängig von dem sich räumlich und zeitlich ändernden Ablenkungswinkel ϕ . Bei sehr kleinen Ablenkungswinkeln von wenigen Milligraden und der Integration über die Wegstrecke s gilt für ϕ [JABF 81], [BLVRSS 92]:

$$\phi = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT_g} \int \nabla_{\perp} T_g(\vec{r}, t) ds \quad (1)$$

n ist der Brechungsindex des Gases, dn/dT_g ist der Gradient des Brechungsindex, der aufgrund der sehr geringen Ablenkung als konstant angesehen werden kann, $\nabla_{\perp} T_g$ die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Gas, \vec{r} definiert den Ortsvektor als Funktion von r und z mit $r^2 = x^2 + y^2$, und s ist die Wegstrecke des Detektionslaserstrahls zum Detektor (siehe Abbildung 2.2).

Der sich räumlich und zeitlich ändernde Temperaturgradient steht in Beziehung zur sich periodisch ändernden Oberflächentemperatur. Die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes beruht hauptsächlich auf einer Änderung der Dichte des Mediums. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine geringere Dichte und damit eine Verkleinerung des Brechungsindexes. Der Ablenkungswinkel ϕ wird sowohl durch die Materialeigenschaften der zu untersuchenden Proben, d. h. die thermischen und optischen Parameter als auch durch die geometrischen Einflußgrößen wie Strahldurchmesser, Abstände und Modulationsfrequenz f (bzw. Kreisfrequenz ω) beeinflusst.

Das gaußförmige Temperaturprofil im Gas wird hervorgerufen durch den photothermischen Effekt. Der Anregungslaser, als zylindrische Wärmequelle, induziert in einer Tiefe $-z$ eine periodische Erwärmung im Feststoff, welche nach Wärmeleitung im Feststoff und Übertragung an den Gasraum das „Temperaturwellenprofil“ hervorruft. Die theoretische Beschreibung des modulierten photothermischen Effektes ergibt sich aus der Kopplung der Differentialgleichungen für den Wärmefluß im Feststoff mit den Differentialgleichungen für die zeitlichen und räumlichen Temperaturverteilungen im Feststoff sowie im Gasraum.

Der Anwendung der PDS liegen weiterhin die folgenden Annahmen zugrunde (siehe auch Anhang A):

- Der Anregungslaser wird mit der Kreisfrequenz ω moduliert. Daraus resultiert eine zeitlich modulierte Verteilung der eingestrahnten Intensität.
- Der Anregungslaser arbeitet im TEM₀₀-Mode (gaußförmiges Strahlprofil), so daß der Laserstrahl senkrecht zur Ausbreitungsrichtung eine gaußförmige Intensitätsverteilung $I(\vec{r},t)$ mit Zylindersymmetrie in x/y-Richtung hat.
- Für die Absorption des eingestrahnten Laserlichts in der Probe gilt das Lambert-Beersche Gesetz.

Aus den oben genannten Annahmen läßt sich für die Intensitätsverteilung in der Probe der folgende Ausdruck ableiten (siehe Anhang A):

$$I_{\text{abs}}(\vec{r},t) = I_0 e^{\beta z} \cdot e^{-\frac{r^2}{R_2^2}} \cdot \frac{1}{2}(1 + \cos \omega t) \quad (2)$$

$I_{\text{abs}}(\vec{r},t)$ ist dabei eine Funktion der Zeit t [s] und des Ortsvektors \vec{r} als Funktion von r [nm] und z [nm], wobei r gegeben ist mit $r^2 = x^2 + y^2$; R_2 [nm] ist der Radius des Anregungslasers, β [cm⁻¹] ist der optische Absorptionskoeffizient und I_0 bezeichnet die Ausgangsintensität des Anregungslaserstrahls.

Über Gleichung (2) ist eine Kopplung zwischen eingestrahlttem, moduliertem Licht und Eigenschaften der zu untersuchenden Probe hergestellt.

Die Differentialgleichung für die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Feststoff setzt sich aus der grundlegenden Gleichung der Wärmeleitung und der zugeführten Wärme durch die Laseranregung in der Probe am Punkt z zusammen [CJ 59], [Rey 88], [SSF 89]:

$$\nabla^2 T(\vec{r},t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{\kappa} Q(\vec{r},t) = 0 \quad (3)$$

wobei $T(\vec{r},t)$ das Temperaturfeld, α [cm²s⁻¹] die thermische Diffusivität oder Temperaturleitfähigkeit und $Q(\vec{r},t)$ der Quellterm der zugeführten Wärme ist.

Den Quellterm für die periodisch modulierte Erwärmung bzw. die Ausbreitung der thermischen Welle erhält man aus der pro Volumeneinheit und Zeit im Feststoff am Punkt z absorbierten thermischen Energie I_{abs} .

Mit $r^2 = x^2 + y^2$ ergibt sich aus Gleichung (2) [JABF 81], [BVLS 93], [SSF 89]:

$$Q(\vec{r}, t) = \frac{\partial I_{\text{abs}}(\vec{r}, t)}{\partial V} = \frac{1}{\pi R_2^2} \cdot \frac{\partial I_{\text{abs}}(\vec{r}, t)}{\partial z} = \frac{\beta \cdot I_0}{\pi R_2^2} \cdot e^{\beta z} \cdot e^{-\frac{(x^2+y^2)}{R_2^2}} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (4)$$

R_2 [nm] ist der Radius des Anregungslasers, β [cm^{-1}] ist der optische Absorptionskoeffizient und I_0 bezeichnet die Ausgangsintensität des Anregungslaserstrahls.

Grundsätzlich ist die periodische Erwärmung im Feststoff nach Gleichung (4) bestimmt durch die Absorptionscharakteristik des Mediums, welche für die Ausbildung der thermischen Welle entscheidend ist [Rey 88], [AP 96]. Der reziproke Wert des optischen Absorptionskoeffizienten β definiert die sogenannte optische Absorptionslänge μ_β . Die optische Absorptionslänge μ_β entspricht der Entfernung, nach der die eingestrahelte Energie auf $1/e$ der Ausgangsintensität abgefallen ist. Analog dazu wird eine thermische Diffusionslänge μ als die Entfernung bestimmt, nach der die Amplitude der sich ausbreitenden Wärmewelle auf den ersten Teil ihres ursprünglichen Werts gedämpft wurde. Der Kehrwert der thermischen Diffusionslänge μ ist der thermische Diffusionskoeffizient a ($\mu = 1 / a$).

Bei modulierter Anregung entspricht die thermische Diffusionslänge μ zugleich der Wegstrecke, welche die Wärmewelle innerhalb einer Periode der Modulation zurücklegt [Rey 88], [SSF 91], [LFB 85]:

$$\mu = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi \rho C_p f}} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (5)$$

mit α [cm^2s^{-1}] - thermische Diffusivität, κ [$\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$] - Wärmeleitfähigkeit, C_p [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$] - spezifische Wärmekapazität, f [Hz] - Modulationsfrequenz.

Aus Gleichung (5) ergibt sich für α :

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad (6)$$

Die Wärmeleitfähigkeit κ beschreibt die Fähigkeit eines Materials, Wärme zu transportieren und zu übertragen. Zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften eines Festkörpers ist allerdings die thermische Diffusivität α von größerer Bedeutung, da sie neben dem Wärmeübertragungsvermögen auch das Wärmespeichervermögen der Probe über das Produkt aus Wärmekapazität und Dichte berücksichtigt [Wei 93].

Anhand von Gleichung (6) erkennt man, daß die thermische Diffusivität ein signifikantes Merkmal bei der Charakterisierung von Materialien in ihrer Funktionseignung als Wärmequelle oder Wärmesenke ist. Da Struktur- und Morphologieveränderungen des Materials Unregelmäßigkeiten in den α -Werten bewirken, ist die Kenntnis von α eine wesentliche Voraussetzung für die zerstörungsfreie Beurteilung und Bewertung von Mikrorissen, Schichtablösungen und Einschlüssen [AP 96], [BKP 86].

Die thermische Diffusivität kann auf verschiedene Weise bestimmt werden. Eine Variante zur Bestimmung von α ist zunächst die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit mit anschließender Berechnung von α nach der Gleichung (6). Dieser Weg ist allerdings aufgrund der Wärmestrahlungsverluste, besonders für Messungen bei hohen Temperaturen, unzuverlässig.

Generell haben sich heutzutage zwei Verfahrensarten zur direkten Bestimmung der thermischen Diffusivität etabliert: die zeitlichen Wärmeflußmethoden und die periodischen Wärmeflußmethoden, d. h. Festkörperuntersuchungen mit thermischen Wellen [Rey 88], [PB 90]. Ein Beispiel für die Bestimmung von α mittels einer zeitlichen Wärmeflußmethode ist die heute allgemein anerkannte Laserflashmethode - eine häufig verwendete Standardmethode, welche 1961 von Parker *et.al.* [PJBA 61] entwickelt wurde. Bei dieser Methode wird an der Frontfläche eines einige Millimeter dicken, kompakten, homogenen Probenpellets mit einem kurzen Laserpuls Wärmeenergie eingestrahlt. Bedingt durch die Wärmeleitung steigt die Proben temperatur auf der Rückseite der Probe an. Der Temperaturanstieg wird mit einem Thermoelement oder Thermosensor registriert. Dabei erhält man als Signalantwort die Temperatur als Funktion der Zeit.

Die experimentellen Verfahren zur Bestimmung der thermischen Diffusivität durch periodische und räumliche Wärmewellen unterscheiden sich vor allem durch die methodische Variation bei der Detektion von Temperaturänderungen und Wärmeströmen. Diese periodischen Wärmeflußmethoden mit periodischer Erwärmung und Abkühlung einer Probe sind zurückzuführen auf Arbeiten von Angström [Ang 1863]. Er benutzte erstmals thermische Wärmewellen zur Bestimmung der thermischen Diffusivitäten von Metallen. Dabei induzierte Angström in das Zentrum eines langen Metallstabs, der sich in einem isolierten Gefäß befand, periodische Änderungen der Temperatur und ermittelte die Temperaturschwankungen an beiden Enden des Metallstabes durch dort befestigte Thermometer.

Bei den neueren periodischen Verfahren steht die Detektion des räumlichen und zeitlichen Verhaltens der Wärmewelle im Vordergrund. Solche photothermischen Verfahren, die für die Bestimmung von α eingesetzt werden können, sind die PAS, die Thermoreflexion, die photothermische Radiometrie und die photothermische Ablenkung [PB 90].

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie bietet mit den sogenannten zerocrossing Messungen eine eindeutige zerstörungs- und berührungsfreie Bestimmung der thermischen Diffusivität. Die Probe wird im Gegensatz zum Laserflashverfahren durch den Untersuchungsablauf nicht zerstört oder geschädigt [Wei 93], [BFB 80]. Für die Bestimmung von α ist die Abhängigkeit des Ablenkungswinkels ϕ des Detektionslaserstrahls von den thermischen Eigenschaften der Probe entscheidend. Der Ablenkungswinkel ϕ (Gleichung 1) kann in zwei Ablenkungskomponenten ϕ_n (normal zur Probenoberfläche) und ϕ_t (parallel zur Probenoberfläche) zerlegt werden (Abbildung 2.2) [BVLS 93], [RJK 92].

$$\phi_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT_g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial T_g}{\partial z} dy \quad (7)$$

$$\phi_t = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT_g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial T_g}{\partial x} dy \quad (8)$$

Dabei ist die normale Ablenkungskomponente ϕ_n sensitiv zur Oberflächentemperatur, d. h. sie zeigt thermische Unregelmäßigkeiten mit einer gewissen räumlichen Ausdehnung an, wie beispielsweise Risse und Einschlüsse in unterschiedlichen Tiefen z im Feststoff, die den vertikalen Wärmefluß stören [KSFT 86].

Die transversale oder parallele Ablenkungskomponente ϕ_t ist dagegen sensitiv zum lateralen Wärmefluß, d. h. sie verdeutlicht die Ausdehnung des gaußförmigen Temperaturwellenprofils in der angrenzenden Gasschicht. Diese räumliche Form der Temperaturverteilung wird wiederum durch die thermische Diffusivität α des Probenmaterials bestimmt und kann direkt und berührungsfrei durch die Messung der transversalen Ablenkungskomponente des PDS-Signals ermittelt werden [SSF 89], [KLRFT..86], [HP 94]. Bei diesen Messungen führt man den Detektionslaserstrahl in einer konstanten Höhe $z = h$ von der Probenoberfläche senkrecht zum Anregungslaserstrahl durch das gaußförmige Temperaturprofil (Abbildung 2.2). Man erhält dann auf der einen Seite des Temperaturprofils ein positives Ablenkungssignal und auf der anderen Seite ein negatives, entsprechend dem Verlauf des Temperaturwellenprofils. Diese Art der Messungen bezeichnet man als zerocrossing Methode (zc) [KSFT 86], [SSF 91]. Der sogenannte zc-Abstand $d(x)$ entspricht der Strecke zwischen zwei Nulldurchgängen des Realteils der transversalen Ablenkungskomponente [Rey 88], [SSF 91]. Dabei tritt eine Phasenverschiebung von insgesamt 180° auf [KLRFT..86]. Zwischen dem zc-Abstand $d(x)$ und der inversen Quadratwurzel der Modulationsfrequenz besteht ein linearer Zusammenhang $d \sim m \cdot f^{-1/2}$ [SSF 89].

Für den Proportionalitätsfaktor m gilt [SSF 91], [SST 98]:

$$m = \sqrt{\alpha\pi\gamma} \quad (9)$$

Dabei ist γ ein thermooptischer Materialparameter, der nach Kuo *et.al.* [KSFT 86] und Reyes [Rey 88] für thermisch gut leitende Systeme (z. B. Kupfer) den Wert 1 annimmt und für lichtundurchlässige (opake), thermisch schlecht leitende Materialien (z. B. Patina) 1,44 beträgt.

Somit wird bei den zerocrossing Messungen in einem ersten Schritt der zc-Abstand bei verschiedenen Modulationsfrequenzen ermittelt. Aus der Darstellung der verschiedenen zc-Abstände in Abhängigkeit von $f^{-1/2}$ kann mit Hilfe von Gleichung (9) die thermische Diffusivität α aus der Geradensteigung m direkt bestimmt werden. Die Auswertung der zerocrossing Methode ist schematisch in Abbildung 2.3a und 2.3b skizziert.

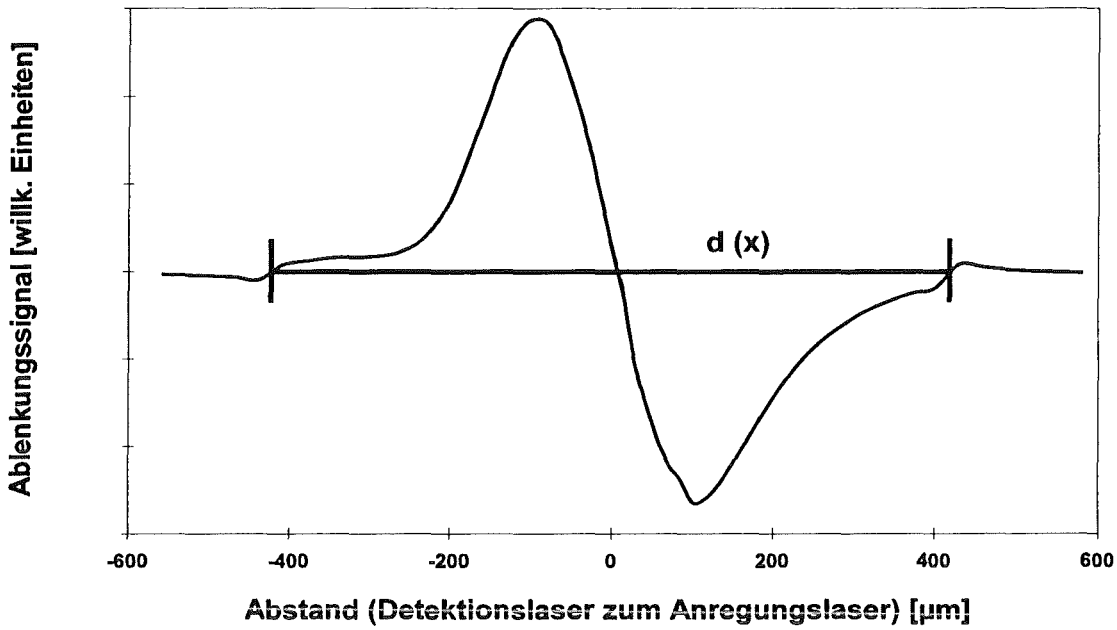


Abb. 2.3a: Schematisierte Darstellung des Ergebnisses einer zerocrossing Messung bei einer konstanten Modulationsfrequenz von 1730 Hz

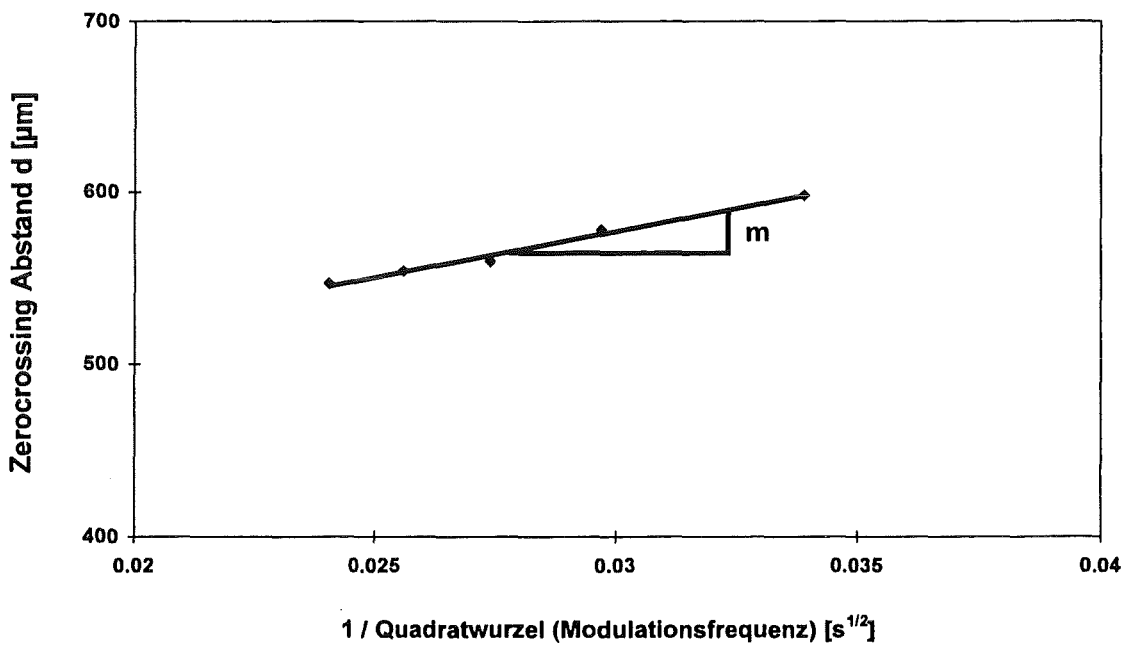


Abb. 2.3b: Ermittlung von α über die Geradensteigung m der zerocrossing Abstände $d(x)$ bei verschiedenen Modulationsfrequenzen

2.3 Tiefenprofilierung

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS) erlaubt die zerstörungsfreie Tiefenprofilierung von Feststoffproben. Dabei bietet die PDS die Möglichkeit, die Untersuchungs- und Analysentiefe z stufenlos zu variieren. Proben mit unterschiedlicher Tiefenzusammensetzung können analysiert und deren Schichtdicken bestimmt werden.

Die Bestimmung der Tiefe und des Schichtprofils basiert auf der Voraussetzung, daß die Amplitude der thermischen Welle nach dem Eintreten in den Feststoff stark und schnell gedämpft wird und somit nach einer Eindringtiefe μ die Amplitude der thermischen Welle auf $1/e$ der ursprünglichen Intensität abgefallen ist. Diese Entfernung ist definiert als thermische Diffusionslänge oder thermische Eindringtiefe μ [LFB 85]:

$$\mu = \sqrt{\frac{\kappa}{\pi\rho C_p f}} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (5)$$

mit α [cm^2s^{-1}] - thermische Diffusivität, κ [$\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$] - Wärmeleitfähigkeit, C_p [$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$] - spezifische Wärmekapazität, f [Hz] - Modulationsfrequenz.

Diese thermische Eindringtiefe bestimmt die Tiefenauflösung der photothermischen Tiefenprofilierung, da die Wärmewellen aus Probentiefen größer μ innerhalb einer Periode der Modulation nicht mehr die Probenoberfläche erreichen und sie folglich durch die starke Dämpfung keinen nennenswerten Beitrag zur periodischen Erwärmung der Oberfläche leisten. Die Ausbreitung und der Verlauf der thermischen Welle in der Probe ist direkt abhängig von der thermischen Diffusivität α bzw. der Wärmeleitfähigkeit κ , also direkt proportional zu den thermischen Materialeigenschaften und umgekehrt proportional zu der Wurzel der Modulationsfrequenz (Gleichung (5)). Durch Änderung der Modulationsfrequenz kann die Analysentiefe über weite Bereiche variiert werden und ein photothermisches Tiefenprofil aufgenommen werden. Das Prinzip der Tiefenprofilierung von schichtartigen Feststoffproben wird schematisch in Abbildung 2.4a und 2.4b dargestellt. Ist die zu untersuchende Probe beispielsweise aus drei Schichten A, B und C aufgebaut, so werden bei niedrigen Modulationsfrequenzen die thermischen Wellen die ganze Probe durchdringen. Im mittleren Frequenzbereich zwischen f_a und f_b gelangen die periodischen Wärmewellen bis in Schicht B, während bei Modulationsfrequenzen über f_a die thermischen Wellen nur in die oberste Schicht A reichen. Da die thermische Eindringtiefe μ umgekehrt proportional zur Modulationsfrequenz ist, bedeuten hohe Modulationsfrequenzen geringe Eindringtiefen.

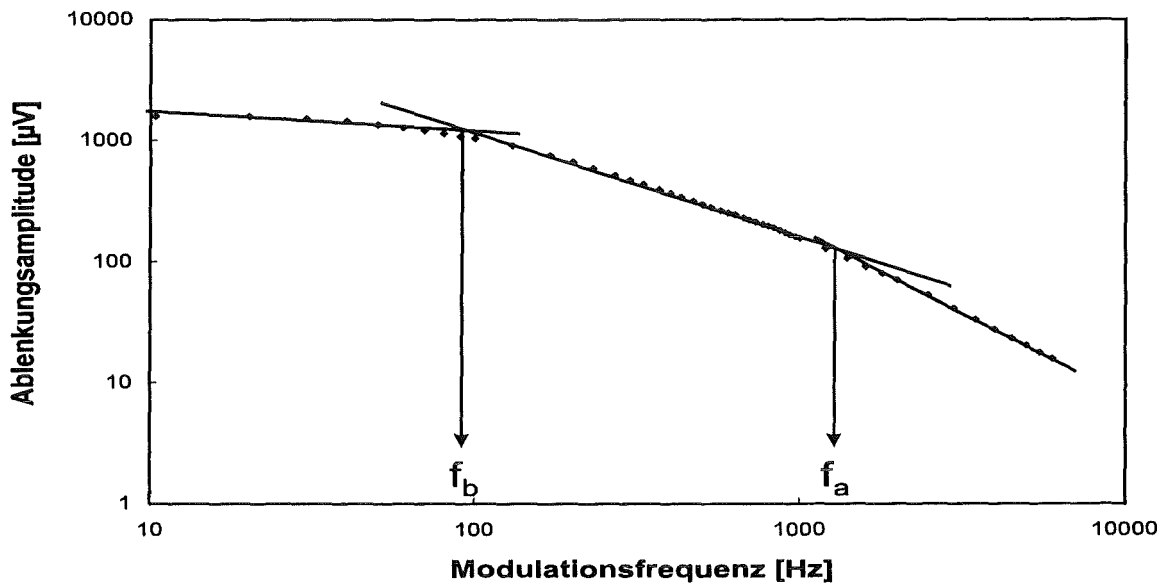


Abb. 2.4a: Tiefenprofil einer dreischichtigen idealisierten Probe

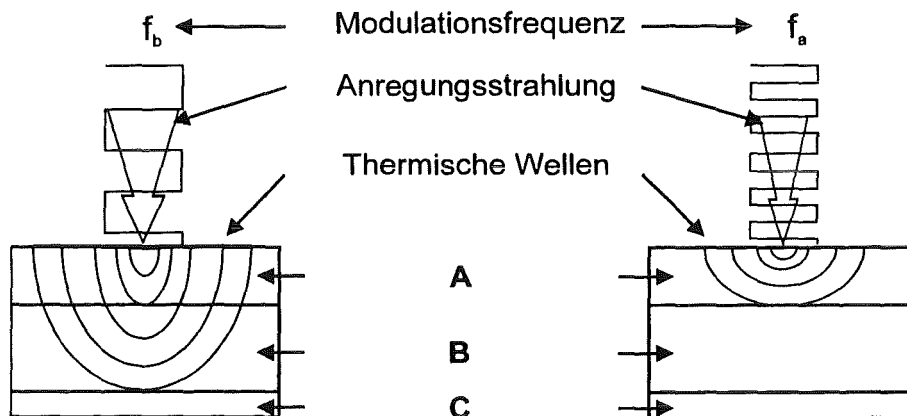


Abb. 2.4b: Skizze der Tiefenprofilierung einer dreischichtigen Probe bei zwei verschiedenen Eindringtiefen und den entsprechenden Modulationsfrequenzen; $f_b < f_a$

Die Schichtdicke ℓ [μm] der äußersten Schicht A läßt sich nun über die Eindringtiefe bei der Modulationsfrequenz f_a und der bekannten thermischen Diffusivität α der Schicht A wie folgt berechnen:

$$\ell = \mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f_a}} \quad (10)$$

Das bedeutet, daß erst durch die Kenntnis von α die Bestimmung der äußersten Schichtdicke möglich ist, und folglich der Ermittlung von α durch zc-Messungen wesentliche Bedeutung zukommt.

2.4 Photothermische Bildanalyse

Photothermische Verfahren mit zerstörungsfreien Bildanalysen werden schon seit einiger Zeit neben der bereits beschriebenen Ermittlung von thermischen Parametern als eine effektive spektroskopische Untersuchungstechnik zur Detektion von Schädigungen und Fehlern in verschiedenen Schichttiefen eingesetzt [Ing 89], [Bus 79], [Bus 84]. Ihre Anwendbarkeit und Nützlichkeit zeigt sich vor allem durch ihren Einsatz in der industriellen Produktionskontrolle mit der Intention Informationen über Struktur und Morphologie von Materialien zu erhalten [GGRS 94]. Die photothermische Bildanalyse - auch als photothermal imaging oder thermalwave imaging bezeichnet - hat sich schnell als eine zerstörungs- und berührungsfreie Test- und Detektionsmethode ergänzend zu den konventionellen Ultraschalluntersuchungsmethoden entwickelt. Vorrangiges Ziel ist es, Strukturdefekte wie z. B. Risse, die durch fehlerhafte Herstellung entstanden sind, zu detektieren, zu verbildlichen und zu quantifizieren [BW 92]. Thermische Wellen bzw. periodische Temperaturänderungen, initiiert durch die periodische Erwärmung mit einem frequenz- und intensitätsmodulierten Anregungsstrahl, zeigen Wechselwirkungen mit den thermischen Inhomogenitäten in der Probe. Dadurch können Grenzflächen zwischen Medien mit verschiedenen thermischen Parametern aufgezeigt werden. Beim großflächigen berührungslosen Abrastern eines Probenbereichs ermöglichen die detektierten thermischen Wellen eine verbildlichte Darstellung von Schädigungen und Merkmalen in oberflächennahen und tieferliegenden (engl. „subsurface“) Schichten der Probe, da die Defekte in den verschiedenen Feststoffbereichen die thermischen Wellen signifikant streuen. Bedingt durch die starke Dämpfung der thermischen Welle eignet sich die photothermische Bildanalyse besser als die herkömmliche, traditionelle Ultraschallmethode zur Detektion und Charakterisierung von Fremdpartikeln, Schichtablösungen und flachen Strukturdefekten in Größenbereichen von einigen Mikrometern bis hin zu Millimetern in oberflächennahen Schichten [MM 92], [AMM 87]. Vorteilhaft ist bei der photothermischen Bildanalyse die Separierung zwischen Oberflächenstrukturen und verborgenen Merkmalen in weiter tieferliegenden Schichten der Feststoffprobe durch die Änderung des photothermischen Ablenkungssignals [BW 92], [MM 92], [LM 87].

Bei diesen Betrachtungen des Ablenkungssignals ist wesentlich, daß sich die Ablenkung ϕ in einen Phasen- und in einen Amplitudenterm gliedert, welche durch einen Lock-In Verstärker ermittelt werden können [Man 83], [AP 96], [FBSA 86], [BLVRSS 92].

Die Amplitude der PDS-Ablenkung wird sowohl von den strukturellen Unregelmäßigkeiten in oberflächennahen wie subsurface-Schichten als auch besonders von den jeweiligen optischen Absorptionskoeffizienten der untersuchten Materialpunkte beeinflusst [Bus 79]. Hingegen ist die Phase des Ablenkungssignals nur bestimmt durch die thermischen Eigenschaften und Merkmale eines Stoffs, die den periodischen Wärmefluß im Feststoff beeinflussen [Bus 84]. Die Möglichkeit, Komponenten in photothermischen Bildern unterscheiden zu können, ist bei idealen Systemen bestimmt von ihren thermischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit κ , thermischer Diffusivität α und spezifischer Wärmekapazität C_p). Dies bedeutet, daß Auflösung bzw. der Kontrast von photothermischen Bildern bei einfachen Zweikomponenten-materialsystemen definiert sind über die Unterschiede in der thermischen Diffusivität α . Demgegenüber gewinnen bei komplexen Materialien, wie beispielsweise der Patina, die Morphologie der Oberfläche (Rauigkeit, Schichtdefekte), die Absorptionseigenschaften der Oberfläche und die Materialcharakteristik für die Interpretation von photothermischen Bildern an Bedeutung. Kontrast und Auflösung bei komplexen Materialien werden somit durch zusätzliche Oberflächeneffekte beeinflusst.

3 Experimenteller Teil

3.1 Apparativer Aufbau

Für die Charakterisierung der verschiedenen Patinaprobe wurde eine für den jeweiligen Anspruch modifizierbare Versuchsapparatur aufgebaut. Der in dieser Arbeit für die Durchführung der Experimente zur photothermischen Ablenkung verwendete Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

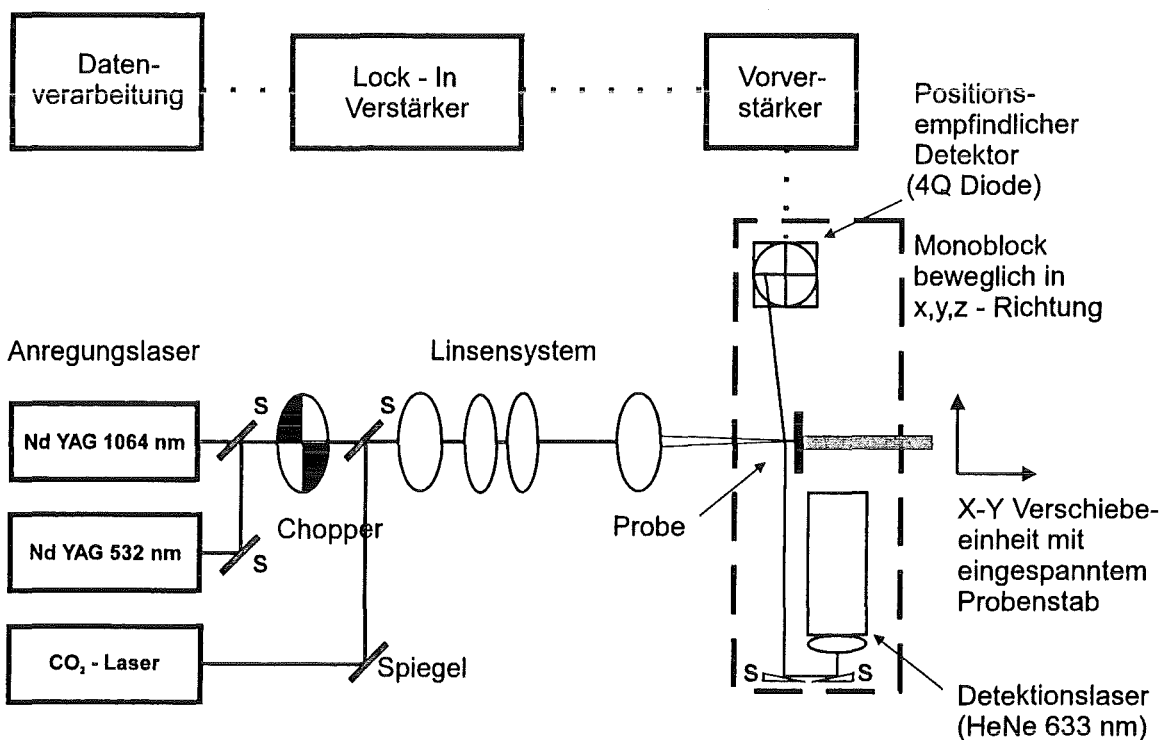


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des PDS-Aufbaus

Zur Ausbildung des gaußförmigen Temperaturprofils dienen verschiedene Anregungslaser, welche im folgenden näher beschrieben werden. Der variable Einsatz der verwendeten Laser wird durch die entsprechende Positionierung von zwei Spiegeln erreicht, die den jeweiligen Laserstrahl in der gewünschten Richtung verlaufen lassen. Der continuouswave Anregungsstrahl (cw-Anregung) wird entweder durch einen mechanischen Modulator - Chopper - (Saitec-Instruments, Modell 350 C) oder durch einen akustooptischen Modulator (Laserkomponents München, AM Modell MD080-A) zeitlich in Anregungs- und Abkühlungsphasen unterteilt, die eine detektierbare Signaländerung als frequenzabhängiges Signal entstehen lassen.

Der akustooptische Modulator besteht aus einem transparenten, anisotropen Kristall, an dem über einen piezoelektronischen Ultraschallgeber eine Ultraschallwelle angelegt wird [Ros 75]. An dieser Schallwelle mit der Wellenlänge Λ wird das unter dem Bragg'schen Winkel Θ einfallende Laserlicht nach der Bragg'schen Reflexionsbeziehung gebeugt. Dabei differenziert man zwischen der nicht abgelenkten, nicht modulierten 0. Ordnung und der abgelenkten modulierten 1. Ordnung, die eine Frequenzverschiebung erfährt, die gleich der eingestellten Ultraschallfrequenz ist. Die Modulation mit dem akustooptischen Modulator, welcher schematisch in Abbildung 3.2 gezeigt ist, bietet die Möglichkeit den gebeugten Anregungslaserstrahl bis hin zu 80 kHz stufenlos zu modulieren.

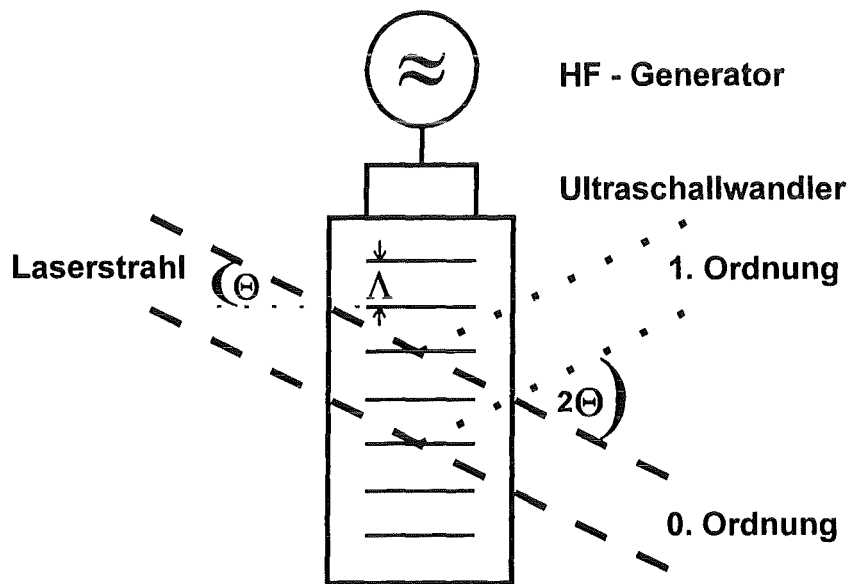


Abb. 3.2: Prinzipieller Aufbau des akustooptischen Modulators

Die zur Tiefenprofilierung sehr dünner Schichten notwendigen Modulationsfrequenzen oberhalb von 10 kHz konnten nur mit einem akustooptischen Modulator erzeugt werden, da der mechanische Chopper nur konstante Frequenzen bis zu 10 kHz liefert. Der Anwendungsbereich des akustooptischen Modulators wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß die Intensität des modulierten Laserlichts im Vergleich zur Ursprungsintensität des Laserstrahls abgeschwächt wird. Daraus ergeben sich beispielsweise für eine Tiefenprofilierung Probleme, da die zur Verfügung stehende Intensität unter Umständen zu gering ist.

Der modulierte Laserstrahl wird durch ein Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert (Abbildung 3.1). Der Abstand zwischen dem Linsensystem und der Probenoberfläche entspricht in den meisten Fällen der Brennweite der abschließenden Linse des Linsensystems. Im Fall des gepulsten IR-Laserstrahls (CO₂-Laser) besteht das fokussierende Linsensystem nur aus einer Plankonvex-ZnSe-Linse mit einer Brennweite von 60 mm. Hierbei mußte leicht defokussiert werden, um eine Zerstörung der Probe durch zu hohe Energiedichten zu vermeiden.

Die Probe ist mit einem beidseitigen Klebeband auf einem Metallstab befestigt, der in eine X/Y-Verschiebeeinheit mit Elektrostellmotoren eingespannt wird. Eine automatische rechnergesteuerte Verschiebung der Probe in 0,5 oder 1 µm Schritten ermöglicht das Abscannen eines gewünschten Probenbereichs. Auf diese Weise können die optischen und thermischen Eigenschaften dieses Bereichs in zweidimensionalen Flächenscans örtlich zugeordnet werden. Als Detektionslaser dient ein 1 mW HeNe-Laser (Uniphase, Modell 2011) mit der Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm, der in einem kommerziell erhältlichen Monoblock (Phototherm Dr. Petry GmbH) eingebaut ist (Abbildung 3.1) [CF 86]. Der Laserstrahl des HeNe-Lasers wird über zwei Spiegel umgelenkt und mit einer Sammellinse so fokussiert, daß die daraus entstehende Taille des Detektionsstrahls sich genau mit dem senkrecht auf die Probe treffenden Anregungslaserstrahl in einem Winkel von 90° schneidet.

Nach dem Durchqueren des photothermisch induzierten Temperaturprofils in der angrenzenden Gasschicht über der Probenoberfläche trifft der Detektionslaserstrahl auf den positionsempfindlichen Detektor, welcher durch einen Interferenzfilter vor Streu- und Fremdlicht geschützt ist. Eine Vierquadrantenphotodiode (Centronic, Modell QD 50-55) registriert die Ablenkung des Detektionsstrahls, wobei das erzeugte elektronische Signal zuerst durch einen Vorverstärker (Elektronik Phototherm Dr. Petry GmbH) und anschließend durch einen Lock-In Verstärker (EG&G, Modell 5210) verstärkt wird. Zur Datenaufnahme und zur Datenverarbeitung diente ein Rechner mit einer entsprechenden Software (Phototherm Dr. Petry GmbH).

3.1.1 Verwendete Laser

Ein Ziel der Arbeit ist es, die Bestandteile der Patina bei diskreten Wellenlängen zu quantifizieren, statt in einem ganzen Frequenzspektrum, wie es bei konventionellen spektroskopischen Analysemethoden der Fall ist. Um in den interessierenden, patinaspezifischen Spektralbereichen eine chemische Charakterisierung durchführen zu können, sind drei verschiedene Laser aus dem Sichtbaren - (VIS), dem Nahinfrarot - (NIR) und dem Mittelinfrarot - (MIR) Bereich ausgewählt worden. Diese Laser unterscheiden sich nicht nur in der Anregungswellenlänge sondern auch in der Anregungsart.

Jede Laseranordnung ist grundsätzlich aus drei Hauptkomponenten aufgebaut [Mül 90]:

- dem Lasermedium bestehend entweder aus einem atomaren bzw. molekularen Gas oder aus einer organischen Farbstofflösung oder aus einem Festkörper (Glas oder Einkristall)
- der Pumpquelle, welche die Aufgabe hat, die Energie elektromagnetischer, elektrischer oder chemischer Natur dem Lasermedium zuzuführen
- und dem Resonator, einer Anordnung aus zwei Spiegeln oder Prismen, welche die Rückkopplung der erzeugten Strahlung bewirkt

Durch die Pumpquelle wird Anregungsenergie je nach Lasertyp auf unterschiedliche Weise dem Lasermedium zugeführt und damit die Mehrzahl der Moleküle in einen angeregten Zustand gebracht (gepumpt), so daß die Besetzung invertiert. Durch einen spontanen Übergang zwischen den Besetzungsniveaus (Laserniveaus) wird ein Photon emittiert, daß nun zwischen den zwei Spiegeln, die das Lasermedium begrenzen, hin und her reflektiert wird. Trifft dieses Photon auf angeregte Moleküle, so stimuliert es diese zur Emission weiterer Photonen derselben Frequenz und gleicher Phase, die ihrerseits wiederum weitere Moleküle zur stimulierten Emission eines Photons anregen und damit eine Energiekaskade erzeugen. Die aus dem Lasermedium austretenden Photonen werden zwischen den zwei Spiegeln - dem Resonator - vielfach hin und her reflektiert; durch die längere Verweilzeit im Lasermedium wird die Wechselwirkung erhöht. Sobald die Verstärkung der Lichtwelle im Lasermedium die Reflexionsverluste des optischen Resonators überwiegt, tritt durch geeignete Rückkopplung Laseroszillation ein. Der Laser kann nun, sofern einer der Spiegel teildurchlässig ist, einen kohärenten, monochromatischen, streng parallelen Laserstrahl (Lichtbündel) emittieren und somit als Lasersender arbeiten [Mül 90], [Ros 75].

Das Emissionsspektrum des Lasers ergibt sich aus der Überlagerung des Lasermediumspektrums durch das Spektrum der Resonatormoden. Mit Resonatormoden bezeichnet man die longitudinalen Moden (Eigenschwingungen) des Resonators, d. h. die stehenden Wellen, die sich bei Resonanz im Resonator ausbilden.

Bei dem kontinuierlich arbeitenden Laser (Dauerstrichlaser = cw-Laser \equiv continuouswave Laser) wird während des Laserprozesses die Inversion der Besetzung durch einen Pumpmechanismus kontinuierlich aufrechterhalten. Der cw-Laser emittiert streng harmonische Wellen mit konstanter Amplitude. Sie können sowohl in der Intensität als auch in der Frequenz moduliert werden. Demgegenüber werden bei einem gepulsten Laser regelmäßige Pulse kontrollierter Dauer erzielt.

3.1.1.1 Kontinuierliche Laseranregung

Als continuouswave (cw) Anregungslaser wurde im sichtbaren Bereich ein frequenzverdoppelter Neodym-YAG Laser (Adlas, Modell dpy 315 II) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Strahlungsleistung von 100 mW eingesetzt. Für den NIR-Bereich wurde ein cw Neodym-YAG (Adlas, Modell 321) bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einer stufenlos regulierbaren Strahlungsleistung von maximal 350 mW verwendet.

Mit der sehr hohen Leistungsstabilität und Strahlqualität sind die cw Nd-YAG Laser für quantitative ortsaufgelöste Feststoffuntersuchungen geeignet. Beide kontinuierliche Anregungslaserstrahlen sind zur Ausbildung des periodischen Temperaturgradienten in der Probe mit dem zuvor erwähnten akustooptischen oder dem mechanischen Modulator moduliert worden.

3.1.1.2 Gepulste Laseranregung

Zur gepulsten Anregung diente ein CO₂-Laser (DFM Dänemark, Modell PAL-1), der schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Der verwendete Laser ist ein Prototyp eines Niederdruck-Wellenleiter-CO₂-Lasersystems. Der Laser besteht aus einer 240 mm langen Pyrex Röhre mit einem Innendurchmesser von 2,9 mm und einer Gesamtresonatorlänge von 355 mm.

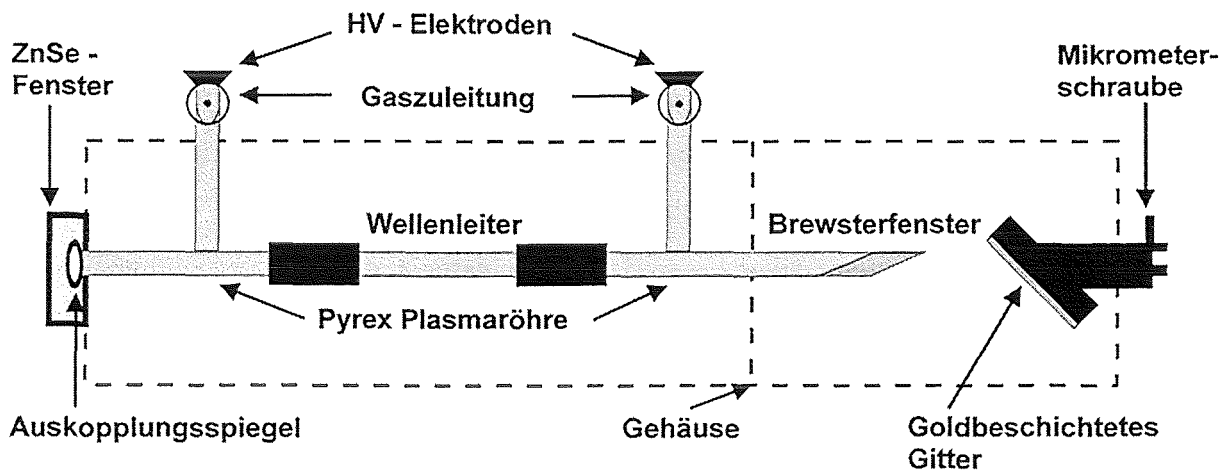


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des CO₂-Lasersystems

Sämtliche Linien (charakteristischen CO₂-Wellenlängen) zwischen 9 - 11 μm können durch ein, mit einer Mikrometerschraube steuerbares, goldbeschichtetes Gitter eingestellt werden. Dieses durchstimmbare Gitter des Reflektors ermöglicht es, interessierende Absorptionsbanden der Patinabestandteile im MIR zwischen 1100 - 900 cm^{-1} einzustellen. Im Fall der ausgewählten 10,59 μm -Linie (nach der CO₂-Lasernomenklatur: 10P(16)), bei der die Patina eine deutliche Absorption aufweist, erreicht das Lasersystem eine maximale Leistung von 300 mW. Die Pulse mit einer Pulslänge von 10 ns haben eine feste Pulswiederholungsrate von 800 Hz. Daher wurde für vergleichende quantitative Messungen zwischen den verschiedenen Laseranregungssystemen eine Modulationsfrequenz von 800 Hz gewählt.

3.1.2 Elektronische Meßwerterfassung

Die Ablenkung des Detektionslasers wird mit einem positionsempfindlichen Detektor, in diesem Fall mit einer Vierquadrantenphotodiode (4Q-Diode), registriert. Die verwendete 4Q-Photodiode (Centronic, Modell QD 50-55 oder Hamamatzu, Modell LCQ - 50) besteht aus vier voneinander unabhängigen Siliciumphotodioden, die kreisförmig angeordnet sind. Durch das entsprechende Zusammensetzen der vier einzelnen Silicium-Photodioden entsteht eine lichtunempfindliche Fläche - ein „Kreuz“ - zwischen den vier Segmenten, die in Abbildung 3.4a gekennzeichnet ist.

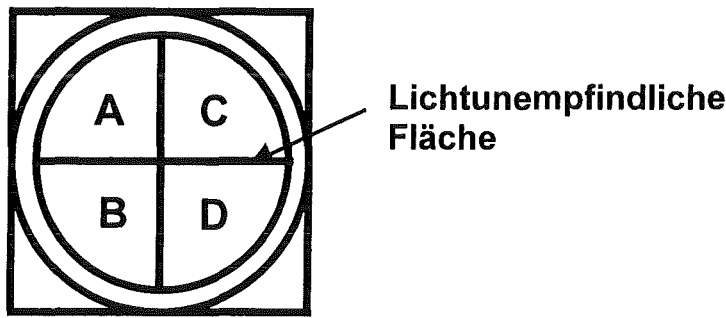


Abb. 3.4a: Darstellung einer Vierquadrantenphotodiode (Draufsicht) mit den in 90° Segmenten angeordneten Siliciumphotodioden

Die positionsauflösenden Eigenschaften der Si-Photodioden sind bedingt durch ihren Aufbau nach dem sogenannten PIN-Prinzip, d. h. der Schichtfolge von einer p-dotierten, einer eigenleitenden Siliciumschicht (intrinsic) und einer n-dotierten Zone (Abb.3.4b) [Ros 75].

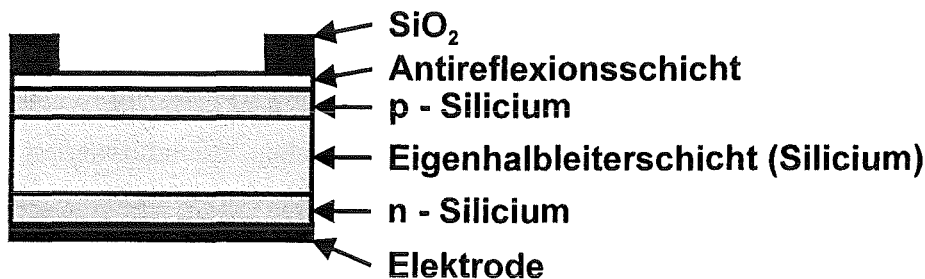


Abb. 3.4b: Aufbau einer Siliciumphotodiode

Die Photodioden wandeln das einfallende HeNe-Laserlicht gemäß der Funktion eines Quantendetektors in elektrische Signale um. Maßgeblich ist hierbei der innere Photoeffekt [Sch 30], [Ros 75]. Fällt der HeNe-Laserstrahl apparativ bedingt nur auf zwei Quadranten der Vierquadrantenphotodiode, wie es die Einstellung in dieser Arbeit war, so erzeugt der Strahl nur in diesen beiden Segmenten A und B einen Photostrom. Zur Positionsdarstellung dient das Differenzsignal aus den beiden Photoströmen $S = V_A - V_B / V_A + V_B$.

Das Differenzsignal ist Null, wenn die beiden Sektoren gleichmäßig ausgeleuchtet werden, bzw. der Laserstrahl auf die lichtunempfindliche Fläche zwischen den einzelnen Photodioden trifft. Einer der Vorteile der in dieser Arbeit zur Detektion des Ablenkungssignals eingesetzten Vierquadrantenphotodiode ist die im Gegensatz zu anderen Dioden und Detektionsmethoden gegebene Unempfindlichkeit gegenüber Vibrationen und elektronischen Störungen, wodurch Laserinstabilitäten und elektronische Störgeräusche herausgemittelt werden [Rey 88], [AP 96]. Das von der Photodiode erfaßte Signal wird von einem Vorverstärker

(Differenzverstärker von Phototherm, Dr. Petry GmbH) aufgenommen und anschließend einem Lock-In Verstärker (EG&G, Modell 5210) zugeführt. Das vom Lock-In verstärkte Signal unterteilt sich, wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, in ein Amplitudensignal S_a und ein Phasensignal S_φ . Das Phasensignal S_φ ergibt sich aus der zeitlichen Verzögerung des Antwortsignals zum Anregungssignal. Die Modulationsfrequenz des Anregungslasers dient dabei dem Lock-In Verstärker als Referenzsignal.

3.2 Aufbau des miniaturisierten photothermischen Sensors

Ein Teilziel der Arbeit war die Miniaturisierung des Meßverfahrens, da alle stationären Laboraufbauten für die Untersuchungen von historischen Monumenten einen wesentlichen Nachteil mitbringen. Durch Probennahme, d.h. direkte Eingriffe am Monument geht stets historische Substanz verloren. Mit einem photothermischen miniaturisierten Sensor für schnelle zerstörungsfreie on-line-Untersuchungen ließen sich diese schädigenden Nachteile umgehen. Zudem könnte ein am Objekt direkt ansetzbarer Sensor für permanente Überwachung eingesetzt werden. Zur Lösung dieser Aufgabe liegt der Einsatz von Lichtwellenleitern nahe, die das Licht im sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich von der Anregungsstrahlungsquelle zum photothermischen Sensor führen und von dort zur elektronischen Auswerteeinheit, bestehend aus einem positionsempfindlichen Detektor, einem Lock-In Verstärker und der Datenverarbeitung weiterleiten. Auf diese Weise kann eine zerstörungsfreie Prüfung der Patinaoberfläche vor Ort, mobil und unabhängig von sperrigen Bauteilen durchgeführt werden.

Die Lichtwellenleiter bestehen aus einem Kern (core) aus Glas oder Quarz mit einem Brechungsindex n_K , der von einer konzentrisch angeordneten Hülle (cladding) aus einem Material mit geringerer Brechzahl n_M ummantelt ist. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ist zusätzlich noch eine Kunststoffschicht um die Faser gezogen. Die Lichtführung in Wellenleitern beruht auf dem Prinzip der Totalreflexion an der Phasengrenze zweier (nicht-absorbierender) Materialien mit unterschiedlichen Brechzahlen. Das bedeutet, daß zur Ausbreitung bzw. zum „Weitertransport“ des Lichts in der Glasfaser die Winkelbedingung für

die Totalreflexion erfüllt sein muß. Der Einfallswinkel auf die Grenzschicht zwischen Kern und Mantelhülle ist immer kleiner als der Totalreflexionswinkel. Zudem muß der Kern einen höheren Brechungsindex aufweisen als die Ummantelung (Cladding) [HMS 97]. Bei den Lichtwellenleitern wird zwischen Mono- bzw. Singlemode Lichtleitern und Multimode Lichtleitern anhand des Kerndurchmessers unterschieden. Liegt der Kerndurchmesser d im μm -Bereich, d. h. in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts, so transportiert der Lichtleiter nur noch eine Mode und wird deshalb als Monomodefaser bezeichnet. Durch den Einsatz einer Monomodefaser erreicht man am Lichtwellenleiterende ein gaußförmiges Strahlprofil der Lichtquelle (TEM_{00} -Mode) [BTO 97], [KF 88].

Der modulierte Anregungslaserstrahl wird, wie die Abbildung 3.5 zeigt, mittels eines Objektivs in Verbindung mit einem Kopplungsstück in einen $100\ \mu\text{m}$ Multimode Lichtwellenleiter (BTO, Modell AS VIS..IR 100, NA: 0,22) eingekoppelt. Als Anregungsquelle diente im NIR der Nd-YAG 1064 nm Laser, für den sichtbaren Bereich wurde der frequenzverdoppelte Nd-YAG 532 nm Laser eingesetzt.

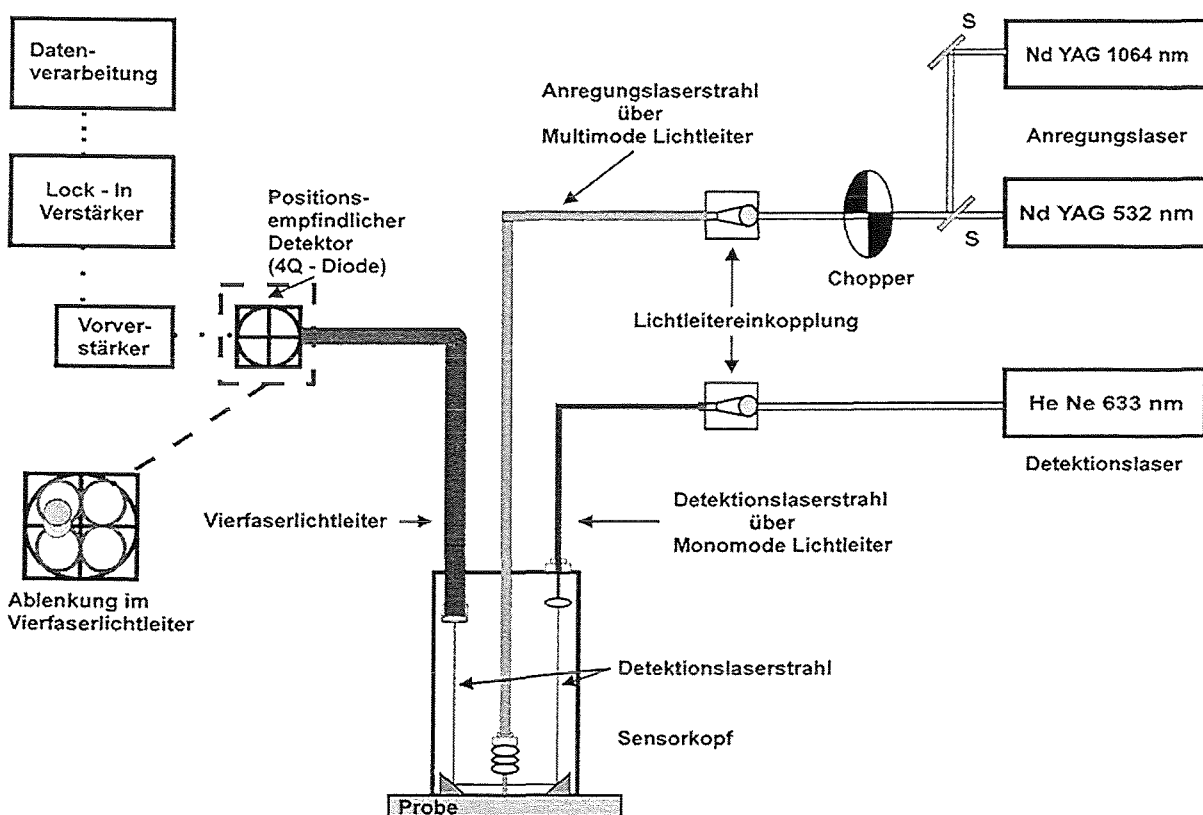


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus für die photothermischen Ablenkungsmessungen mit dem miniaturisierten photothermischen Sensor

3 Experimenteller Teil

Über den 100 μm Multimode Lichtwellenleiter wird das Anregungslaserlicht mittig in den Sensorkopf geführt, ausgekoppelt und durch ein Linsensystem auf die Probe fokussiert. Eine detailliertere schematische Darstellung des miniaturisierten photothermischen Sensors sowie eine Photographie des Sensorkopfes ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

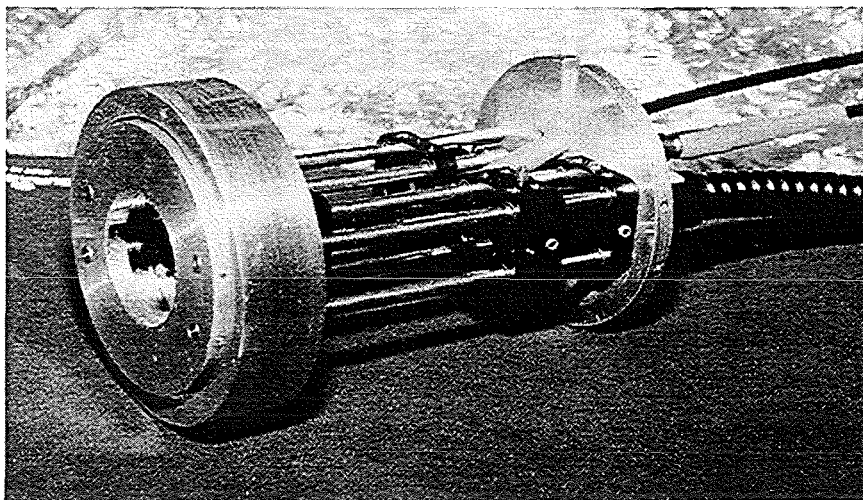
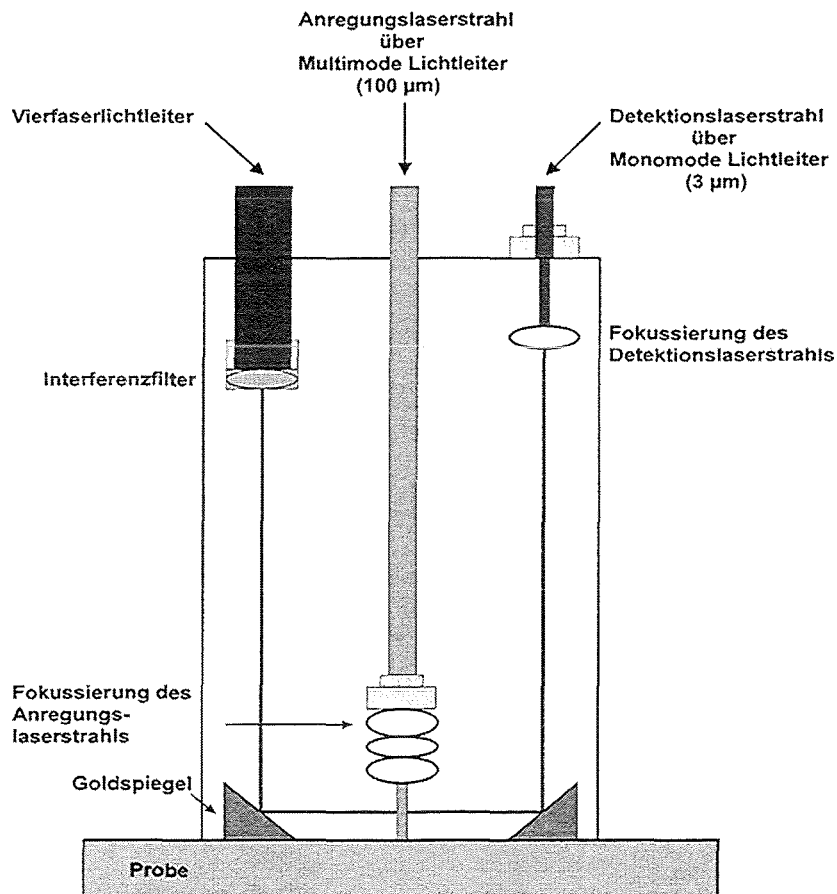


Abb. 3.6: Schematische und photographische Darstellung des photothermischen Sensorkopfes

Im Gegensatz zum Anregungsstrahl wird der Laserstrahl des HeNe-Detektionslasers (Uniphase, Modell 1101P, $\lambda = 632,8$ nm, 5 mW) über einen $3 \mu\text{m}$ Monomode Lichtwellenleiter (BTO, SM 633/125A, NA: 0,12) dem Sensor zugeführt. Das bei den photothermischen Methoden für den Detektionslaserstrahl erforderliche gaußförmige Strahlprofil wird durch die Einkopplung in einen $3 \mu\text{m}$ Monomode Lichtwellenleiter erreicht. Das Strahlprofil am Ende dieser Monomodefaser mit der gewünschten gaußförmigen Intensitätsverteilung erkennt man in Abbildung 3.7.

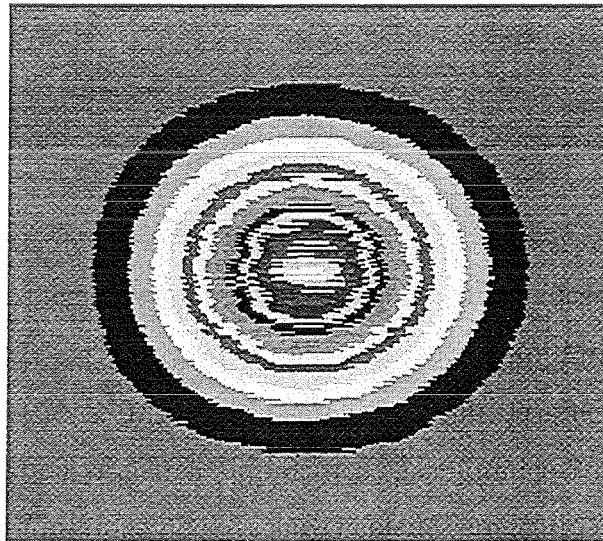


Abb. 3.7: Strahlprofil des Detektionslaserstrahls am Ende der $3 \mu\text{m}$ Monomodefaser

Der Detektionslaserstrahl gelangt über den Monomode Lichtwellenleiter seitlich in den Sensorkopf, wird ausgekoppelt und durch den ersten goldbeschichteten Spiegel umgelenkt, um anschließend parallel über die Probenoberfläche geführt zu werden. Der periodisch abgelenkte Detektionsstrahl trifft nach einer weiteren Umlenkung durch einen zweiten goldbeschichteten Spiegel auf einen Vierfaserbündelwellenleiter, dem ein Interferenzfilter vorgeschaltet ist. Dieser bewegliche Wellenleiter (BTO, Sonderanfertigung), bestehend aus vier Faserbündeln mit je 100 Lichtfasern, transportiert das Ablenkungssignal auf eine außerhalb des Sensors liegende Vierquadrantenphotodiode. An der Schnittstelle zwischen der Stirnfläche des Vierfaserbündelwellenleiters und der Vierquadrantenphotodiode trifft nun ein Lichtfaserstrang des Vierfaserbündels auf ein Segment der Vierquadrantenphotodiode und überträgt so das Ablenkungssignal.

Der Gebrauch des Vierfaserbündellichtleiters ermöglicht es, im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen miniaturisierten Systemen [CF 86], [BDLVPS 97], [CNLFB 87],

die Vierquadrantenphotodiode außerhalb des Sensorkopfes zu positionieren. Durch diese neu konzipierte Anordnung können elektronische Störeinflüsse auf das Signal vermieden werden. Das von der 4Q-Photodiode umgewandelte elektronische Ablenkungssignal wird vorverstärkt und anschließend von einem digitalen Lock-In Verstärker (DSP-Software - Phototherm, Dr. Petry GmbH) ausgewertet.

In Abbildung 3.8 ist ein typisches photothermisches Ablenkungssignal als Funktion der Zeit gezeigt, das bei der modulierten Anregung des cw Nd-YAG 532 nm Lasers von der Vierquadrantenphotodiode erhalten wird. Nach der Modulation des Anregungslasers mit 300 Hz (obere Kurve) können die resultierenden photothermischen Antwortsignale, gemessen am Rußstandard mit einem Speicheroszilloskop (Tektronix, Modell DSA 602 A) aufgenommen werden.

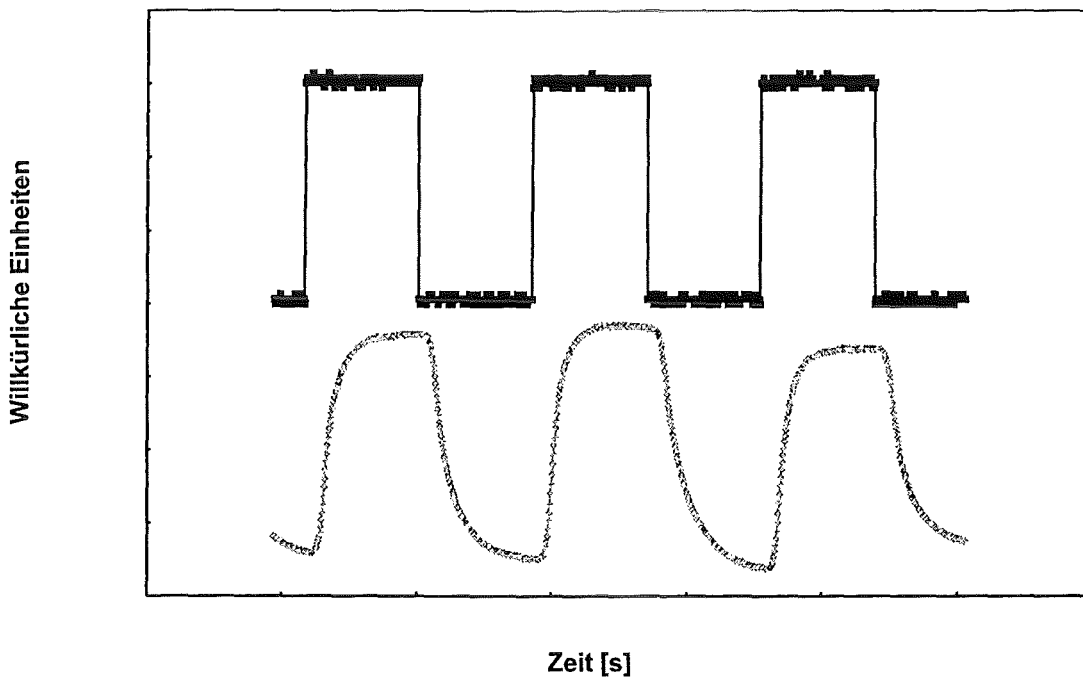


Abb. 3.8: Darstellung des mit dem photothermischen Sensor gemessenen Ablenkungssignals (Rußstandard) (unten) bei einer modulierten Anregung mit einem cw-Laser (oben)

3.3 Untersuchte Proben und ihre Eigenschaften

3.3.1 Allgemeine Eigenschaften von Patina

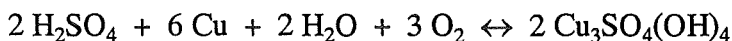
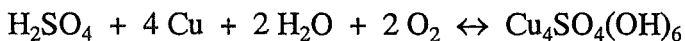
Unter Patina versteht man einen durch atmosphärische Korrosion (d. h. einen durch Zeit und äußere Einflüsse) hervorgerufenen passivierenden Oxidationsüberzug auf Kupfer- und Kupferlegierungen, wie z. B. Bronze, der eine physikalisch und chemisch veränderte Verwitterungskruste an Kupfer- bzw. Bronzebauwerken und Denkmälern bildet. Die an Luft über einen mehrstufigen komplexen Bildungsprozeß (Korrosionsprozeß) entstehende grüne kompakte Schutzschicht - Patina - bewahrt das darunterliegende Metall vor Zerstörung. Durch die in den letzten Jahrzehnten zunehmende Luftverschmutzung durch Industrie und Verkehr wird die Patinaschicht vermehrt belastet und zerstört [MR 88].

Im Rahmen des EU-Programms ENV4 - CT95 - 098 sollte der örtliche Aufbau der Oberfläche und der Tiefe und die Struktur der natürlichen Patina auf Denkmälern aus Kupfer und Kupferlegierungen untersucht werden [EU 99]. Da es sich bei den zu schützenden Objekten um wertvolle Kunstwerke handelt und zudem die Mineralkomponenten der Bronzepatina ausnahmslos Kupferverbindungen sind, ist es nicht sinnvoll, für die Untersuchungen die nur in geringem Maße zur Verfügung stehenden Originalproben zu verwenden. Als Ersatz können vielmehr z. B. natürlich patinierte Kupferdachbleche eingesetzt werden. Solche Kupferdachbedeckungen fallen in genügenden Mengen bei der Renovierung der Dächer von Kirchen und historischen öffentlichen Gebäuden an.

Wie bei den meisten Metallen bildet sich an Kupfer in feuchter schadstoffhaltiger Luft an der Oberfläche eine Korrosionsschicht aus. Diese besteht im wesentlichen aus Oxiden, Hydroxiden, Sulfaten, Sulfiden und daneben in geringen Mengen aus Nitraten, Chloriden und Carbonaten [GNF 87] [Gra 87].

Die sich über lange Zeiträume bildende natürliche Patina hat in Abhängigkeit vom Entstehungsort verschiedene Zusammensetzungen. In Industriegebieten besteht die Patina vorwiegend aus basischen Kupfersulfaten, wie dem smaragdgrünen Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und dem smaragd- bis dunkelgrünen Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$). In Meeresnähe liegen neben den basischen Sulfaten auch basische Kupferchloride vor, wie z. B. das dunkelgrüne Atakamit ($\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$). In ländlichen Gebieten bildet sich infolge fehlender industrieller Abgase eine schwärzliche Patina bestehend aus Cuprit (Cu_2O), Kupfersulfiden, basischen Kupfersulfaten, sowie Spuren von basischem Kupfercarbonat [Zac 85] [Rös 91] [Wei 82] [Die 67] [KH 87]. Rostbraune Flecken auf der Patina deuten auf Cuprit hin.

Die schichtartige Bildung der Patina erfolgt nach einem noch unzureichend geklärten komplizierten Korrosionsmechanismus. Grundsätzlich bilden sich die wichtigen basischen Kupfersulfate Antlerit und Brochantit nach einer, auf dem Metall aufwachsenden, sehr dünnen Cupritschicht (entsprechend dem pH-Wert und der Schwefelkonzentration) durch die Reaktion mit sulfathaltigen Niederschlägen. Die Stöchiometrie der Bildung von Brochantit und Antlerit kann mit den nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden:



Die chemisch komplex zusammengesetzte Patina besteht vorwiegend aus unlöslichen basischen Mineralien, aber auch aus Mineralisationen, die in schwachen Säuren und Wasser löslich sind. Hauptkomponente und wichtigster Bestandteil der Patina ist das stabile basische Kupfersulfat - Brochantit: $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

In geringerem Umfang findet man vor allem bei stark verwitterten Proben mit horizontalen, dem Regen ausgesetzten, rinnenartigen Stellen das weniger stabile Antlerit $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$. Manchmal ist auch schon in Spuren das „instabile“, gut wasserlösliche und auswaschbare Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) vorhanden.

Erste analytische Betrachtungen verschiedener Patinakomponenten wurden in den zwanziger Jahren von Vernon durchgeführt [Ver 24], [Ver 27]. Neuere Arbeiten konzentrierten sich im wesentlichen darauf, durch die Anwendung verschiedener Analyseverfahren im Labor (z. B. Metallographie [FD 87], [Gra 87], Röntgendiffraktometrie [NGMG 87], [GNF 87], Auger- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie [GM 84], [Opi 87], [MKA 91]) die Zusammensetzung von Patina zu bestimmen. Wesentliche Parameter, die die Stabilität der Patinamineralien und den Korrosionsgrad beeinflussen, sind der pH-Wert der Systemumgebung und die Konzentration von Schadstoffen, insbesondere die des Schwefels. Dieser Zusammenhang wird auch in dem Phasendiagramm verdeutlicht (Abbildung 3.9), in welchem die Stabilitätsbereiche verschiedener Patinamineralien als Funktion des pH-Werts und der Aktivität von $\{\text{SO}_4^{2-}\}$ dargestellt sind [Liv 91] [Mat 80], [MH 82].

Das stabile Brochantit kann in Anwesenheit von $\{\text{SO}_4^{2-}\}$ zu Antlerit reagieren. Bei einer weiteren Erhöhung des $\{\text{SO}_4^{2-}\}$ -Angebots bildet sich aus dem ebenfalls noch stabilen Antlerit das wasserlösliche Chalkanthit. Somit kann Antlerit als Indikator für eine beginnende bzw. fortschreitende Zersetzung von Patinaschichten angesehen werden.

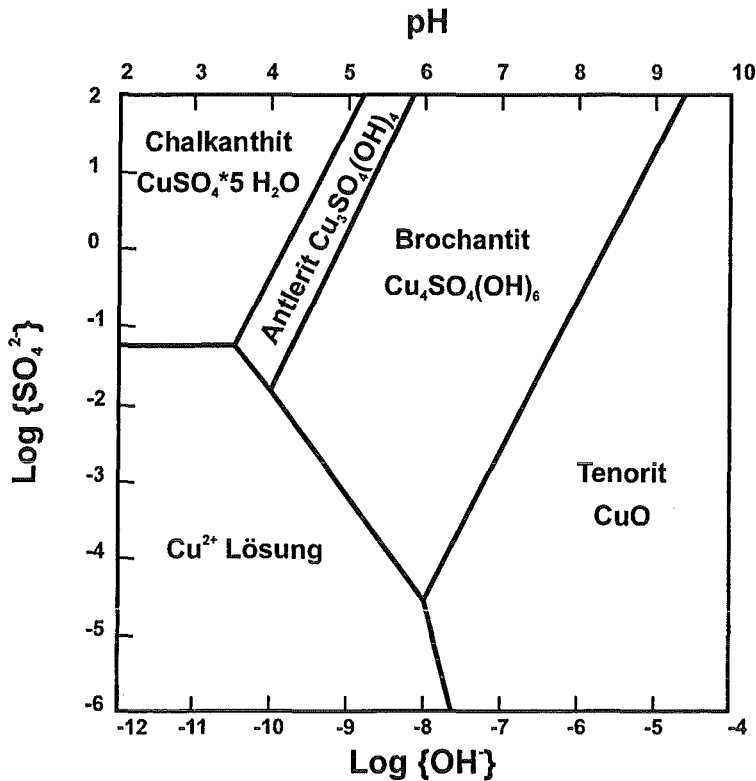
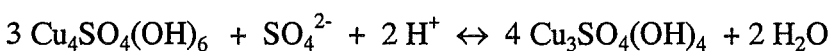


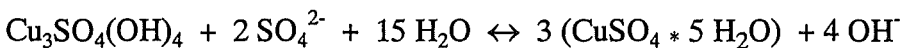
Abb. 3.9: Phasendiagramm der Cu-Mineralien als Funktion der SO_4^{2-} - und OH^- -Konzentration [Liv 91]

Die Stöchiometrien der Übergänge von Brochantit zu Antlerit und von Antlerit zu Chalkanthit können mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:

Brochantit/Antlerit Stabilität:



Antlerit/Chalkanthit Stabilität:



Die Azidität des Regens läßt somit die Löslichkeit des Brochantits ansteigen. Weiterhin ist anzumerken, daß es speziell in horizontalen, rinnenartigen Stellen im Verlauf der Verdunstung von Niederschlagswasser zu einer Aufkonzentrierung von saurer Lösung kommen kann. Diese Aufkonzentrierung führt zur Bildung von wasserlöslichem Kupfersulfat, Chalkanthit, das bei Niederschlägen ausgewaschen werden kann [Zac 85], [Liv 91].

Wie bereits zuvor dargelegt, stehen Originalproben von historischen Monumenten für wissenschaftliche Untersuchungen praktisch nicht zur Verfügung. Deshalb sind in dieser Arbeit die Messungen an patiniertem Kupfer als Ersatz für solche Originalproben durchgeführt worden. Dabei wurde sowohl künstlich als auch natürlich patiniertes Kupfer untersucht.

3.3.1.1 Künstlich patinierte Proben

Die künstlich patinierten Proben wurden im Rahmen des EU-Programms am Institut für Silikatchemie und Archaeometrie an der Hochschule für Angewandte Kunst (ISCA) in Wien nach einem dort entwickelten Verfahren hergestellt [EU 99]. Dafür sind zunächst 500 μm dicke Kupferbleche auf eine Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}$ zugeschnitten worden und dann in die verschiedenen Patinierungslösungen eingetaucht worden. Durch Variation der Versuchsbedingungen wurden jeweils einseitig Antlerit, Brochantit, Cuprit sowie verschiedene Gemische aus Antlerit und Brochantit auf der Metalloberfläche erzeugt. Aus patentrechtlichen Gründen wurden nur orientierende Angaben zur Herstellung der zu untersuchenden Proben gemacht, die im folgenden aufgeführt werden [Pic 96].

- Cuprit (Cu_2O) auf Kupfer
Die Cupritschicht bildet sich auf einem Kupferplättchen in einer Lösung von Natriumsulfat (Na_2SO_4), Natriumhydrogensulfat (NaHSO_4) und Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) bei einer Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$, einem Druck von 26 Ncm^{-2} und einer Verweilzeit von ca. 45 min.
- Brochantit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ auf Kupfer
Die Brochantitschicht entstand auf dem Kupferplättchen in einer Patinierungslösung von 5 gl^{-1} Kaliumchlorat (KClO_3), $2,3 \text{ gl}^{-1}$ Kupfersulfat, 5 gl^{-1} Natriumsulfat und Schwefelsäure bei einem pH-Wert zwischen 2 und 4 unter Normaldruck und Raumtemperatur.
- Antlerit $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ auf Kupfer
Die Herstellung der Antleritschicht erfolgte analog zu Brochantit, d. h. die Patinierungslösung hatte die gleiche Zusammensetzung. Die Temperatur betrug $150 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Druck von 20 Ncm^{-2} .

- Antlerit- und Brochantitgemische

Die Gemische wurden wie bei den Reinschichten von Antlerit bzw. Brochantit in einer Lösung gleicher Zusammensetzung hergestellt. Die Mischungsverhältnisse wurden durch Variation des Drucks und der Temperatur (maximal 50 °C) eingestellt.

Der prinzipielle Aufbau der künstlich patinierten Schichten ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

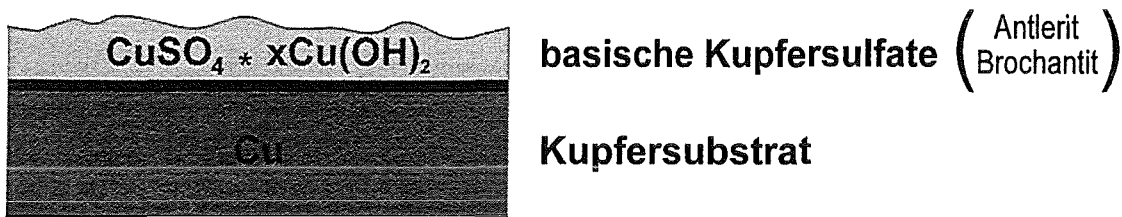


Abb. 3.10: Matrixaufbau der künstlichen Kupferpatina

Mit der Röntgendiffraktometrie (XRD) wurden die künstlich gebildeten Schichten eindeutig chemisch und mineralogisch identifiziert (siehe Anhang D).

3.3.1.2 Künstliches Patinapulver

Um sich mit dem Patinasystem und der örtlichen quantitativen Differenzierung der Hauptkomponenten vertraut zu machen, wurden in dieser Arbeit idealisierte Zweikomponentenpellets aus künstlichem Patinapulver hergestellt. Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft ein solches „idealisiertes“ künstliches Zweikomponenten-Patinapulverpellet.

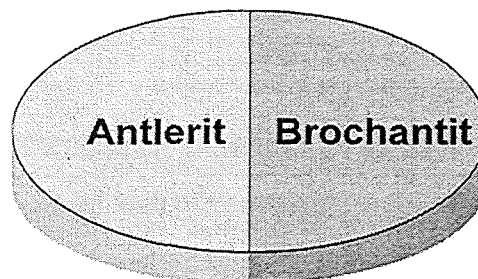


Abb. 3.11: Schematische Darstellung eines idealen künstlichen Patinapulverpellets

Das künstliche Antlerit- und Brochantitpulver wurde durch Eindampfen der obengenannten Patinierungslösungen für die künstlichen Patinaschichten gewonnen. Anschließend wurden das Antlerit- bzw. Brochantitpulver unter Vakuum mit einem Druck von 100 Ncm^{-2} über Nacht in einer selbstentwickelten Preßform zu Pellets gepreßt. Die chemische und mineralogische Identifizierung der Patinapulver erfolgte durch XRD (siehe Anhang D).

3.3.1.3 Natürliche Patinaproben

Zur Charakterisierung standen insgesamt drei verschiedene natürliche Patinaproben zur Verfügung. Dabei handelte es sich um zwei Proben von Kupferdächern und um ein weiteres freibewittertes Kupferblech.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten natürlich patinierten Kupferdachbleche stammen zum einen vom Dach des Stockholmer Rathauses, welches 65 Jahre der atmosphärischen Witterung ausgesetzt war, und zum anderen von der Dachbedeckung der Wiener Hofburg aus den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts. Die Patina beider Proben weist einen gleichartigen Aufbau auf. Beide Kupferdachbleche haben auf der Innenseite - der Dachstuhlseite - eine schwarzbraune Färbung, die auf die charakteristischen Kupferoxide mit Rußbeimengungen zurückzuführen ist. Hingegen zeigt die den atmosphärischen Einflüssen (Luftschadstoffe, Regen und Wind) ausgesetzte Außenseite die typische grüne Patinafarbe, welche auf basische Kupfersulfate schließen läßt.

Die Kupferdachbleche mit einer Dicke von ca. $600 \mu\text{m}$ hatten eine Größe von ungefähr $20 \times 10 \text{ cm}$ und wurden mit einer großen Handhebel-Schlagschere in kleinere Stücke von $1 \times 1 \text{ cm}$ zerteilt. Trotz geringfügig auftretender Schneideffekte, wie am Rand abgesplitterte und zerkratzte Patinaschichten, wurde die Handhebel-Schlagschere verwendet, da beim Laserschneiden selbst unter N_2 -Schutzgas verspritzte Kupfersubstrattröpfchen auf der zu untersuchenden Patinaseite zu finden waren.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit eine freibewitterte natürliche Kupferblechprobe untersucht. Diese Probe (Probe X) entstammt einem seit 1990 laufenden UN / ECE-Expositionsprogramm und wurde für diese Arbeit vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege zur Verfügung gestellt. Das Kupferblech wurde regengeschützt 4 Jahre lang freibewittert und enthält in der graugrünen Ober- und Unterseite größtenteils Antlerit und Brochantit miteinander vergesellschaftet [Krä 98].

3.4 Referenzanalytik

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die vollständige Charakterisierung und Quantifizierung von Patinaschichten mit einer Analyseverfahren, der photothermischen Ablenkungsspektroskopie. Um einzelne mit diesem Analyseverfahren erhaltene Informationen (Schichtdicke, chemische Zusammensetzung, Absorptionsverhalten) verifizieren zu können, wurden verschiedene Referenzverfahren angewandt, die nachfolgend kurz beschrieben werden.

3.4.1 MIR / NIR PAS Referenzmessungen

Zur direkten Ermittlung der Absorptionsbanden und der Absorptionsverhältnisse der Patinakomponenten mit nur einem Patinaanalyt auf dem Kupfersubstrat läßt sich die FT-IR PAS im MIR- und NIR-Bereich als schnelle Referenzanalytik zur Bestimmung der großflächigen chemischen Zusammensetzung einsetzen [RS 70], [MMZ 91]. Die photoakustische Spektroskopie gehört, wie schon in der Einleitung erwähnt, zu den zerstörungsfreien photothermischen Verfahren, welche auf dem photoakustischen Effekt beruhen. Grundlegend für das Prinzip der PAS ist die Detektion von photothermisch induzierten Schallwellen in der an den Feststoff angrenzenden Gasschicht mittels eines Mikrophons. Durch den direkten Zusammenhang von photoakustischem Effekt und Absorption des eingestrahlt Lichts in die Feststoffprobe können die Absorptionscharakteristika der Patinakomponenten bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden die künstlich patinierten Kupferblechproben in die Photoakustische Zelle (MTEC, Modell 200) eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers (Bruker, Modell IFS 66) positioniert. Wie für photoakustische Messungen üblich, wurde in beiden Spektralbereichen eine Auflösung von 8 cm^{-1} und eine Spiegelgeschwindigkeit von $0,101 \text{ cms}^{-1}$ gewählt. Als Strahlquelle diente im MIR-Bereich ein Silitstift und im NIR-Bereich eine Wolframlampe. Auf die Auswahl der Absorptionslinien und die aufgenommenen Spektren wird in Kapitel 5.2.2 eingegangen.

3.4.2 VIS Referenzmessungen

Neben den photoakustischen FT-IR Messungen im MIR und NIR wurde das Absorptionsverhalten der Patinakomponenten für den sichtbaren Bereich von 300 bis 900 nm durch UV/VIS Reflexions- und Absorptionsmessungen bestimmt. Da das Reflexionsvermögen eines Probenkörpers als Funktion der Wellenlänge abhängig ist von seinem Absorptionsverhalten, können sehr stark streuende oder lichtundurchlässige (opake) Proben durch die diffuse Reflexion des auftreffenden Lichtes charakterisiert werden. Das Reflexionsvermögen einer Probe wird nach Kubelka und Munk theoretisch in erster Näherung als eine Funktion des Absorptionskoeffizienten β betrachtet [KM 31]. Die Differenz des relativen Reflexionsvermögens (Differenz zwischen Probe und Referenz) dient als Maß für die Absorption des Analyten in der Probe. Für die Untersuchungen wurden die künstlich patinierten Kupferbleche in den Meßstrahlengang eines Zweistrahlabsorptionsphotometers (Shimadzu, Modell UV 2100) mit einem Reflexionseinsatz (Integrating Sphere Assembly ISR - 260) eingebracht. Die für die Anwendung der Reflexionsspektroskopie wichtige Referenz bezieht man bei der diffusen Reflexion auf einen Weißstandard (BaSO_4). Die mit dieser Methode aufgenommenen Spektren sind in Kapitel 5.2.2 dargestellt.

3.4.3 Referenzschichtdickenbestimmung

Die Referenzschichtdickenbestimmung der verschiedenen patinierten Kupferbleche erfolgte über eine klassische lichtmikroskopische Schichtdickenbestimmung durch die Vermessung der Patinaschichten in metallographischen Querschnitten von Kunstharzanschliffen. Bei den in der Mineralogie häufig verwendeten Kunstharzanschliffen wird die zu untersuchende Probe senkrecht mit durchsichtigen Plastikabstandshaltern in eine zylindrische Gießform positioniert und anschließend mit Kunstharz aufgegossen [Rös 91]. Nach dem Aushärten werden die Kunstharzgußlinge mit einem sehr feinen Schmirgelpapier und Diamantpaste zu einem klaren planen Querschliff abgeschmirgelt und poliert. Die Meßunsicherheit beträgt bei dem verwendeten Lichtmikroskop 1 μm . Auf die mehrfache lichtmikroskopische Schichtdickenbestimmung im Vergleich zu der photothermischen Schichtdickenbestimmung wird im Kapitel 5.3.4 näher eingegangen.

Weitere Referenzmessungen zur Schichtdickenbestimmung wurden mit einem Tastschrittmeßgerät (Firma Heidenhein, Modell PGM 246 110 9) durchgeführt. Diese Meßmethode eignet sich besonders für sehr dünne, feste, homogene Schichten, wie z. B. die künstliche Cupritschicht auf Kupfer. Für das Cuprit ergab sich eine Schichtdicke von 5 - 6 μm . Die geringe Dicke konnte mit einer Bügelmikrometermeßschraube bestätigt werden. Bei dickeren, poröseren und insbesondere weicheren Schichten, wie beispielsweise der Patina, konnte das Tastschrittmeßgerät aufgrund des mangelnden Gleitens der Tastnadel über die Patinaschicht nicht verwendet werden.

3.4.4 Referenzmessungen mit dem IR-Mikroskop

Für eine örtliche Identifizierung der Patinakomponenten anhand der Absorptionsbanden im MIR-Bereich läßt sich ein IR-Mikroskop einsetzen. Die Messungen konnten bei der Firma Bruker (Karlsruhe) mit einem IR-Mikroskop (Modell Vektor 33) durchgeführt werden. Das IR-Mikroskop ermöglicht es, einen zuvor im Sichtbaren mittels Lichtmikroskop ausgewählten Ausschnitt auf einer Probe durch den Wechsel zur FT-IR Reflexionseinheit infrarotspektroskopisch zu untersuchen. Da die IR-Strahlung und das sichtbare Licht den gleichen Strahlungsverlauf haben, führt dies zu keiner Dejustierung der Proben-, Blenden- oder Objektivausrichtung. Nachdem im Sichtbaren der gewünschte Ausschnitt mit einem 100 μm Blendenbereich ausgewählt wurde, konnten nach der internen Referenzierung auf den Goldstandard die IR-Reflexionsspektren von 4000 bis 2500 Wellenzahlen bei einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,63 \text{ cm s}^{-1}$ und einer Scanzahl von 200 aufgenommen werden. Die aufgenommenen IR-Reflexionsspektren werden durch die Software (Kramer-Kronig Transformation) in Absorptionsspektren transformiert.

4 Darstellung und Optimierung der Einflußparameter

Das photothermische Ablenkungssignal wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Im folgenden werden die wichtigsten Einflußparameter, wie z. B. die Leistung des Anregungslaserstrahls, die Modulationsfrequenz und der Abstand des Detektionslasers zur Probenoberfläche dargestellt.

4.1 Abhängigkeit des photothermischen Signals von der Laserleistung

Ein wichtiger Parameter, der das photothermische Signal beeinflusst, ist die eingestrahlte Laseranregungsenergie. Das photothermische Signal wird durch die im Feststoff pro Volumeneinheit und Zeit absorbierte Energie bestimmt (siehe Anhang A). Die sich im Feststoff ausbreitende Wärmeenergie ist proportional zur Anregungsintensität. Aufgrund dieser Proportionalität ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des photothermischen Signals von der im Feststoff absorbierten eingestrahlten Laserleistung bei konstanter Modulationsfrequenz. Ein solcher Zusammenhang ist auch in dieser Arbeit bestätigt worden (Abbildung 4.1a und 4.1b).

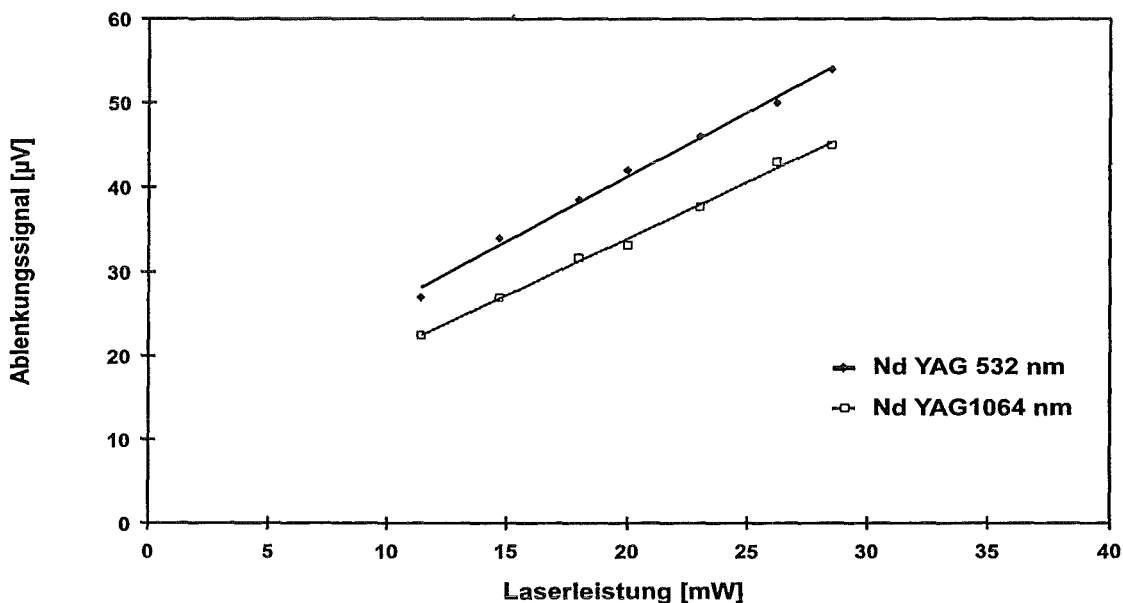


Abb. 4.1a: Ablenkungssignal in Abhängigkeit von der Laserleistung bei einer Modulationsfrequenz von 1730 Hz gemessen am Rußstandard (Sensor)

Die Messungen wurden an einem Rußstandard einerseits mit dem miniaturisierten photothermischen Sensor bei 1730 Hz (Abb. 4.1a) und andererseits in der Laborapparatur (Monoblock) bei 800 Hz (Abb. 4.1b) durchgeführt.

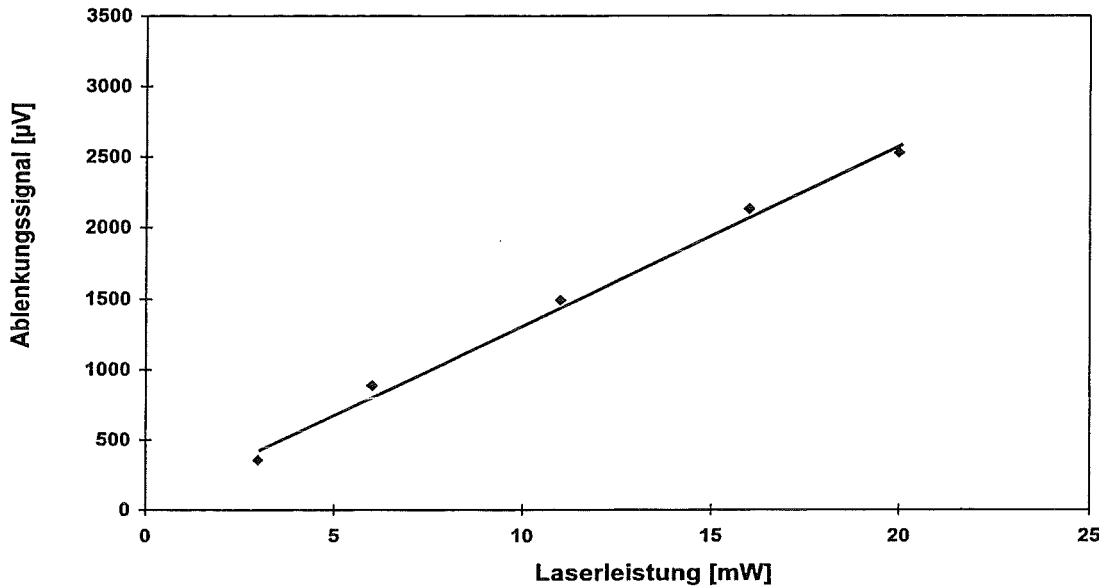


Abb. 4.1b: Ablenkungssignal in Abhängigkeit von der Laserleistung des Nd YAG Lasers 1064 nm bei einer Modulationsfrequenz von 800 Hz gemessen am Rußstandard (Monoblock)

Ein solch linearer Verlauf ergibt sich auch bei der Verwendung anderer Substanzen, beispielsweise natürlicher Patina. Bei Laserleistungen über 30 mW kann eine gewisse Sättigung des Meßsignals beobachtet werden, weshalb ausschließlich mit Laserleistungen unterhalb 30 mW gearbeitet worden ist.

4.2 Abhängigkeit des PDS-Signals von der Modulationsfrequenz

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Ablenkungssignals von der Modulationsfrequenz des Anregungslasers wurde ein mechanischer Chopper mit verschiedenen Chopperscheiben verwendet. Die Modulationsfrequenz des Choppers, welche die Erwärmungs- und Abkühlungsintervalle des photothermischen Signals festlegt, beeinflusst die Amplitude des detektierten PDS-Ablenkungssignals. In Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit des Ablenkungssignals

gemessen an einem Rußstandard im Bereich von 80 - 2300 Hz bei 11 mW Anregungsleistung des Nd YAG 1064 nm dargestellt.

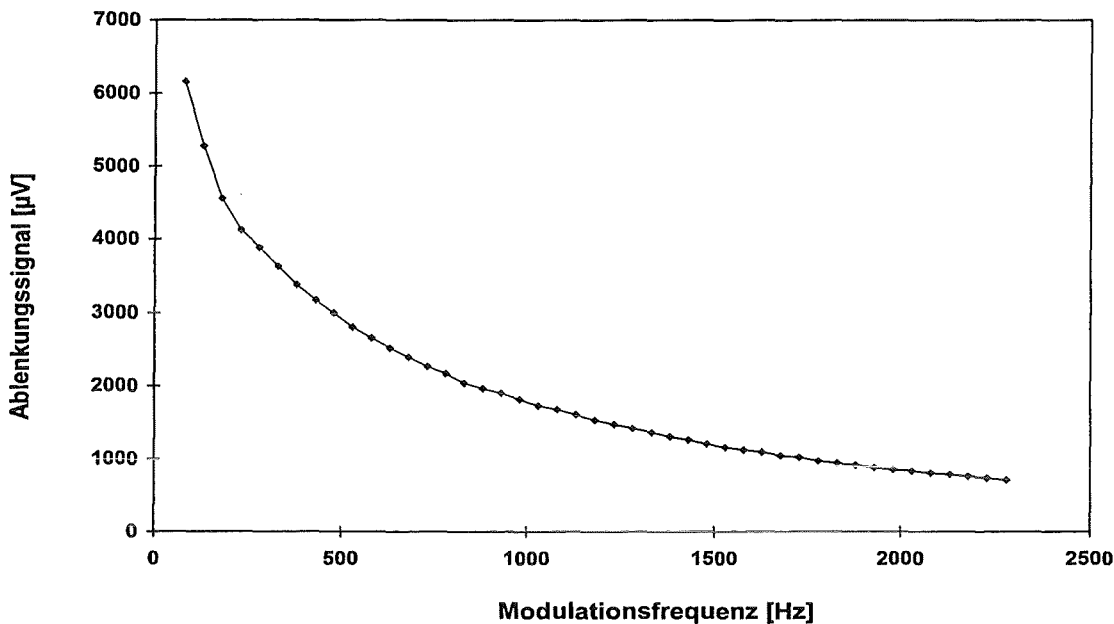


Abb. 4.2: Abhängigkeit des Ablenkungssignals eines Rußstandards von der Modulationsfrequenz, gemessen mit dem Nd YAG 1064 nm bei der Anregungsleistung von 11 mW

Die Abbildung zeigt, daß bei zunehmender Modulationsfrequenz und bei konstanter Laserleistung das PDS-Signal aufgrund der kürzer werdenden Anregungsphasen exponentiell abnimmt. Somit verbleibt der thermischen Welle pro Modulationsperiode weniger Zeit zur Ausbreitung innerhalb der Probe. Außerdem wird durch die kürzeren Anregungsintervalle weniger Energie in die Probe eingestrahlt. Der beobachtete Signalverlauf entspricht der in der Literatur dargestellten Abhängigkeit des Ablenkungssignals von der Modulationsfrequenz von $f^{-1/2}$ [AM 83].

Um ein möglichst hohes Signal/Rausch Verhältnis zu erhalten, müssen Einflußparameter wie das Signalrauschen in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz, die Effizienz der Anregungslichtquelle und die Isolation von akustischen und mechanischen Umgebungsstörungen optimiert werden. Das Signalrauschen steigt bei Modulationsfrequenzen unterhalb von 10 Hz sehr stark an. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Quantifizierungen und Tiefenprofilierungen wurden höhere Frequenzen, d. h. kürzere Modulationsperioden verwendet, wodurch das Rauschen (bei mittleren Modulationsfrequenzen lediglich 0,2 %) im Vergleich zum Amplitudensignal geringer ausfällt und folglich das Signal/Rausch Verhältnis verbessert wird.

Die verwendeten Anregungsquellen (Nd YAG Laser) zeichnen sich nach einer „Warmlaufphase“ von 30 min durch eine sehr hohe Leistungsstabilität aus, so daß hier keine Intensitätsfluktuationen mit negativen Auswirkungen auf das Signal/Rausch Verhältnis auftraten.

4.3 Abstand des Detektionslaserstrahls von der Probenoberfläche

Ein wichtiger Parameter, der das photothermische Ablenkungssignal bzw. den Ablenkungswinkel ϕ beeinflusst, ist der Abstand h des Detektionslaserstrahls von der zu untersuchenden Probenoberfläche [JABF 81], [Rey 88], [RJK 92] (vgl. auch Abbildung 2.2).

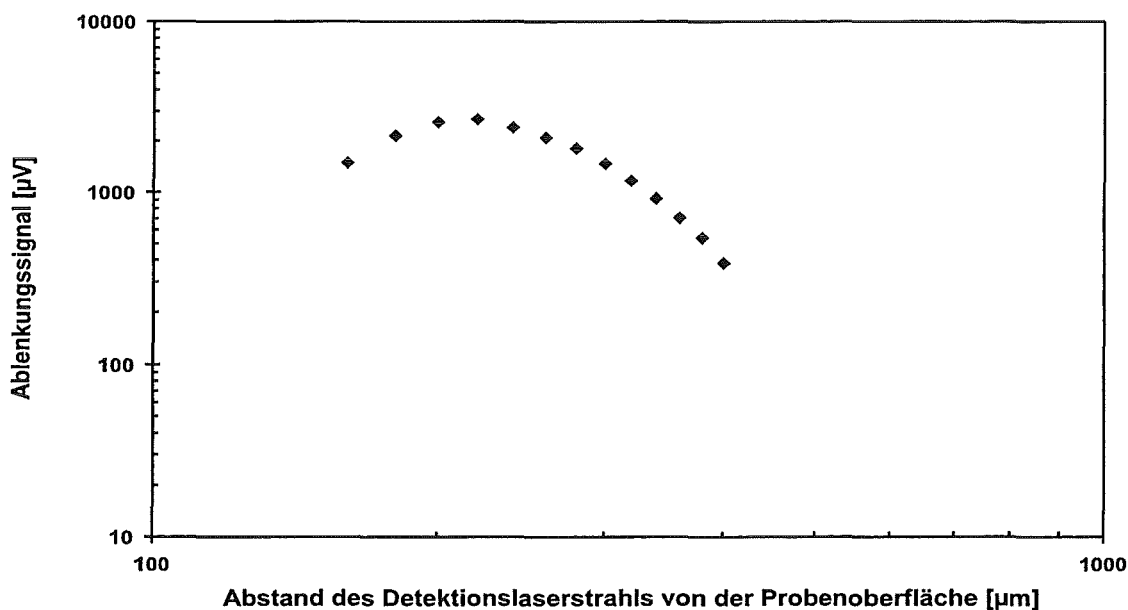


Abb. 4.3: Abhängigkeit des Ablenkungssignals vom Abstand h des Detektionslaserstrahls von der Probenoberfläche bei der Modulationsfrequenz 800 Hz, gemessen am Rußstandard

In Abbildung 4.3 ist der an einem Rußstandard gemessene Verlauf des Ablenkungssignals als Funktion des Abstands h gezeigt. Anschaulich weist der Kurvenverlauf des Diagramms zunächst einen Anstieg bis circa 200 μm auf. Oberhalb dieses Werts beobachtet man dann den in der Literatur [JABF 81], [RJK 92] beschriebenen exponentiellen Abfall des Ablenkungs-

signals. Die exakte Höhe h des Detektionslasers über der Probenoberfläche kann meßtechnisch nur sehr schwierig bestimmt werden [RJK 92]. In dieser Arbeit ist die folgende Vorgehensweise zur Ermittlung von h gewählt worden: Die Probe wird zunächst soweit in den Strahlengang des Detektionslasers gebracht, daß dieser gerade vollständig blockiert wird. Von dieser definierten Ausgangslage wird die Probe dann mit Hilfe einer Mikrometerschraube in negativer z -Richtung bewegt. Mit zunehmender Freigabe des Detektionslaserstrahls steigt das am Detektor ankommende Signal zunächst bis zu einem Maximum an. Bei einem weiteren Bewegen der Probe in ($-z$)-Richtung fällt das Signal wieder stark ab. Für die Höhe h wird über diese oben beschriebene Vorgehensweise ein Wert von $200\ \mu\text{m}$ bestimmt. Sämtliche in dieser Arbeit dargestellten Messungen werden mit einem Abstand h des Detektionslaserstrahls zur Probenoberfläche von $200\ \mu\text{m}$ durchgeführt.

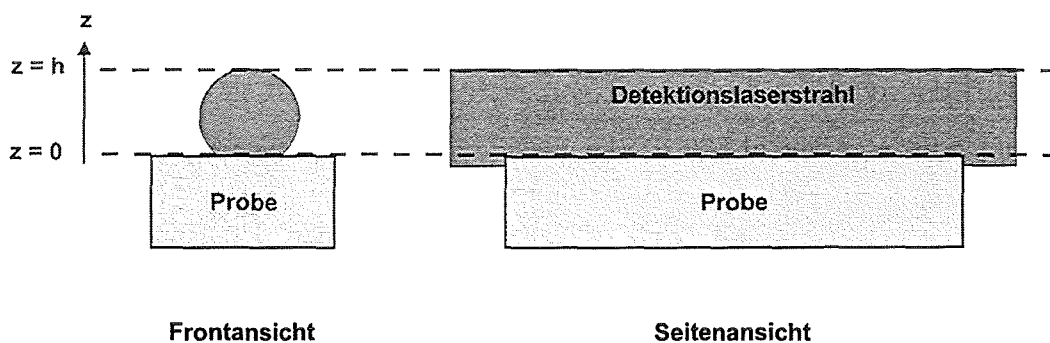


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Verlaufs des Detektionslaserstrahls über der Probenoberfläche zur Ermittlung von h

Man erkennt in Abbildung 4.4 nochmals die in dieser Arbeit gewählte „skimmende“ Anordnung. Der Detektionslaserstrahl verläuft parallel über die in x/y -Ebene liegende Probenoberfläche. Der Abstand h sollte immer größer sein als die thermische Diffusionslänge μ des zu untersuchenden Feststoffs [JABF 81], [RJK 92], damit sich die thermische Welle vom Feststoff ungestört in die Gasphase ausbreiten kann und nicht die thermischen Eigenschaften der angrenzenden Gasschicht die thermische Verteilung (d.h. den Temperaturgradienten in der Gasphase) bestimmen. Ebenso muß die Schichtdicke ℓ der untersuchten Probe immer größer sein als die thermische Eindringtiefe μ , damit die thermischen Wellen bei geringen Modulationsfrequenzen nur in die Probenschicht reichen.

4.4 Abhängigkeit des Ablenkungssignals von der Position des Detektionslaserstrahls zum Anregungslaserstrahl

Das Ablenkungssignal ist dann maximal, wenn der Strahl des Detektionslasers das photothermisch induzierte Temperaturprofil an der Stelle des maximalen Brechungsindexgradienten in der Gasphase schneidet. Aus diesem Grund ist es erforderlich, den Detektionslaserstrahl jeweils optimal zum Anregungsstrahl zu positionieren. Für die Positionierung des Detektionslasers zum Anregungslaser wird der Detektionslaserstrahl mit Hilfe einer Mikrometerschraube parallel zur Probenoberfläche in x-Richtung senkrecht zum Anregungsstrahl durch das Temperaturprofil geführt und so die Stelle des größten Brechungsindexgradienten ermittelt. Die positionempfindliche Photodiode registriert die sich periodisch ändernde photothermische Ablenkung, d. h. das photothermische Ablenkungsprofil wird in seiner Größe bestimmt. Abbildung 4.5a zeigt das an einem Rußstandard gemessene Ablenkungsprofil in Abhängigkeit vom Abstand x zwischen Anregungslaserstrahlzentrum und Detektionslaserstrahl. Die Anregung erfolgte mit einem Nd YAG 532 nm mit einer Laserleistung von 23 mW und bei einer Modulationsfrequenz von 1730 Hz. Die Abstandshöhe des HeNe-Detektionslaserstrahls betrug konstant 200 μm über der Probenoberfläche.

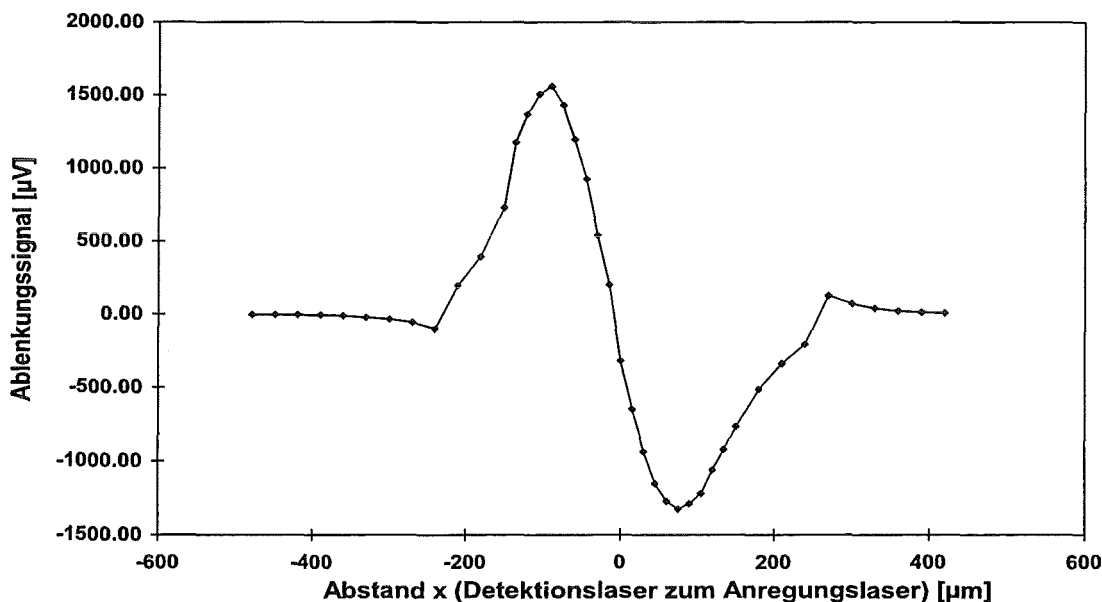


Abb. 4.5a: Ablenkungsprofil in Abhängigkeit von der Position des Detektionslasers zum Anregungslaser, gemessen am Rußstandard mit dem Nd YAG Laser 532 nm ($P = 23 \text{ mW}$) bei einer Modulationsfrequenz von 1730 Hz

Der erhaltene Signalverlauf zeigt auf der einen Seite des Temperaturprofils bei negativen Werten von x eine Ablenkung in positive Richtung der Detektionsachse und im anderen Bereich des photothermischen induzierten Temperaturprofils eine Ablenkung in negative Richtung der Detektionsachse. Im Experiment bedeutet dies, daß der Detektionslaserstrahl entweder nach links (negative Signale) oder nach rechts (positive Signale) abgelenkt wird.

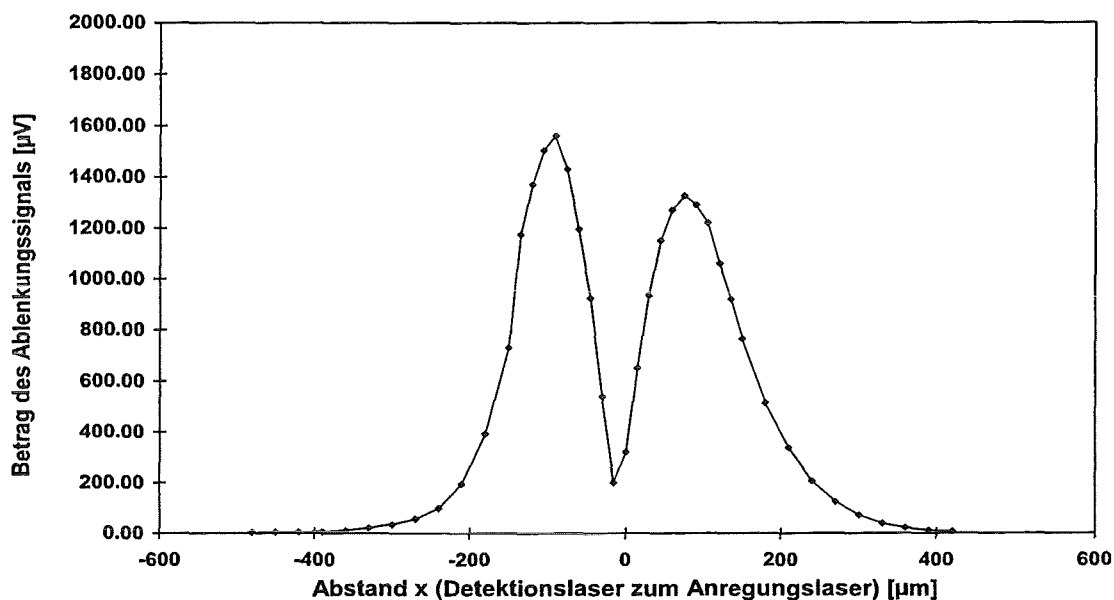


Abb. 4.5b: Betrag des oben skizzierten transversalen photothermischen Ablenkungssignals (Abb. 4.5a) in Abhängigkeit von der Position des Detektionslasers zum Anregungslaser, gemessen am Rußstandard mit dem Nd YAG Laser 532 nm ($P = 23 \text{ mW}$) bei einer Modulationsfrequenz von 1730 Hz

Bei der Betrachtung des Betrages der Ablenkung ergibt sich ein Kurvenverlauf, der zwei Maxima und ein Minimum hat, wie in Abbildung 4.5b zu sehen ist. Das meßtechnisch ermittelte Minimum erreicht nicht ganz den Wert 0, wie es in der Theorie der Fall ist. Ursache hierfür ist die begrenzte Feineinstellungsgenauigkeit der Mikrometerschraube. Die Maxima stellen die größte Änderung des Brechungsindexgradienten (dn/dx) dar und werden aufgrund des guten S/N Verhältnisses als Größen zur Messung des photothermischen Ablenkungssignals verwendet. Für eine einwandfreie Aufnahme eines photothermischen Bilds und für die Quantifizierung, ist eine Optimierung der Einstellungsposition vor jeder Messung vorzunehmen. Der Detektionslaserstrahl wird jeweils auf eines der Maxima einjustiert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung durch die thermische Diffusivität

Die in der Einleitung erwähnten klassischen spektroskopischen Untersuchungsmethoden ermöglichen nur bedingt eine chemische Charakterisierung von Feststoffen, wobei nach Probenvorbereitung und Meßprozedur die Proben meist zerstört sind. Bei der zerstörungsfreien chemischen Charakterisierung mittels FT-IR PAS lassen sich Feststoffproben nur großflächig in wenigen diskreten, durch die Spiegelgeschwindigkeit bestimmten Tiefen erst mit der Aufnahme eines ganzen Wellenspektrums analysieren.

Eine sinnvolle Alternative bietet die PDS, die zerstörungs- und berührungsfrei, ortsaufgelöst Feststoffproben durch ihre thermischen Eigenschaften bei nur einer diskreten Wellenlänge quantitativ chemisch charakterisiert. Die für die Anwendung der PDS wichtigste thermische Einflußgröße - die thermische Diffusivität α - wird, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, durch sogenannte zerocrossing Messungen ermittelt. Die Ergebnisse solcher Messungen werden nachfolgend dargestellt.

5.1.1 Zerocrossing Messungen im NIR-Bereich

Zunächst werden die verschiedenen Patinaproben in zerocrossing Messungen unter den optimierten Bedingungen, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, mit dem cw-modulierten Nd YAG Laser 1064 nm bei gleicher Anregungsleistung von 23 mW und bestimmten Modulationsfrequenzen untersucht. Dabei wird der Detektionslaserstrahl im rechten Winkel zum fixierten Anregungsstrahl in einer konstanten Höhe von 200 μm über der Probenoberfläche vollständig durch das gaußförmige Temperaturprofil hindurchgeführt. In Abbildung 5.1 und 5.2 sind beispielhaft für die zerocrossing Messungen im NIR-Bereich die Messungen an der natürlichen Patina vom Wiener Hofburgdach und an einer künstlich hergestellten Antleritschicht gezeigt.

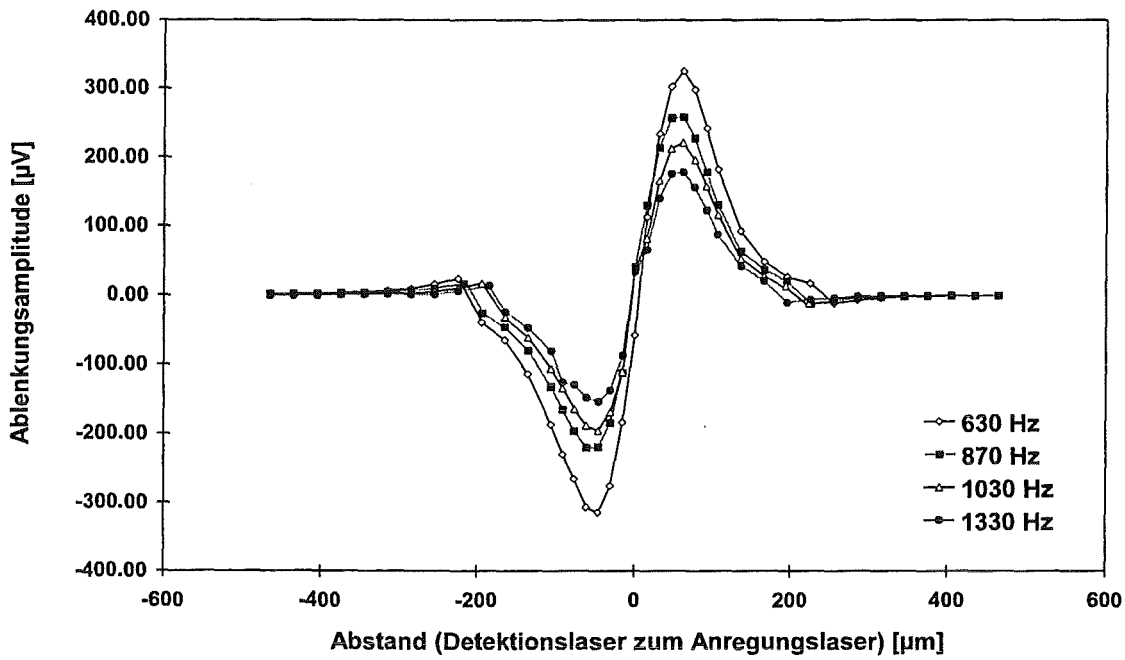


Abb. 5.1: Zerocrossing Messungen an einer natürlichen Patina vom Wiener Hofburgdach, gemessen mit dem Nd YAG 1064 nm bei einer Anregungsleistung von 23 mW

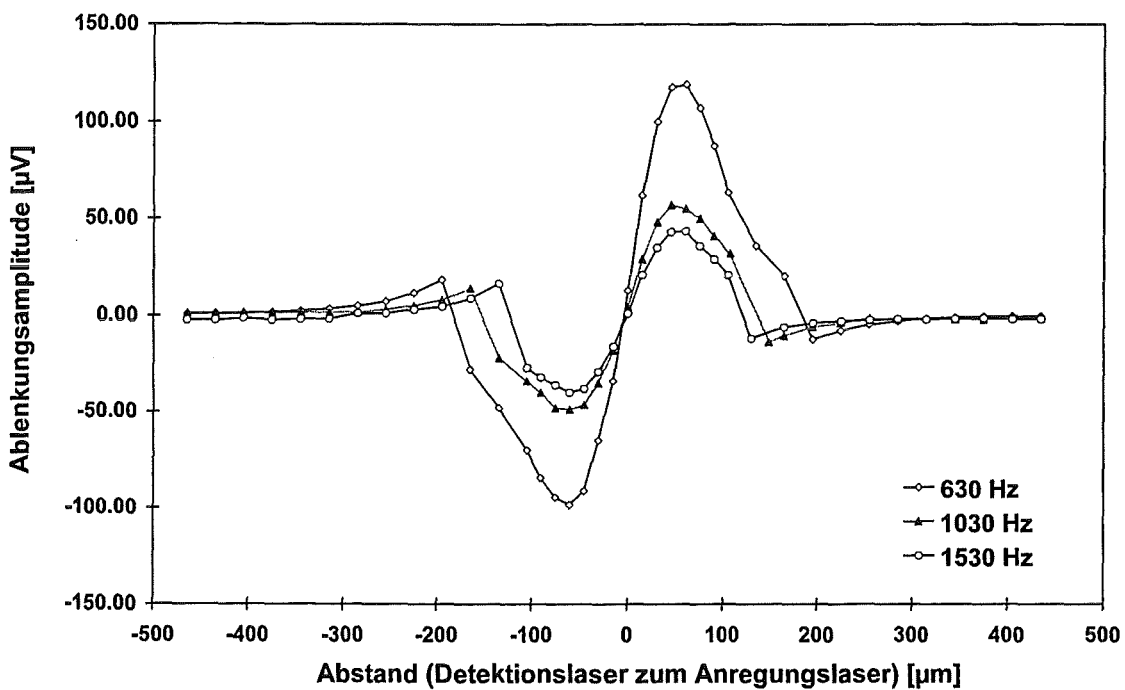


Abb. 5.2: Zerocrossing Messungen an einer künstlichen Antleritschicht, gemessen mit dem Nd YAG 1064 nm bei einer Anregungsleistung von 23 mW

In beiden Abbildungen zeigen die zerocrossing Messungen den in Kapitel 2.2 beschriebenen Verlauf mit den zwei Maxima für die verschiedenen Modulationsfrequenzen. Eine ganz leichte Asymmetrie im Kurvenverlauf ist auf das nicht ganz gaußförmige Intensitätsprofil des Anregungslasers zurückzuführen. Je geringer die Modulationsfrequenz wird, um so größer wird der Wert des photothermischen Amplitudensignals, da durch längere Zeitphasen pro Modulationsperiode mehr Anregungsenergie in die Probe eingestrahlt wird. Bei höheren Modulationsfrequenzen wird wie erwartet die Eindringtiefe der thermischen Welle geringer. Aufgrund der Proportionalität zwischen μ und $f^{-1/2}$ (vgl. Gleichung (5)) verkleinert sich damit auch der zerocrossing Abstand $d(x)$.

Nach der Ermittlung der zerocrossing Abstände $d(x)$ bei den verschiedenen Modulationsfrequenzen (siehe Kapitel 2.2), berechnet sich α aus der Steigung m der Gerade der jeweiligen zerocrossing Abstände $d(x)$ in Abhängigkeit von $f^{-1/2}$ über die Gleichung (9). Charakteristische Verläufe der zc -Abstände $d(x)$ als Funktion der reziproken Quadratwurzel der Modulationsfrequenz sind in Abbildung 5.3 für verschiedene Proben dargestellt.

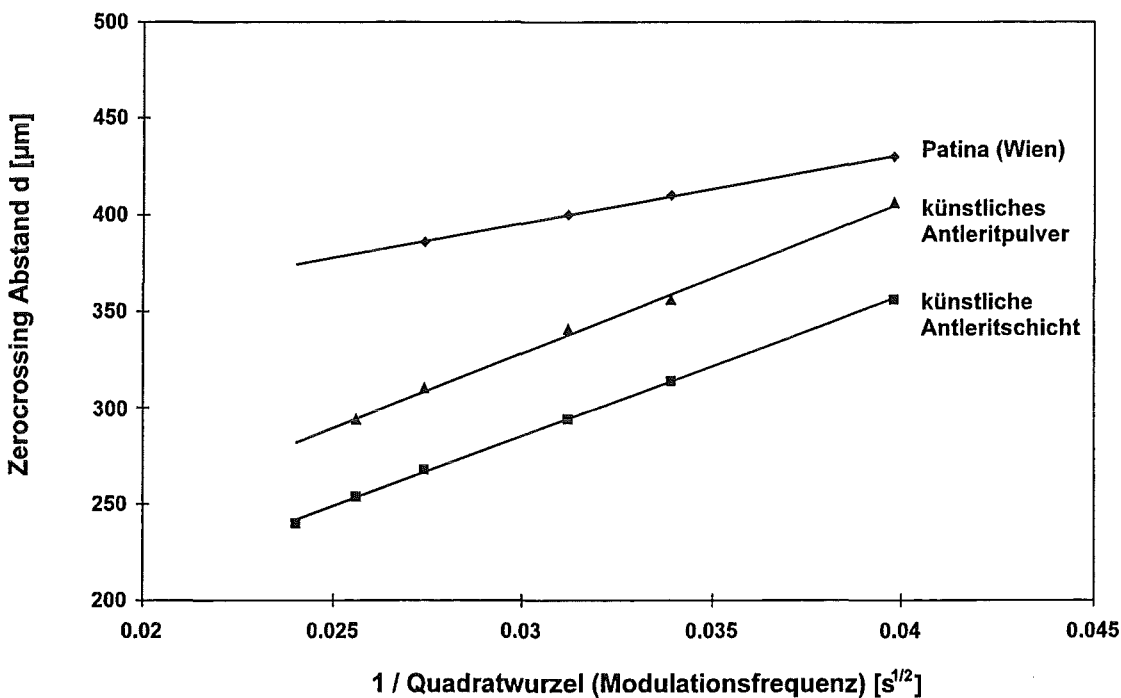


Abb. 5.3: Zerocrossing Abstände als Funktion der Modulationsfrequenz für Patina (Wien), künstliche Antleritschicht und künstliches Antleritpulver, gemessen mit dem Nd YAG 1064 nm bei einer Anregungsleistung von 23 mW.

Für die in Abbildung 5.3 gezeigten Geraden ergibt sich bei der grünen Patina der Außenseite des Wiener Hofburgdaches eine thermische Diffusivität von $\alpha = 0,027 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Bei der künstlichen Antleritschicht, sowie bei dem aus künstlichem Antleritpulver bestehenden Pulverpellet wurde ein α -Wert von $0,131 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $0,133 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ermittelt.

5.1.2 Zerocrossing Messungen im VIS-Bereich

Die zerocrossing Messungen sind in verschiedenen Spektralbereichen durchgeführt worden, um die Unabhängigkeit der thermischen Diffusivitäten der Patinabestandteile von der Wellenlänge zu zeigen. In Abbildung 5.4 sind beispielhaft Ergebnisse von zc-Messungen an einer natürlichen Patinaprobe dargestellt. Die Anregung erfolgte bei den Messungen im VIS-Bereich stets durch den Nd YAG Laser 532 nm mit einer Anregungsintensität von 23 mW. In Abbildung 5.4 ist am Beispiel der zc-Messung an der natürlichen Patinaprobe X bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ ein zum NIR vergleichbarer zerocrossing Messungsverlauf dargestellt. Da bei den zc-Messungen nur die Phasenabhängigkeit der thermischen Eigenschaften von Bedeutung ist, stimmen die ermittelten thermischen Diffusivitäten bei den verschiedenen Wellenlängen im Rahmen der Fehlergrenze überein.

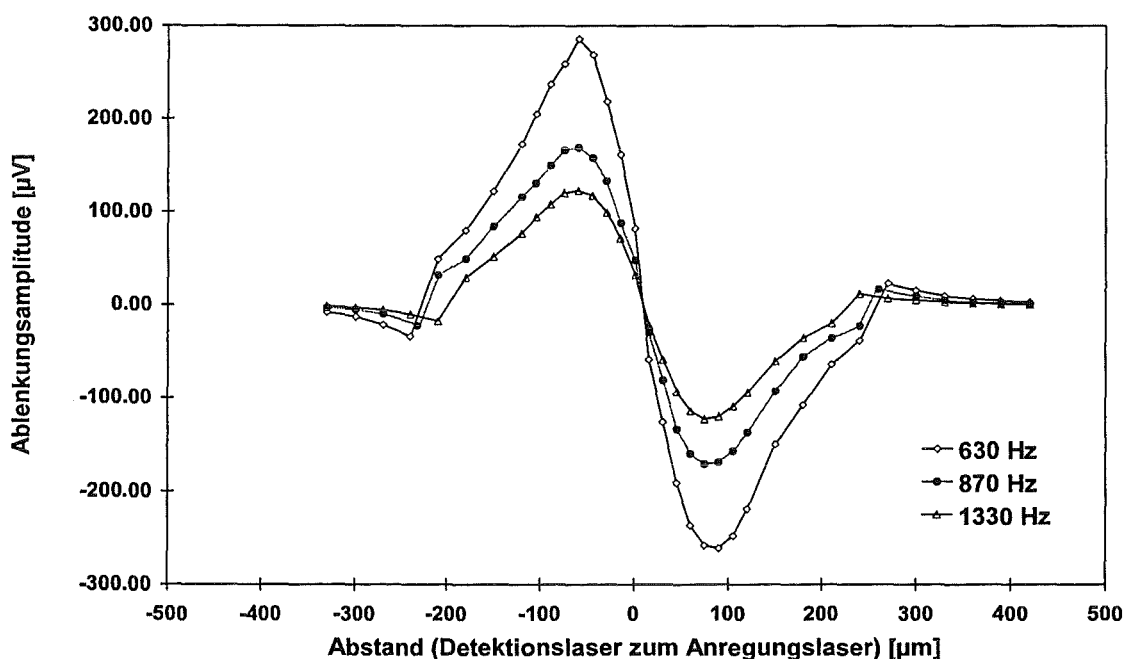


Abb. 5.4: Zerocrossing Messungen an einer natürlichen Patinaprobe X (Fleck 4), gemessen mit dem Nd YAG 532 nm ($P = 23 \text{ mW}$)

Zerocrossing Messungen an stark reflektierenden Proben, wie z. B. Kupfersubstrat, zeichnen sich im Vergleich zu den matten Mineralschichten durch geringere photothermische Ablenkungssignale aus, da aufgrund ihres hohen Reflexionsvermögens weniger Anregungsenergie absorbiert wird [Rey 88].

Wie bei den zuvor gezeigten *zc*-Messungen im NIR-Bereich, lassen sich die verschiedenen thermischen Diffusivitäten aus den Steigungen der jeweiligen Geraden der zerocrossing Abstände $d(x)$ in Abhängigkeit von $f^{-1/2}$ ermitteln (Abbildung 5.5).

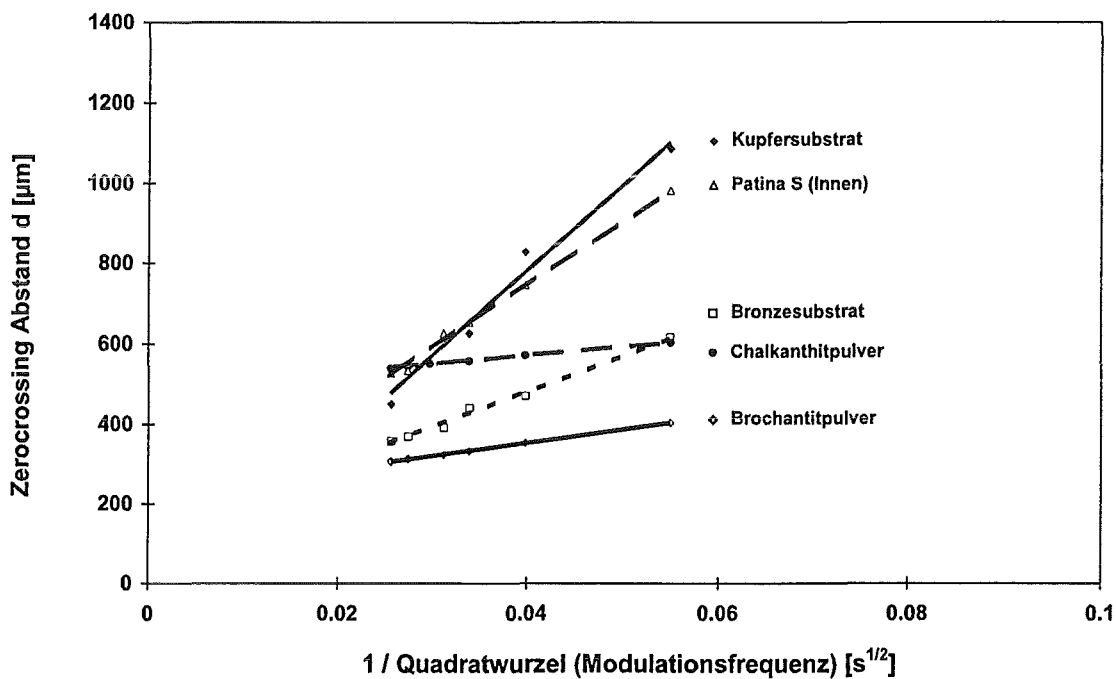


Abb. 5.5: Zerocrossing Abstände $d(x)$ als Funktion der Modulationsfrequenz, gemessen mit dem Nd YAG Laser 532 nm ($P = 23 \text{ mW}$)

Auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit, Aufbau und Reflexionsvermögen der verschiedenen Proben erwiesen sich die zerocrossing Messungen als geeignet, die thermischen Diffusivitäten eindeutig, zerstörungs- und berührungsfrei zu ermitteln. Um mögliche Inhomogenitäten zu berücksichtigen, wurden mit jeder Probe im NIR- und im VIS-Bereich an insgesamt fünf unterschiedlichen Stellen solche zerocrossing Messungen durchgeführt.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der aus diesen Messungen experimentell ermittelten thermischen Diffusivitäten der verschiedenen Feststoffproben im Vergleich mit Literaturwerten.

| Substrat* | Thermische Diffusivität (Experim.) $s\%^x$ [cm ² /s] | Thermische Diffusivität (Literatur) [cm ² /s] |
|---------------------------------------|---|--|
| Kupfer | 1,115 ± 3 | 1,10 - 1,13 ^{a,b,d} |
| Bronze (Rotguß Rg5) | 0,25 ± 3 | 0,25 ^b |
| Patina Stockholm (Außen) | 0,026 ± 4 | 0,0225 ^d |
| Patina Wien (Außen) | 0,027 ± 3 | - |
| Patina Stockholm (Innen) | 0,64 ± 3 | 0,6 ^d |
| Patina Wien (Innen) | 0,68 ± 3 | - |
| Patina Probe X - Fleck F ₂ | 0,131 ± 2 | - |
| Patina Probe X - Fleck F ₃ | 1,113 ± 2 | - |
| Patina Probe X - Fleck F ₄ | 0,022 ± 1 | - |
| Patina Probe X - Fleck F ₆ | 0,0965 ± 1 | - |
| Antlerit | 0,131 ± 3 | - |
| Antleritpulver | 0,133 ± 2 | - |
| Brochantit | 0,026 ± 3 | 0,02 - 0,03 ^c |
| Brochantitpulver | 0,025 ± 1 | 0,02 - 0,03 ^c |
| Chalkanthitpulver | 0,009 ± 2 | 0,009 ^b |
| Ruß (Kerzenruß) | 0,063 ± 1 | 0,06 ^b |

^x Standardabweichung in %, Mittelung über Anzahl der Meßwerte (n = 5)

^a Touloukian *et.al.* [TPHN 73], [TPHK 70], [TB 70]

^b berechnet aus $\alpha = (\kappa / C_p \times \rho)$

^c berechnet von A. Salnick aus $\alpha = (\kappa / C_p \times \rho)$ [SFKVA 95]

^d Salnick *et.al* [SFKVA 95]

* Weitere Erklärungen und Ergänzungen zu den einzelnen Materialien sind in Anhang C aufgeführt

Tab. 1: Zusammenstellung der thermischen Diffusivitäten ermittelt aus experimentellen PDS-Daten, sowie Vergleich mit Literaturangaben

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, stimmen die experimentell ermittelten α -Werte gut mit den vorhandenen Literaturwerten überein.

Die thermischen Diffusivitäten von Metallen, beispielsweise Kupfer und Kupferlegierungen, sind in der Literatur vielfach bestimmt worden. Die in den Standardwerken von Touloukian *et.al.* [TPHN 73], [TPHK 70], [TB 70] zugrunde gelegte Methode zur Bestimmung von α ist das Laserflashverfahren, das sich schon seit einiger Zeit als Standardverfahren international etabliert hat (siehe Kap. 2.2). Neben der direkten Ermittlung der thermischen Diffusivität durch das Laserflashverfahren oder durch die ebenfalls in Kapitel 2.2 erwähnten periodischen Verfahren kann α auch gemäß der Gleichung (6) aus Wärmeleitfähigkeit κ , spezifischer Wärmekapazität C_p und Dichte ρ berechnet werden. Unter der Annahme der Temperaturunabhängigkeit von Wärmeleitfähigkeit, spezifischer Wärmekapazität und Dichte sind nach Gleichung (6) die theoretischen thermischen Diffusivitäten von Bronze Rotguß Rg5, Ruß (Kerzenruß) und Chalkanthit berechnet worden. Die so ermittelten thermischen Diffusivitäten stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein (Tabelle 1).

Eine experimentelle Bestimmung der thermischen Diffusivität von Cuprit war mit Hilfe der zerocrossing Messungen nicht möglich. Die Cupritschichten waren so dünn, daß die Ergebnisse stets vom darunterliegenden Kupfersubstrat verfälscht wurden. Aus Literaturwerten [TPHK 70], [TB 70] ist für Cuprit ein Wert von $\alpha = 0,02 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ errechnet worden. Der mögliche Einfluß des Substrats auf die bei sehr dünnen Patinaschichten experimentell ermittelten α -Werte wird auch an den thermischen Diffusivitäten der Patina der Innenseite der Proben von der Wiener Hofburg und dem Stockholmer Rathaus deutlich. Beide Innenseiten sind mit einer sehr dünnen schwarzbraunen Patinaschicht überzogen, die hauptsächlich aus Cuprit und Ruß besteht (Kap. 3.3) [Pic 96], [Mat 80], [MRS 88]. Die experimentell für diese Schichten bestimmten Werte liegen mit $\alpha = 0,64 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Stockholm) bzw. $\alpha = 0,68 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Wien) deutlich über den α -Werten von Ruß und Cuprit, so daß ein Einfluß des Kupfersubstrats zu vermuten ist.

Eine zusätzliche Überprüfung der mittels PDS ermittelten α -Werte durch das Standardverfahren der Laserflashmethode war aus Gründen der Probenbeschaffenheit nicht möglich [Sch 98]. Allerdings zeigen die experimentell ermittelten Werte eine gute Übereinstimmung mit den verfügbaren Daten aus der Literatur, so daß mit dem beschriebenen PDS-Aufbau eine präzise und reproduzierbare Bestimmung von α möglich ist.

5.1.3 Einfluß der Korngröße und der Porosität auf die thermische Diffusivität

In Kapitel 2 wurde bereits auf die Bedeutung und das Ziel heutiger Anwendungen von photothermischen Analysenverfahren für die Struktur- und Morphologiecharakterisierung von industriell produzierten Feststoffen hingewiesen. Grundlage bildet die Störung und Streuung thermischer Wellen durch Inhomogenitäten in der Probe, welche den lateralen Wärmefluß verändern und beeinflussen. Laut Literaturangaben [Ros 90], [Ros 94], [SSOPGVM 97], [PS 90] zeigt das photothermische Signal eine hohe Sensitivität bezüglich der physikalischen Beschaffenheit der Probe (Korngrenzen, Phasengrenzen zwischen Materialien unterschiedlicher Diffusivität, Poren). Nach Salazar *et.al.* [SSOPGVM 97] ist die Intensität des photothermischen Signals besonders bei Pulverproben (im lockeren sowie gepreßten Zustand) abhängig von der Dichte bzw. von der Korngröße der Pulverpartikel und von der Porosität der Proben. Ein feinkörniges Pulver bewirkt ein größeres photothermisches Signal bzw. besitzt eine höhere thermische Diffusivität als ein grobkörniges Material. Um den möglichen Einfluß dieser Parameter auf die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse abschätzen zu können, sind thermische Diffusivitäten von Brochantitpulvern mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen experimentell ermittelt worden.

Zunächst wurde für die Betrachtung des Korngrößeneinflusses künstliches Brochantitpulver mit Sieben abgestufter Meshweiten in verschiedene Korngrößenbereiche fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen wurden anschließend mit einem Druck von 100 Ncm^{-2} unter Vakuum circa 24 Stunden gepreßt, und dann die jeweiligen thermischen Diffusivitäten mit der zerocrossing Methode bestimmt. Abbildung 5.6 zeigt, daß α mit zunehmender Korngröße geringfügig abnimmt. Betrachtet man den Verlauf der Gerade, so verdeutlicht sie eine Änderung der α -Werte je Korngrößenfraktion allerdings erst in der dritten Stelle hinter dem Komma. Somit sind die Unterschiede der thermischen Diffusivitäten in Abhängigkeit von der Partikelgröße nur gering.

Dieser Befund deckt sich grundsätzlich mit Ergebnissen aus der Literatur [FFR 80], [SSOPGVM 97].

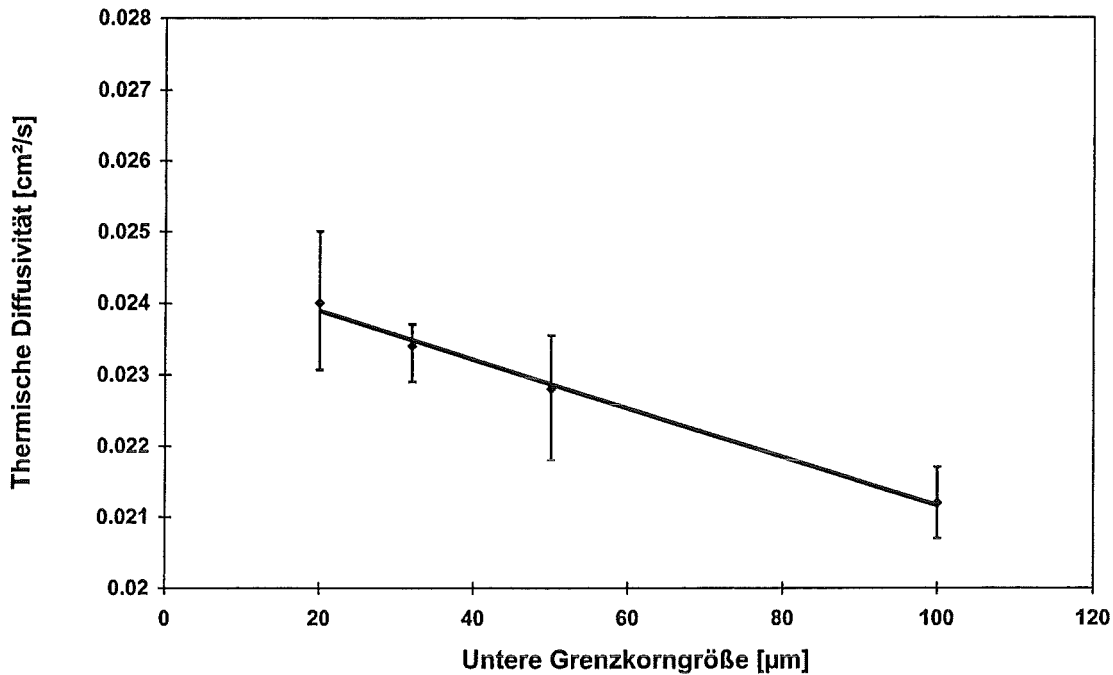


Abb. 5.6: Abhängigkeit der thermischen Diffusivität von der Korngröße D am Beispiel von künstlichem Brochantit; die Anregung erfolgte mit dem Nd YAG 532 nm bei einer Laserleistung von 23 mW. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,9944.

Diese aus den Messungen gewonnene Erkenntnis läßt sich durch den Einfluß der Kornpartikelgröße auf die Ausbreitung der thermischen Welle und ihre thermische Diffusionslänge deuten. Sind die Kornpartikel oder Löcher bzw. Poren im Feststoff in der Größenordnung der Wellenlänge der sich im Feststoff ausbreitenden Wärme- und Temperaturwelle, so streuen und stören sie die thermische Welle und schwächen damit deren Ausbreitung. Darüber hinaus bedeutet diese Schwächung eine geringere thermische Diffusionslänge, die als Konsequenz eine geringere Wärmeleitfähigkeit und thermische Diffusivität von Pulvern im Vergleich zu Feststoffen impliziert [McGRB 85].

Aufgrund der Tatsache, daß Kornpartikel unregelmäßige Form und Gestalt haben, bilden sich Hohlräume und Poren zwischen den Pulverkörnern und die Packungsdichte dieser „porösen“ Feststoffe wird geringer als die eines kompakten Feststoffes, so daß nach Salazar *et.al.* [SSOPGVM 97] und Pandurngi *et.al.* [PS 90] eine Korrelation zwischen Korngröße D und Porosität E besteht.

Zur Überprüfung dieser These und zur Bestimmung der Porosität und der Porengröße wurden die gepreßten Pulverpellets mit den definierten Korngrößenbereichen mittels Hochdruck- und Niederdruckquecksilberporosimetrie untersucht. Die Experimente ergaben allerdings keine einheitlichen, reproduzierbaren Porositätswerte, da präparationsbedingte Preßfehler auftraten

[Tur 98], [Off 98]. Eine Sinterung zur Vereinheitlichung der Pellets für diese Porositätsuntersuchungen ist aus Materialgründen bei den Patinakomponenten nicht möglich [Gra 87]. An den künstlichen sowie natürlichen Patinaschichten konnten aufgrund der geringen Schichtdicken und dem dadurch für diese Analysenmethode zu geringen Meßvolumen Porositätsmessungen gleichfalls nicht durchgeführt werden [Off 98].

5.2 Charakterisierung durch optische Eigenschaften

Die periodische Erwärmung im Feststoff wird durch zwei wesentliche Faktoren - die optischen Absorptionscharakteristika und die spezifischen thermischen Eigenschaften des Feststoffes - beeinflußt. Die thermische Welle (bzw. räumliche und zeitliche Temperaturverteilung) ist durch den Quellterm $Q(\vec{r}, t)$ (Gleichung (4)) beschrieben und verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem photothermischen Ablenkungssignal, dem optischen Absorptionskoeffizienten β und der eingestrahltten Intensität. Beim Scannen eines Antlerit-/Brochantit-Pulverpreßlings mit einer exakten Phasentrennung von Antlerit und Brochantit (vgl. Abbildung 3.11) müßten die beiden Patinakomponenten zum einen durch die thermischen Eigenschaften, d. h. durch α und κ , und zum anderen durch das optische Absorptionsvermögen bzw. den optischen Absorptionskoeffizienten β zu differenzieren sein.

Die separate Betrachtung des Amplitudensignals und des Phasensignals (Kapitel 2.4) ermöglicht es, durch eine Trennung der erhaltenen Informationen das optische Absorptionsverhalten der beiden reinen Patinakomponenten zu charakterisieren. Tabelle 2 stellt die charakteristischen Größen, die das Amplituden- bzw. Phasensignal beeinflussen, nochmals gegenüber.

| Amplitude a | Phase φ |
|---|--|
| Amplitudensignal S_a beeinflusst von β und α, κ | Phasensignal S_φ beeinflusst <i>nur</i> von α, κ |
| Amplitude $\propto \beta$ | Phase $\propto 1 / \alpha$ |
| $\propto 1 / \alpha$ | $\propto 1 / \kappa$ |
| $\propto 1 / \kappa$ | |
| $\alpha_A > \alpha_B$ | $\alpha_A > \alpha_B$ |
| | \Downarrow |
| | $S_{\varphi A} < S_{\varphi B}$ |
| 1. Fall: $\beta_A > \beta_B$ | |
| \Downarrow | |
| $S_{aA} > S_{aB}$ | |
| 2. Fall: $\beta_A \cong \beta_B$ | |
| \Downarrow | |
| $S_{aA} \cong S_{aB}$ | |
| 3. Fall: $\beta_A < \beta_B$ | |
| \Downarrow | |
| $S_{aA} < S_{aB}$ | |

Tab. 2: Schematische Darstellung des Prinzips der Differenzierung zwischen Phase und Amplitude (A : Antlerit, B : Brochantit)

Eine wichtige Rolle spielt dabei die Amplitude des photothermischen Ablenkungssignals S_a , die sowohl von den thermischen Eigenschaften einer Probe als auch von den optischen Absorptionseigenschaften der Materialien an den verschiedenen Meßpunkten beeinflusst wird. Generell gilt, daß das Amplitudensignal S_a proportional zu β und umgekehrt proportional zu α bzw. κ ist. Demgegenüber weist das Phasensignal S_φ nur eine reziproke Proportionalität zur thermischen Diffusivität auf. Da die thermische Diffusivität als eine wellenlängenunabhängige materialbezogene physikalische Größe von Brochantit kleiner ist als die von Antlerit, muß aufgrund der Korrelation $\varphi \sim 1/\alpha$ das Phasensignal von Brochantit stets größer sein als von Antlerit. Abbildung 5.7 verdeutlicht exemplarisch bei der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm den Zusammenhang von Phasensignal und thermischer Diffusivität durch das höhere Phasensignal von Brochantit gegenüber dem von Antlerit.

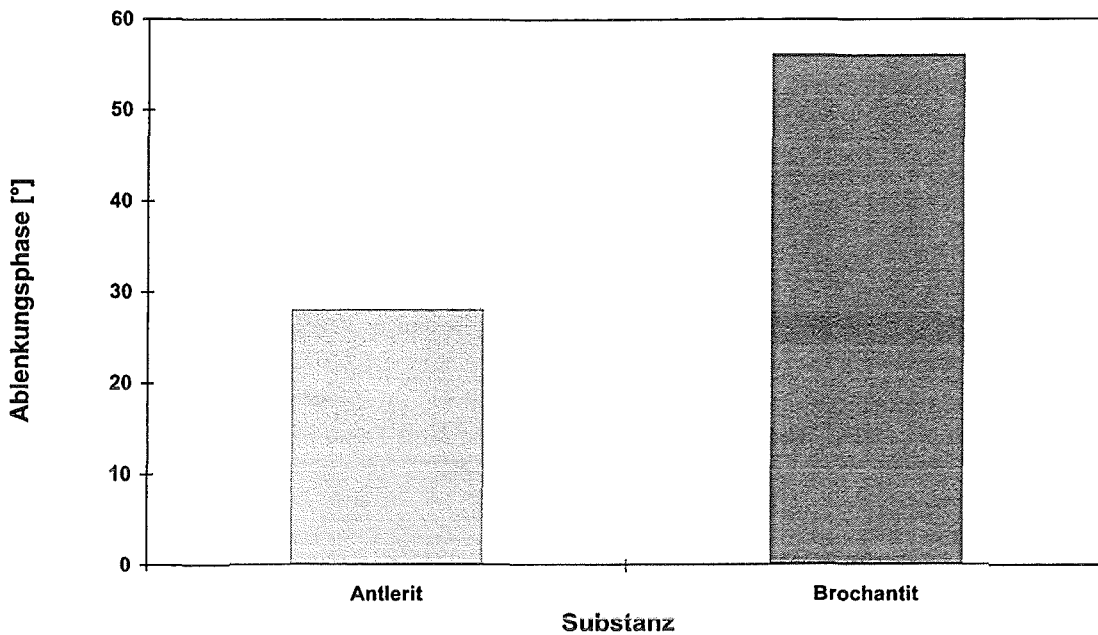


Abb. 5.7: Schematischer Signalvergleich der Phasenwerte von reinem Antlerit und Brochantit bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $P = 23 \text{ mW}$ und Abstandshöhe $h = 200 \text{ }\mu\text{m}$.

Neben den thermischen Eigenschaften der Patinakomponenten zur Differenzierung der Phasenwerte, kommt den optischen Eigenschaften der Patinabestandteile besondere Bedeutung zu. So sollte bei diesen Mineralisationen eine einfache Differenzierung mittels einiger auswertbarer Absorptionsbanden möglich sein.

Zur Ermittlung bzw. Begutachtung des optischen Absorptionsvermögens der beiden Patinakomponenten in den verschiedenen Spektralbereichen, lassen sich die FT-IR PAS und die FT-NIR PAS sowie die UV/VIS Spektroskopie als schnelle Referenzanalytik sehr gut einsetzen. Anhand der PAS-Absorptionsspektren und den Reflexionsspektren kann aufgezeigt werden, daß die im MIR ausgesuchten Wellenlängen für die PDS durch ausgeprägte Absorptionsunterschiede von Brochantit und Antlerit gekennzeichnet sind. Interessant für die Charakterisierung der Patina sind die Cu-O-H- und Sulfatschwingungsbanden der basischen Kupfersulfate im MIR-Fingerprint-Bereich zwischen 1200 und 600 Wellenzahlen. Abbildung 5.8 zeigt die photoakustischen FT-IR Absorptionsspektren von Antlerit und Brochantit im Wellenlängenbereich von 1200 bis 600 Wellenzahlen mit dem eingezeichneten Arbeitsbereich des CO₂-Lasers und den speziell untersuchten Wellenlängen.

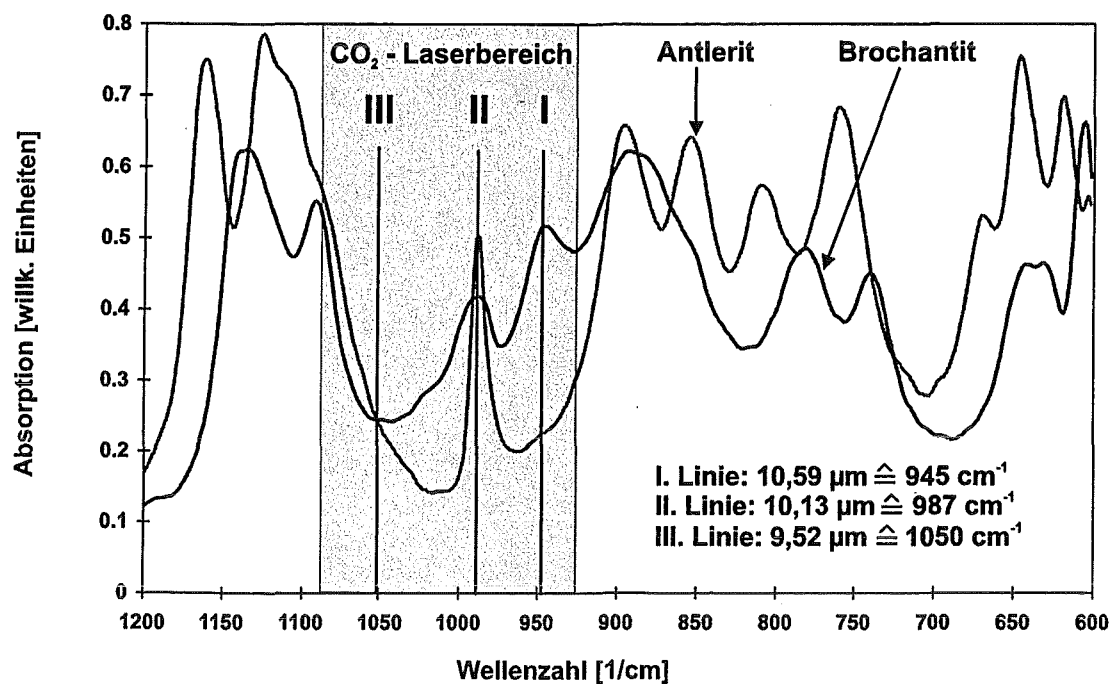


Abb. 5.8: FT-IR PAS Spektren von Antlerit und Brochantit im Wellenlängenbereich zwischen 1200 und 600 Wellenzahlen mit markiertem CO₂-Laserarbeitsbereich

Die charakteristischen Cu-O-H Schwingungsbanden erscheinen bei 987, 945, 875 und 734 cm⁻¹ [Sec 88], [MMZ 91] und können in Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindung für stärkere Bindungen bei höheren Wellenzahlen und bei niedrigeren Wellenzahlen für schwächere Brückenbindungen auftreten [Sec 88], [RS 70]. Die Banden im Bereich zwischen 1170 und 1030 cm⁻¹ und zwischen 700 und 600 cm⁻¹ können den komplexen Grundschiebungen der SO₄²⁻-Gruppe zugeschrieben werden [Sec 88], [SF 95]. Interessant sind dabei drei Linien im Arbeitsbereich des CO₂-Lasers, welche geeignet erscheinen, die beiden Patinakomponenten Antlerit und Brochantit durch ihr unterschiedliches Absorptionsvermögen bei diesen drei Wellenlängen zu differenzieren. Bei 10,59 µm (Linie I) zeigt Brochantit ein höheres Absorptionsvermögen als Antlerit, d. h. der Absorptionskoeffizient β von Brochantit ist größer als der von Antlerit. Demgegenüber tritt an der II. Linie bei 10,13 µm der inverse Fall ein, denn dort liegt die Absorptionslinie von Antlerit über der von Brochantit. Allerdings weist diese II. Absorptionslinie bei 987 cm⁻¹ nur eine geringe Halbwertsbreite auf, so daß schon eine minimale Dejustierung des verstellbaren CO₂-Laserresonatorgitters zu einer Frequenzänderung und damit zu einer Veränderung der Absorptionscharakteristika führt. Bei 9,52 µm an der III. Linie weisen Antlerit und Brochantit

annähernd gleiches Absorptionsverhalten auf. Die beiden Absorptionskoeffizienten $\beta_{\text{Antlerit}}(\lambda)$ und $\beta_{\text{Brochantit}}(\lambda)$ stimmen an dieser Stelle näherungsweise überein.

Neben dem MIR-Bereich sollte die Differenzierung der Patinakomponenten durch ihre optischen Eigenschaften auch im NIR-Bereich untersucht werden. Im Hinblick auf einen Einsatz des photothermischen Sensors vor Ort am Objekt können sich NIR-Laser durch die Verwendung von Lichtwellenleitern eignen. Generell weisen die im NIR-Bereich angeregten Oberschwingungen eine um ein Vielfaches geringere Intensität auf als die Absorptionen im MIR-Bereich. Beim Einsatz des Nd YAG Lasers 1064 nm erkennt man in den NIR-Spektren von Abbildung 5.9, daß sich kaum Unterschiede im Absorptionsverhalten von Antlerit und Brochantit zeigen. Betrachtet man die NIR-Spektren von 15000 bis 1000 Wellenzahlen, so wird deutlich, daß das Absorptionsvermögen von Brochantit geringfügig über dem von Antlerit liegt.

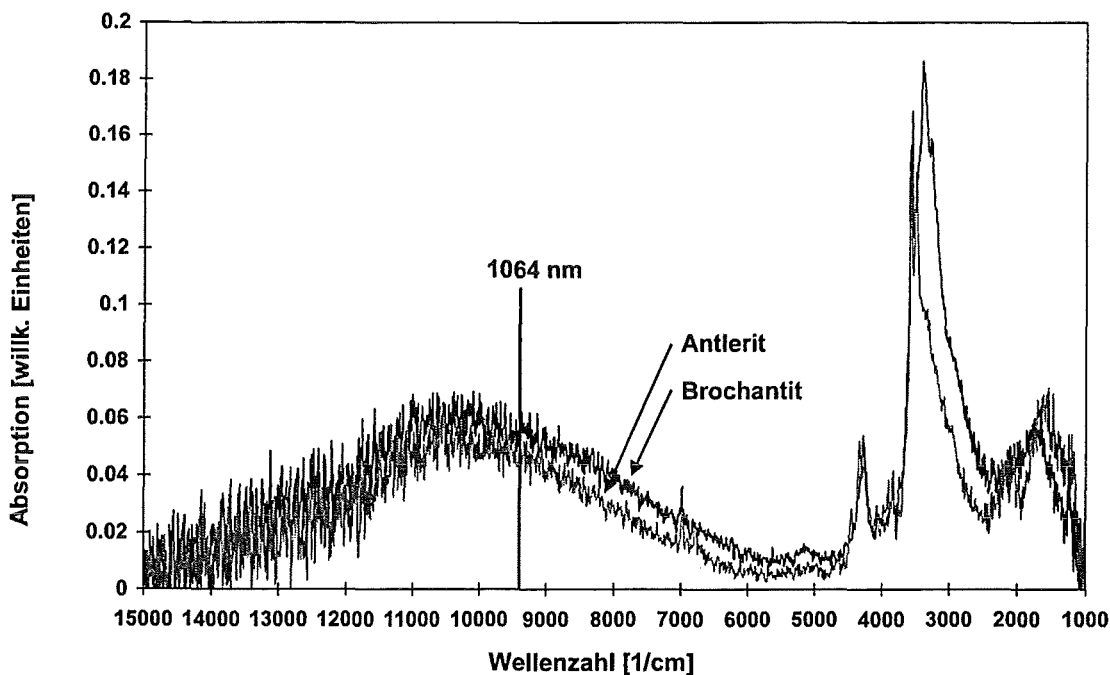


Abb. 5.9: FT-NIR PAS Spektren von Antlerit und Brochantit im NIR-Bereich

Chalkanthit zeigt, wie an dem NIR-Spektrum in Abbildung 5.10a und an den sehr geringen Absorptionsintensitätseinheiten im MIR-Bereich (Abb 5.10b) ersichtlich ist, im Vergleich zu Antlerit und Brochantit eine so geringe Absorption, daß Chalkanthit für den qualitativen Signalvergleich mit den beiden Patinahauptkomponenten nicht geeignet ist. Deshalb wurde

Chalkanthit von den qualitativen sowie den späteren quantitativen Betrachtungen ausgenommen.

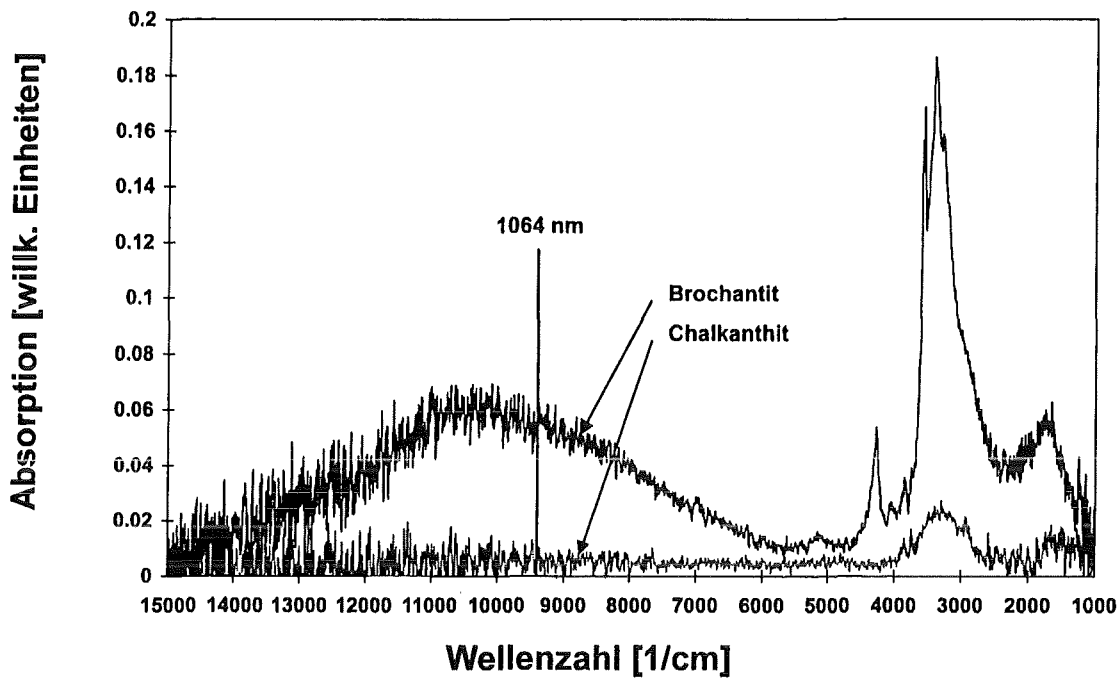


Abb. 5.10a: Vergleich der FT-NIR PAS Spektren von Brochantit und Chalkanthit

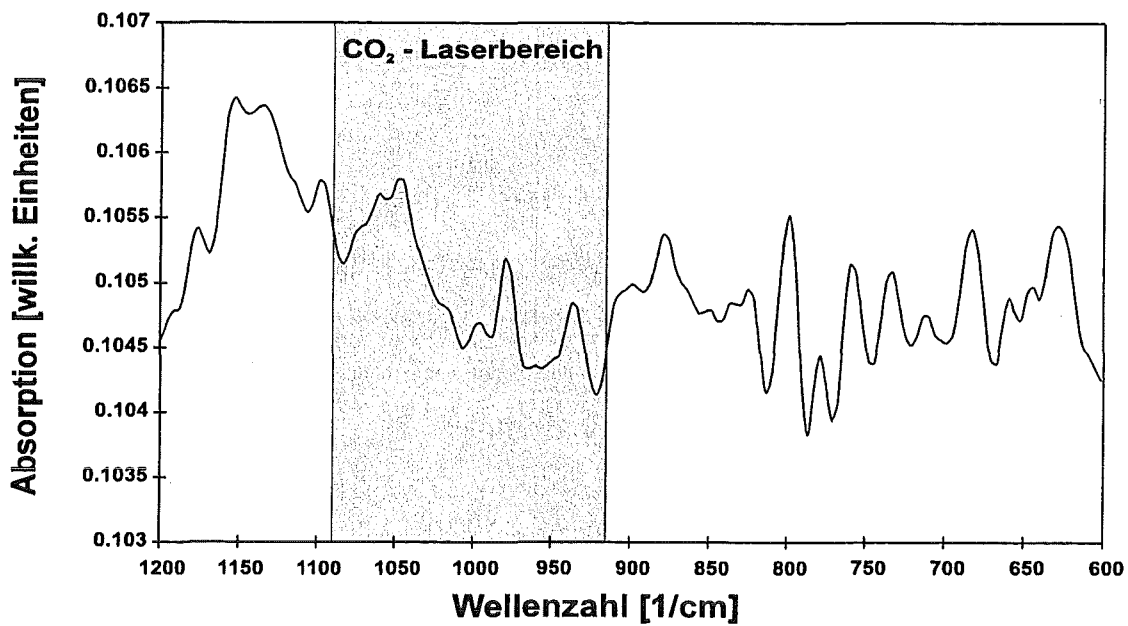


Abb. 5.10b: FT-IR PAS Spektrum von Chalkanthit im MIR-Bereich mit markiertem CO₂-Laserarbeitsbereich

Für den visuellen Spektralbereich lassen sich anhand von Reflexionsmessungen an Antlerit und Brochantit Aussagen über die Absorptionseigenschaften der beiden Mineralien im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 900 nm treffen. Aufgrund der Tatsache, daß Reflexions- und Absorptionsmessungen durch die Kubelka-Munk Theorie [KM 31] miteinander in Korrelation gesetzt werden können, läßt sich das Absorptionspotential der beiden Mineralisationen aus den Reflexionsspektren abschätzen. Im sichtbaren Bereich sieht man, wie in Abbildung 5.11 dargestellt, anhand der Reflexionsspektren von Antlerit und Brochantit zwischen 300 und 900 nm, daß Antlerit stärker reflektiert als Brochantit.

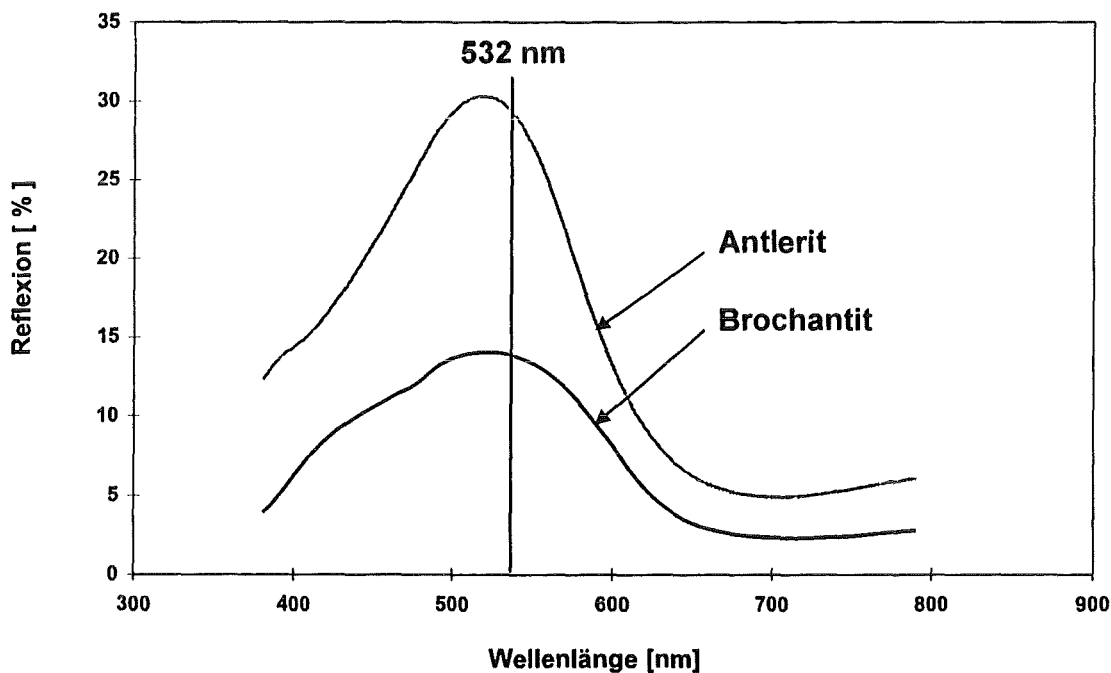


Abb. 5.11: Reflexionsspektren von Antlerit und Brochantit im Bereich von 300 bis 900 nm bezogen auf den Weißstandard BaSO₄

Dies impliziert eine geringere Absorption von Licht bei Antlerit, da Antlerit im Verhältnis zu Brochantit mehr Lichtanteile reflektiert (siehe Abbildung 5.12).

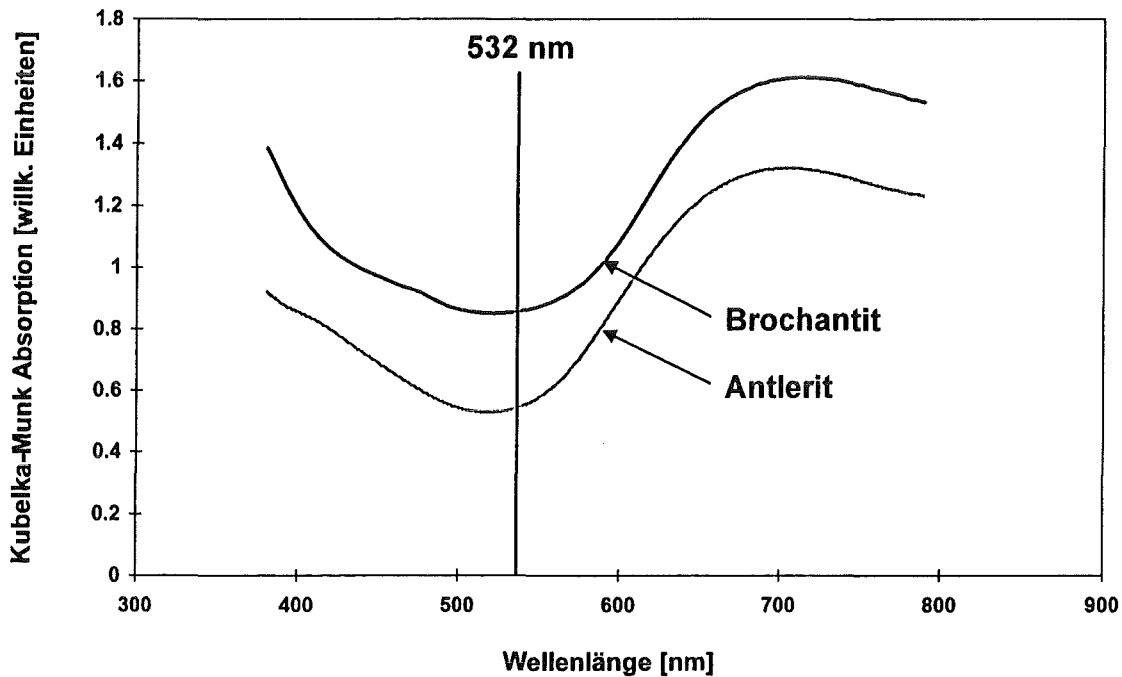


Abb. 5.12: Absorptionsspektren von Antlerit und Brochantit im Wellenlängenbereich von 300 bis 900 nm

Im Vergleich zu den IR-Absorptionsspektren zeichnen sich die Reflexions- bzw. Absorptionsmessungen im visuellen Bereich durch breite Absorptionsbanden aus, welche sich nicht eindeutig zuordnen lassen.

Für eine chemische Charakterisierung der Patina durch die optischen Eigenschaften wurde im wesentlichen das photothermische Amplitudensignal der zwei Hauptanalyten, Antlerit und Brochantit, in Abhängigkeit von ihren Absorptionskoeffizienten, d. h. bei verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht.

Wie aus der Darstellung der verschiedenen Fälle (Tabelle 2) ersichtlich ist, können für die optischen Absorptionskoeffizienten wellenlängenabhängig drei Fälle unterschieden werden. Ist der optische Absorptionskoeffizient β von Brochantit größer als der von Antlerit, so muß das Amplitudensignal von Brochantit auch größer sein als das Amplitudensignal von Antlerit. Dieser Fall tritt auf bei den Wellenlängen 10,59 μm und 532 nm. Bei ungefähr gleichen Absorptionskoeffizienten von Antlerit und Brochantit sollten sich annähernd gleiche Amplitudensignale der beiden Mineralien ergeben. Dies ist zu erwarten bei der Wellenlänge

9,52 μm . Der dritte Fall ist gerade invers zu dem ersten Fall und sollte bei $\lambda = 10,13 \mu\text{m}$ auftreten.

Um den Einfluß der optischen Absorptionseigenschaften auf die Amplitude des photothermischen Signals und damit auf die Differenzierung der beiden Patinakomponenten zu betrachten, bieten sich zwei Ansatzpunkte an.

Zum einen kann eine Unterscheidung dieser zwei Mineralien durch ihre Absorption bei gleicher thermischer Eindringtiefe μ vorgenommen werden. Dies bedeutet, daß sich bei gleicher Eindringtiefe der Einfluß der thermischen Diffusivitäten nivelliert und sich somit die Amplitudenwerte der beiden Komponenten bei der entsprechenden jeweiligen Modulationsfrequenz nur anhand ihrer optischen Absorptionskoeffizienten unterscheiden sollten. Die schematische Darstellung des an einem Antlerit/Brochantitpellet gemessenen Amplitudensignals zeigt bei der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ und gleicher Eindringtiefe von $\mu = 58 \mu\text{m}$, wie aus den Absorptionsspektren der Komponenten (Abbildung 5.12) bei dieser Wellenlänge vorhergesagt, für Brochantit ein höheres Signal als für Antlerit (Abbildung 5.13).

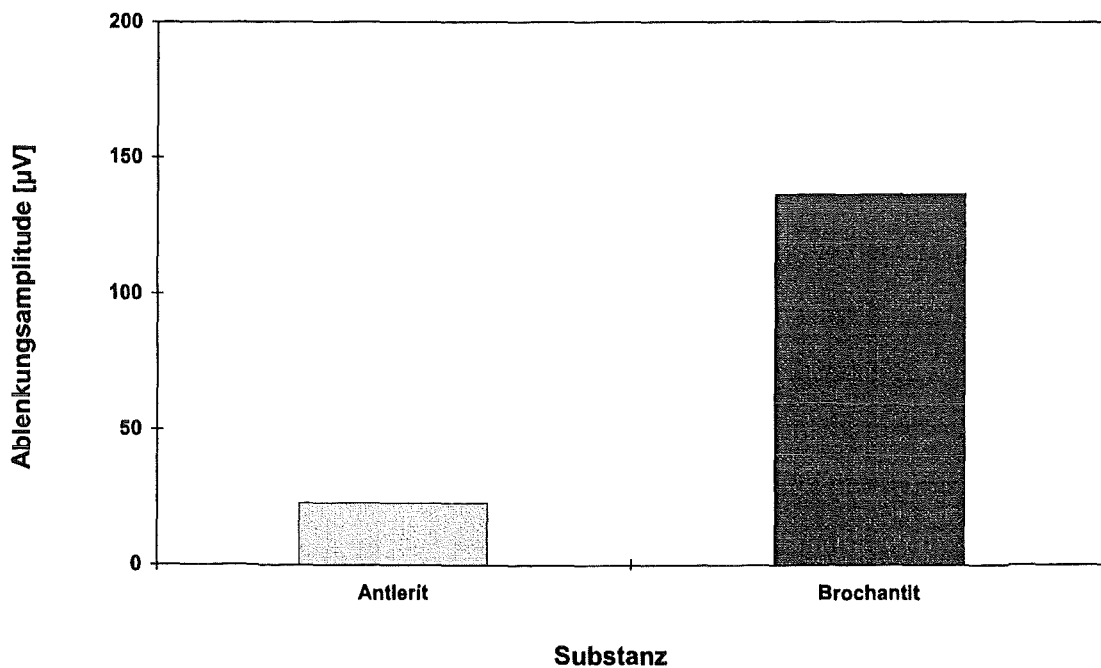


Abb. 5.13: Schematische Darstellung des qualitativen Signalvergleichs (Amplitude) bei $\lambda = 532 \text{ nm}$, Anleistungsleistung von 23 mW, Abstandshöhe $h = 200 \mu\text{m}$ und Modulationsfrequenzen bei Antlerit von 1210 Hz und bei Brochantit von 236 Hz (gleiche Eindringtiefe $\mu = 58 \mu\text{m}$)

Bei der zweiten Möglichkeit werden qualitativ die Amplitudenwerte des photothermischen Signals der beiden Patinakomponenten bei gleicher Modulationsfrequenz und verschiedenen Wellenlängen betrachtet. In diesem Ansatz liegen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Diffusivitäten bei konstanter Modulationsfrequenz beispielsweise von 800 Hz die thermischen Eindringtiefen μ für Antlerit bei 72 μm und für Brochantit bei 31 μm . Für den qualitativen Signalvergleich werden die Amplitudenwerte des photothermischen Ablenkungssignals der beiden Komponenten Antlerit und Brochantit bei konstanter Abstandshöhe h des Detektionslaserstrahls über der Probenoberfläche von 200 μm und fester Modulationsfrequenz von 800 Hz bei den Wellenlängen 1064 nm, 10,59 μm und 9,52 μm registriert. Abbildung 5.14 zeigt schematisch unter konstanten Einstellungsparametern für verschiedene Wellenlängen qualitativ die jeweiligen Amplitudenwerte. Betrachtet man zunächst die Signale bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ so fällt auf, daß die Amplitudenwerte von Antlerit und Brochantit fast vergleichbar sind. Das Brochantitsignal ist nur geringfügig größer als das von Antlerit. Das Ablenkungsamplitudenverhältnis von Antlerit zu Brochantit ist bei 1064 nm circa 1 : 1,17. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Absorptionsverhältnis in den FT-NIR PAS Spektren im NIR-Bereich (Abbildung 5.9).

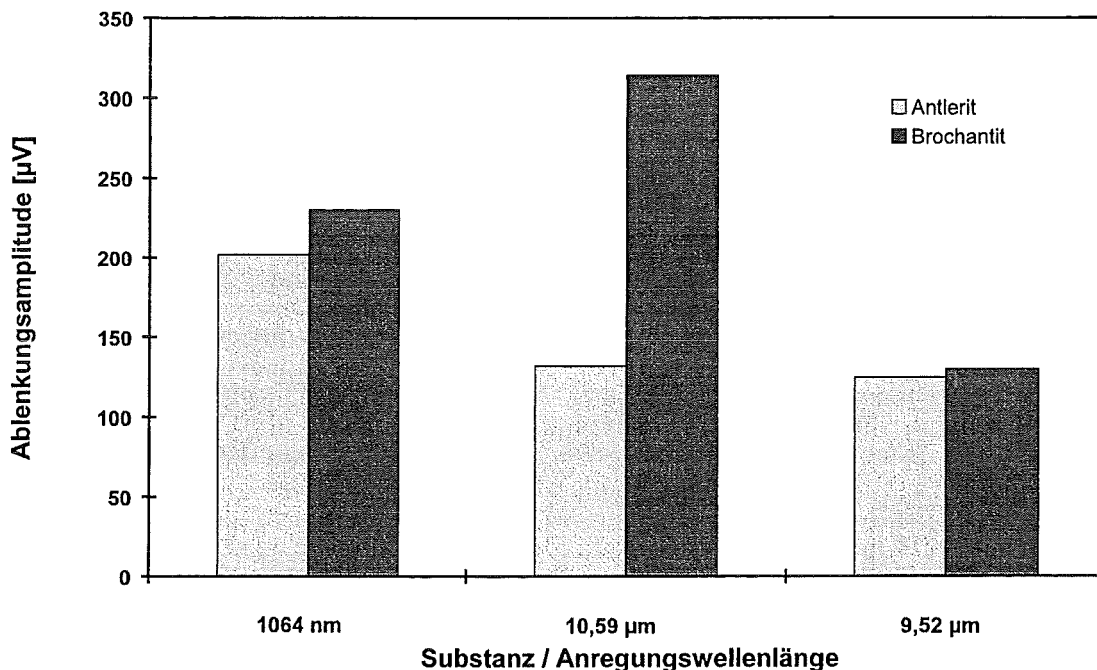


Abb. 5.14: Vergleich der Amplitudensignale bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$, $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$ und einer Modulationsfrequenz von 800 Hz

Ein vergleichbares Verhältnis der Amplituden der PDS-Signale läßt sich auch bei der Wellenlänge $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$ beobachten. Antlerit weist bei $9,52 \mu\text{m}$ nur ein geringfügig niedrigeres Signal auf als Brochantit. Dies stimmt mit dem Absorptionsverhältnis von Antlerit und Brochantit (Abbildung 5.8) überein.

Die schematische Darstellung der an beiden Mineralien gemessenen Amplitudensignale bei der Wellenlänge $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$ zeigt das typische Verhältnis der beiden unterschiedlichen Absorptionsvermögen, welches sich auf Basis der direkten Proportionalität von Ablenkungsamplitudensignal und Absorptionsvermögen aus den beiden Absorptionsspektren im MIR (Abbildung 5.8) abschätzen läßt. Mit diesen Messungen an den Zweikomponentenpellets ist somit der erwartete Zusammenhang zwischen Amplitude und optischem Absorptionsvermögen bzw. optischem Absorptionskoeffizienten bestätigt worden.

5.3 Quantifizierung

Die Charakterisierung der beiden reinen Patinakomponenten durch die thermischen Eigenschaften (Kapitel 5.1) und durch ihr unterschiedliches Absorptionsvermögen (Kapitel 5.2), bietet die Möglichkeit zwischen Brochantit und Antlerit quantitativ differenzieren zu können. Interessant ist dabei die Fragestellung, ob Antlerit/Brochantitmischungen, wie sie am Objekt in der Realität auftreten, quantifiziert werden können. Durch zunehmenden atmosphärischen Schadstoffeintrag (Kapitel 3.3) nimmt der Antleritanteil in einer natürlichen, hauptsächlich aus Brochantit bestehenden Patina zu, so daß Antlerit in diesen „vergesellschafteten“ Mischungen [Pic 96], [Mac 98] als Indikator für die Zerstörung der Schutzschicht - Patina - herangezogen werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung von Antlerit bzw. Brochantit in Gemengen wurden in Anlehnung an natürliche Gegebenheiten künstliche Antlerit/Brochantitmischschichten auf Kupferblech als Modellproben mit der photothermischen Ablenkungsspektroskopie untersucht. In Tabelle 3 sind die Mischungsverhältnisse der ausgewählten Proben aufgelistet.

5.3.1 Quantifizierung durch die thermische Diffusivität

Durch die thermische Diffusivität, einem signifikanten physikalischen Merkmal, lassen sich Materialien in Struktur, Aufbau und Morphologie charakterisieren. Somit kann α zur quantitativen Differenzierung von Patinakomponenten herangezogen werden. Wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt, besitzt Antlerit mit einem Wert von $\alpha_{\text{Antlerit}} = 0,131 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ eine um den Faktor 5 größere thermische Diffusivität als Brochantit mit $\alpha_{\text{Brochantit}} = 0,026 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Beide Mineralisationen unterscheiden sich somit deutlich in ihren thermischen Eigenschaften. In Analogie zu den α -Bestimmungen für die Reinsubstanzen Antlerit und Brochantit wurden zerocrossing Messungen an den künstlichen Antlerit/Brochantitmischschichten (siehe Tabelle 3) unter den optimierten Bedingungen (Anregungsleistung 23 mW, Abstandshöhe des Detektionslaserstrahls über der Probenoberfläche von 200 μm und gleichen Modulationsfrequenzen) durchgeführt. Nach der Ermittlung der zerocrossing Abstände $d(x)$ bei den verschiedenen Modulationsfrequenzen (vgl. Kapitel 5.1) wurden nach Gleichung (9) die thermischen Diffusivitäten für die einzelnen Mischproben berechnet. Tabelle 3 zeigt die Zusammenstellung der ermittelten thermischen Diffusivitäten der verschiedenen Proben und der Reinsubstanzen.

| Probe | Mischungsverhältnis von Antlerit / Brochantit [A % : B %] | Thermische Diffusivität [cm^2/s] |
|--|---|---|
| Antlerit | 100 : 0 | 0,131 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 40* | 82 : 18 | 0,111 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 41* | 71 : 29 | 0,100 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 35* | 66 : 34 | 0,098 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 30* | 56 : 44 | 0,080 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 38* | 17 : 83 | 0,035 |
| Brochantit | 0 : 100 | 0,026 |

*Weitere Erklärungen zu den einzelnen Materialien sind in Anhang C aufgeführt

Tab. 3: Experimentell ermittelte thermische Diffusivitäten der verschiedenen Schichtproben

Betrachtet man die aufgelisteten Diffusivitätswerte in Tabelle 3, so ist zu erkennen, daß mit zunehmendem Antleritgehalt der α -Wert stetig zunimmt bis zum Endwert von 100% Antlerit. Dieser Zusammenhang wurde verwendet, um eine Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung der Patinakomponenten zu erstellen (Abbildung 5.15).

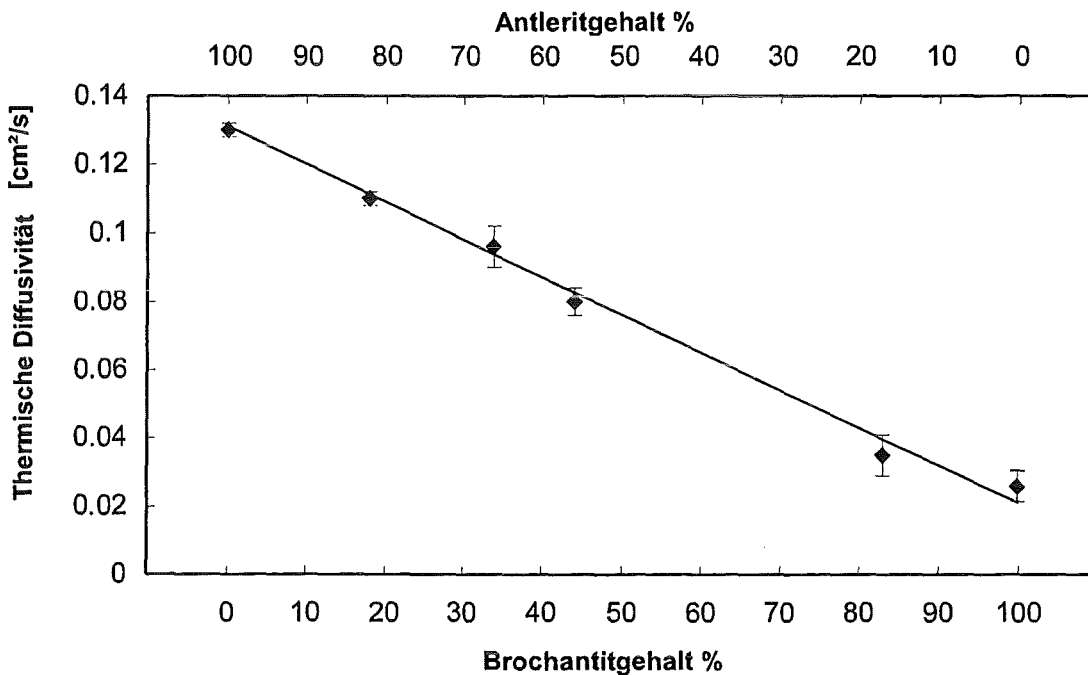


Abb. 5.15: Thermische Diffusivität des Antlerit/Brochantitzweikomponentensystems als Funktion des Brochantitgehalts [%]. Die Gleichung der Kalibriergeraden ist $y = -0,0011x + 0,131$, der Korrelationskoeffizient beträgt 0,990. Die Standardabweichung der Ergebnisse ist in der Graphik eingetragen.

Durch diese lineare Korrelation zwischen thermischer Diffusivität und prozentualem Brochantitgehalt können für Proben die thermischen Diffusivitäten als Funktion eines vorgegebenen Brochantit- bzw. Antleritgehalts bestimmt werden. Für die Antlerit/Brochantitprobe Ansatz 41 mit einem Antlerit/Brochantitmischungsverhältnis A : B = 71% : 29% ermittelt sich aus der Kalibrierung ein theoretischer Diffusivitätswert von $0,0991 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Experimentell ergab sich nach den z_c -Messungen ein α -Wert von $0,100 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist zu erwarten, daß bei jeder unbekanntem Antlerit/Brochantitmischung die Zusammensetzung im Rahmen der Fehlergrenzen nach der Ermittlung des α -Wertes quantitativ vorhergesagt werden kann.

5.3.2 Quantifizierung durch das optische Absorptionsvermögen

Nach der Quantifizierung der Antlerit/Brochantitmischschichtproben aufgrund der thermischen Eigenschaften stellt sich die Frage, ob diese Modellmischanalyten auch anhand ihrer optischen Absorptionscharakteristika bei verschiedenen Wellenlängen quantitativ differenziert werden können. Anhand der in Kapitel 5.2 gezeigten Korrelation zwischen dem photothermischen Amplitudensignal und der Absorption der Patinakomponenten bzw. dem jeweiligen optischen Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge sollte eine quantitative Bestimmung von Antlerit und Brochantit in einem Zweikomponentensystem durch das Absorptionsvermögen möglich sein. Dazu werden an den in Tabelle 3 aufgeführten Antlerit-/Brochantitmischschichtproben mittels photothermischer Ablenkungsspektroskopie bei den ausgewählten Wellenlängen die Amplitudensignale ermittelt. Ein Vergleich der Phasensignale ist zur Charakterisierung von Mischproben anhand ihrer optischen Eigenschaften nicht sinnvoll, da die Phasensignale ausschließlich durch die thermischen Parameter bestimmt sind (Abbildung 5.7 und Tabelle 2).

Für die quantitative Auswertung der Amplitudensignale hat es sich als notwendig erwiesen, daß die Amplitudenwerte der verschiedenen Proben bei gleicher Modulationsfrequenz (800 Hz) und gleicher Abstandshöhe des Detektionslaserstrahls von der Probenoberfläche (200 μm), vor allem am gleichen Meßpunkt im ausgewählten Analysenbereich registriert werden, um eventuelle Beeinflussungen durch Inhomogenitäten in der Mischschicht zu eliminieren. Die Experimente ergaben einheitlich, daß mit zunehmenden Brochantitgehalt das Amplitudensignal anstieg.

Bei den Wellenlängen $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.16) und $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (ohne Abbildung) zeigte sich nur ein geringfügiger Zuwachs des Amplitudenwerts mit ansteigendem Brochantitanteil. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten, da die Amplitudensignale der Reinkomponenten Antlerit und Brochantit bei diesen Wellenlängen nur geringfügig differieren (Abbildung 5.14). Darüber hinaus wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 10,13 \mu\text{m}$ (ohne Abbildung) festgestellt, daß sich analog zu den anderen MIR-Wellenlängen ($\lambda = 10,59 \mu\text{m}$ in Abbildung 5.17 und $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$ in Abbildung 5.16) ein vergleichbarer Verlauf der Kalibriergerade der Amplitudensignale abzeichnet, welcher auf eine Frequenzänderung bzw. eine Absorptionsbandenverschiebung durch minimale Dejustierung des CO_2 -Laserresonatorgitters zurückzuführen ist. Der direkte lineare Zusammenhang zwischen ansteigendem Amplitudensignal

und zunehmendem Brochantitgehalt wurde verwendet, um Kalibriergeraden zur quantitativen Bestimmung der Hauptkomponenten zu erstellen (siehe Abbildung 5.16 bei $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$, Abbildung 5.17 bei $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$ und Abbildung 5.18 bei $\lambda = 532 \text{ nm}$).

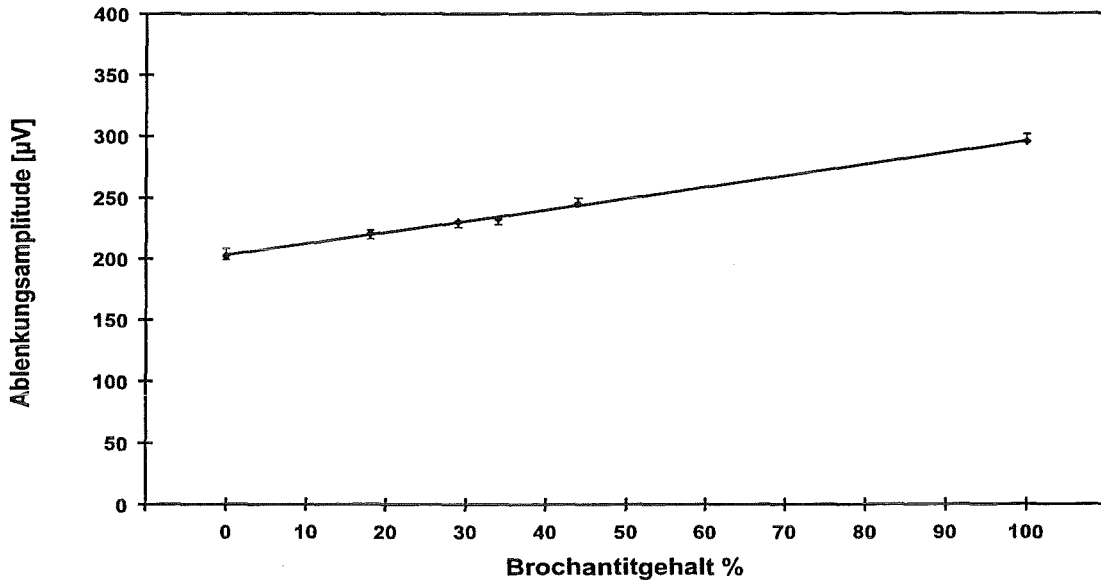


Abb. 5.16: Kalibriergerade der Amplitudensignale von A/B-Mischschichten und Reinsubstanzen bei der Wellenlänge $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,9987. Die Standardabweichung der Ergebnisse ist in der Graphik eingetragen.

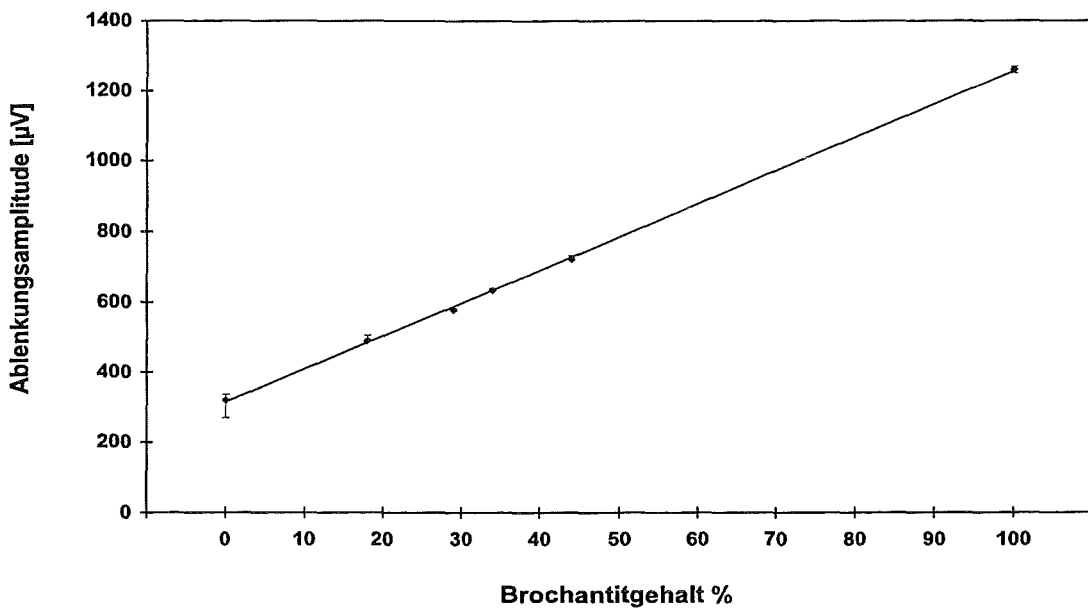


Abb. 5.17: Kalibriergerade der Amplitudensignale von A/B-Mischschichten und Reinsubstanzen bei der Wellenlänge $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,9996. Die Standardabweichung der Ergebnisse ist in der Graphik eingetragen.

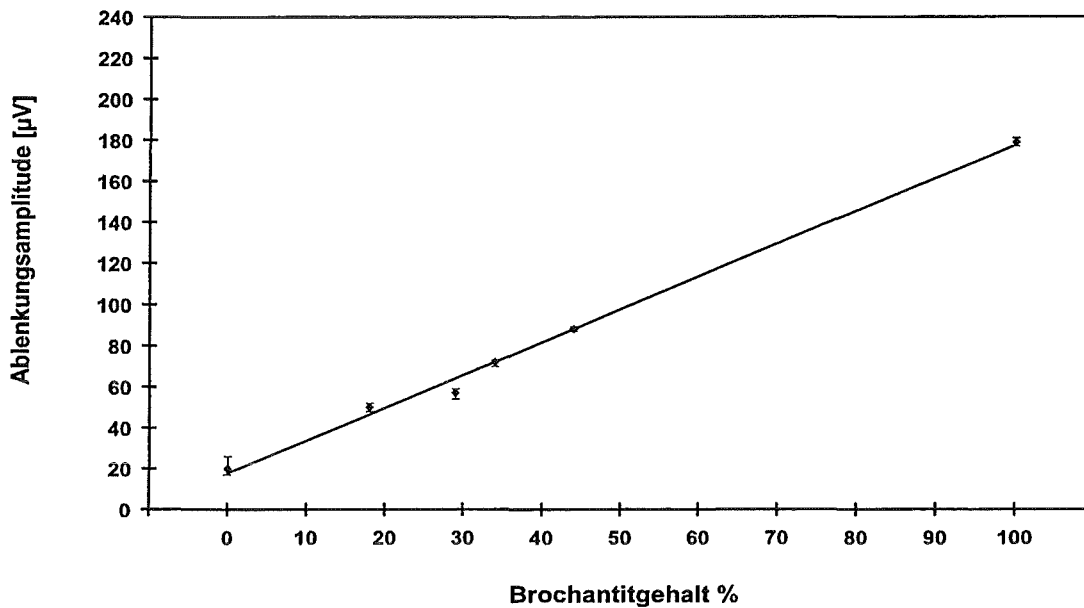


Abb. 5.18: Amplitudensignale von A/B-Mischschichten und Reinsubstanzen bei der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm. Die Geradengleichung der Kalibriergerade ist $y = 1,5977x + 17,752$ und der Korrelationskoeffizient beträgt 0,9953. Die Standardabweichung der Ergebnisse ist in der Graphik eingetragen.

In allen Abbildungen weisen die Kalibriergeraden die lineare Korrelation zwischen Meßwert (Amplitudensignal μV) und Analytgehalt (Brochantitanteil %) mit unterschiedlichen Steigungen auf. Die Steigung ist dabei um so größer, je deutlicher das Absorptionsvermögen von Brochantit über demjenigen von Antlerit liegt (vgl. Abbildung 5.8 bis 5.12). Der Fehler (siehe Anhang B) beträgt maximal 10 % und ist in seinen Schwankungen auf Inhomogenitäten in der Mischschicht zurückzuführen.

5.4 Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung

Bei der Restaurierung von Kupfer- und Bronzeobjekten ist die Kenntnis des Schichtaufbaus und der Schichtdicke für eine selektive Abtragung von Schmutzschichten unter Erhaltung der natürlichen Patina unerlässlich. Ein Vorteil der photothermischen Ablenkungsspektroskopie ist die zerstörungs- und berührungsfreie Tiefenprofilierung von Feststoffen. Damit bietet die PDS die Möglichkeit, die Eindringtiefe d. h. die Analysentiefe stufenlos durch die Variation der

Modulationsfrequenz zu ändern und somit Proben mit unterschiedlicher Tiefenzusammensetzung analysieren zu können. Wie bereits in Kapitel 2.3 (Gleichung (5)) beschrieben, definiert die thermische Eindringtiefe μ die Ausbreitung und den Verlauf der thermischen Wellen in Abhängigkeit von den thermischen Parametern der zu untersuchenden Schicht und der Modulationsfrequenz. Mit zunehmender Modulationsfrequenz wird die Eindringtiefe geringer und das photothermische Signal kleiner. Im idealen Fall einer einige Mikrometer dicken, homogenen, thermisch schlecht leitenden und lichtundurchlässigen Probenschicht zeigt sich bei der doppellogarithmischen Auftragung der photothermischen Ablenkungsamplitude über der Modulationsfrequenz eine Gerade, die die Abhängigkeit des Signals von $f^{-1/2}$ in Übereinstimmung mit der Rosencwaig-Gersho Theorie [RG 75] für thermisch schlecht leitende und lichtundurchlässige (opake) Materialien verdeutlicht.

Es ist zu erwarten, daß bei jeder neuen Schicht einer mehrschichtigen Probe die thermische Welle stoffspezifisch beeinflusst wird und sich somit die Steigung des Signalverlaufs verändert. Um die Schichtdicke und die Änderung der Zusammensetzung in der Tiefe zu bestimmen, werden somit die Amplitude sowie die Phase des Ablenkungssignals als Funktion der ansteigenden Modulationsfrequenz gemessen.

5.4.1 Schichtdickenbestimmung von natürlichen Patinaprobe

Die Tiefenprofilierung der natürlichen Patinaschicht (Außen) des Wiener Hofburgdachs zeigen die Abbildungen 5.19a und 5.19b.

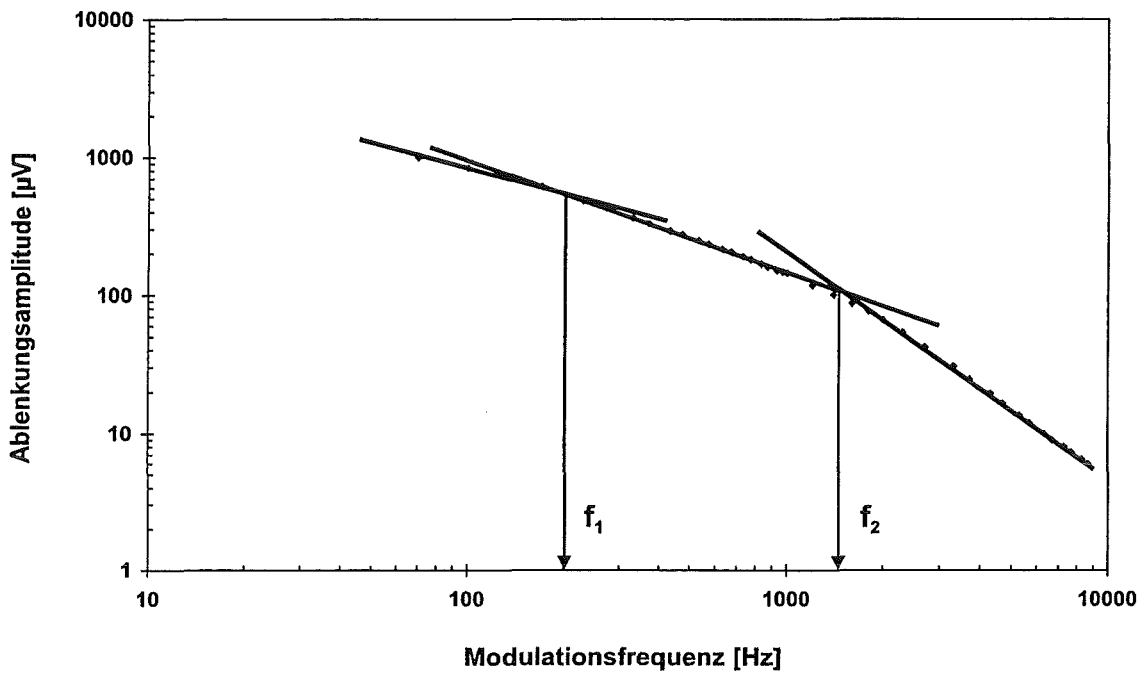


Abb. 5.19a: Tiefenprofil der natürlichen Außenpatina vom Wiener Hofburgdach (Amplitude)

In der oberen doppellogarithmischen Darstellung (Abbildung 5.19a) ist die Ablenkungsamplitude in μV über der ansteigenden Modulationsfrequenz aufgetragen, während in Abbildung 5.19b die Ablenkungsphase als Funktion der Modulationsfrequenz dargestellt ist. In beiden Darstellungen lassen sich drei Frequenzbereiche feststellen, die auf die Dreischichtigkeit der Patinaprobe zurückzuführen ist. Wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, ist die natürliche Patinaprobe vom Wiener Hofburgdach aufgebaut aus einer dünnen Schicht schwarzbrauner Innenpatina, dem dicken Kupfersubstrat in der Mitte und der grünen Außenschichtpatina. Bei niedrigen Modulationsfrequenzen zwischen 50 und 200 Hz ist die thermische Eindringtiefe μ so groß (Gleichung (5)), daß die thermischen Wellen die ganze Probe durchdringen. Im mittleren Modulationsfrequenzbereich zwischen f_1 und f_2 gehen die thermischen Wellen nur bis ins Kupfersubstrat, während bei Modulationsfrequenzen über f_2 die thermischen Wellen nur in die äußere Schicht - der grünen Außenpatina - reichen. Prinzipiell bedeutet dies, daß die bei der Modulationsfrequenz f_1 erreichte Eindringtiefe ungefähr der Dicke von Kupfersubstrat und Patina der Außenseite entspricht. Demgegenüber stellt dann die Modulationsfrequenz f_2 die Begrenzung zwischen Kupfersubstrat und grüner Patina dar.

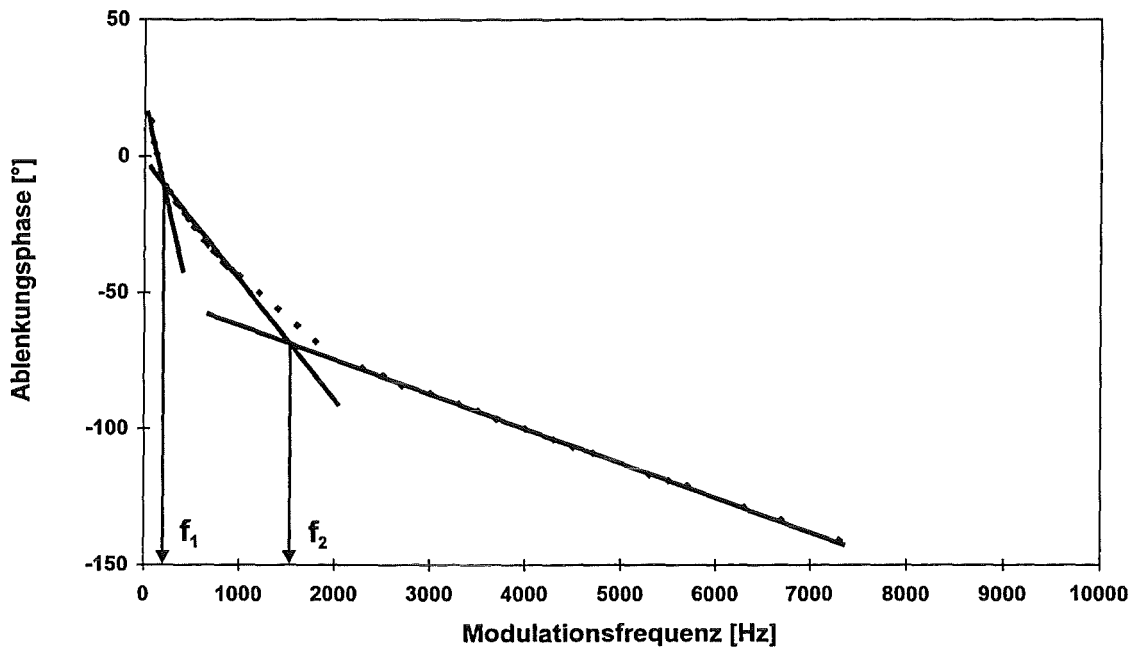


Abb. 5.19b: Tiefenprofil der grünen Außenpatina vom Wiener Hofburgdach (Phase)

Aus der Tiefenprofilierung berechnet sich die Schichtdicke der grünen Patina vom Wiener Hofburgdach gemäß Gleichung (10) über die maximale Eindringtiefe bei der Modulationsfrequenz f_2 und der zuvor in zerocrossing Messungen ermittelten thermischen Diffusivität der grünen Patina. Aus dem für die Modulationsfrequenz gemessenen Wert von $f_2 = 1530$ Hz läßt sich eine Schichtdicke der Außenpatina (Wiener Hofburgdach) von $23,7 \mu\text{m}$ ermitteln.

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, sollte die natürliche Patina vom Stockholmer Rathausdach einen korrespondierenden Schichtaufbau aufweisen. Diese Annahme wird durch das in Abbildung 5.20 gezeigte Tiefenprofil der natürlichen Patinaschicht bestätigt. Die Messung ergab eine Schichtdicke von $25 \mu\text{m}$ und korreliert mit entsprechenden Befunden aus der Literatur [SFKVA 95].

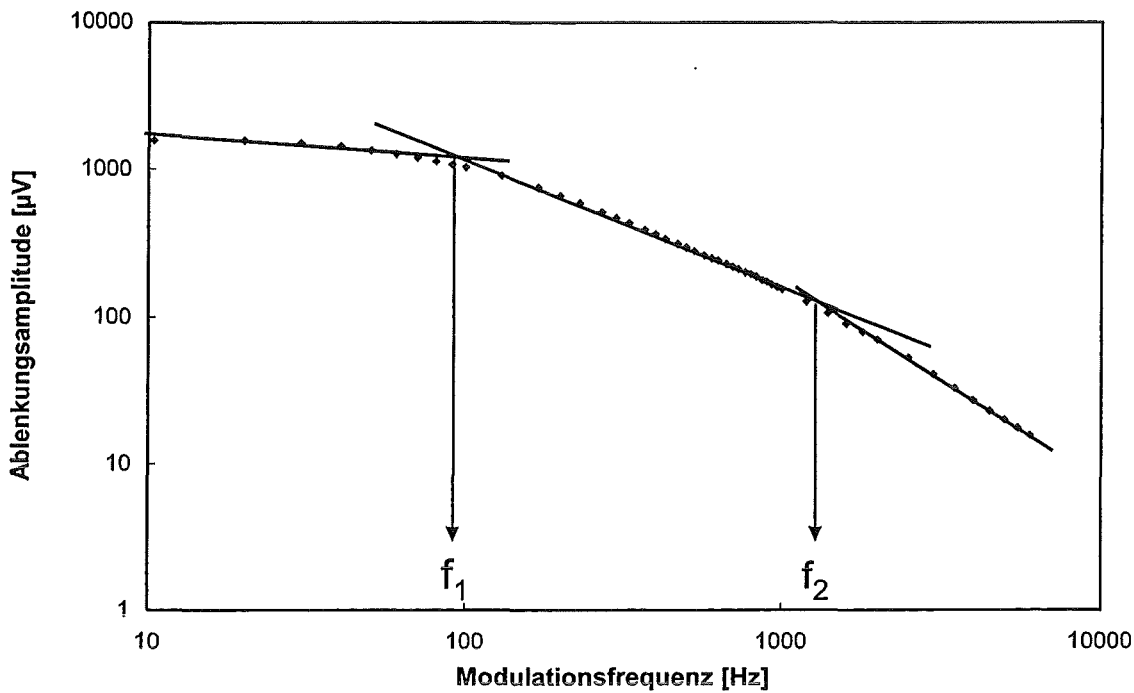


Abb. 5.20: Tiefenprofil der natürlichen Patina vom Stockholmer Rathausdach (Amplitude)

Für eine vollständige Tiefenprofilierung der Patinaprobe und zur Bestimmung der Schichtdicke der dünnen schwärzlichen Patina der Innenseite des Kupferblechs des Wiener Hofburgdachs ist es notwendig, die Patina „invers“, d. h. von der Rückseite, zu vermessen. In Übereinstimmung zu den Abbildungen 5.19a und 5.19b zeigt sich in den aufgenommenen Tiefenprofilen (Amplitudenauftragung - Abbildung 5.21a; sowie Phasenauftragung - Abbildung 5.21b) die Dreischichtigkeit der Probe. Die Modulationsfrequenzen f_1 und f_2 in der Amplitudenauftragung sind identisch mit denen der Phasenauftragung. Bei der höheren Modulationsfrequenz f_2 ist die thermische Eindringtiefe annähernd gleich der Dicke der äußersten Schicht, in diesem Fall der schwarzbraunen Innenpatina. Unter der Annahme, daß diese schwärzliche Innenpatina hauptsächlich aus Cuprit und Ruß besteht (Kapitel 3.3) [Pic 96], [MR 88], läßt sich mit einer thermischen Diffusivität von $\alpha = 0,002 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ eine Schichtdicke von 10 µm ermitteln.

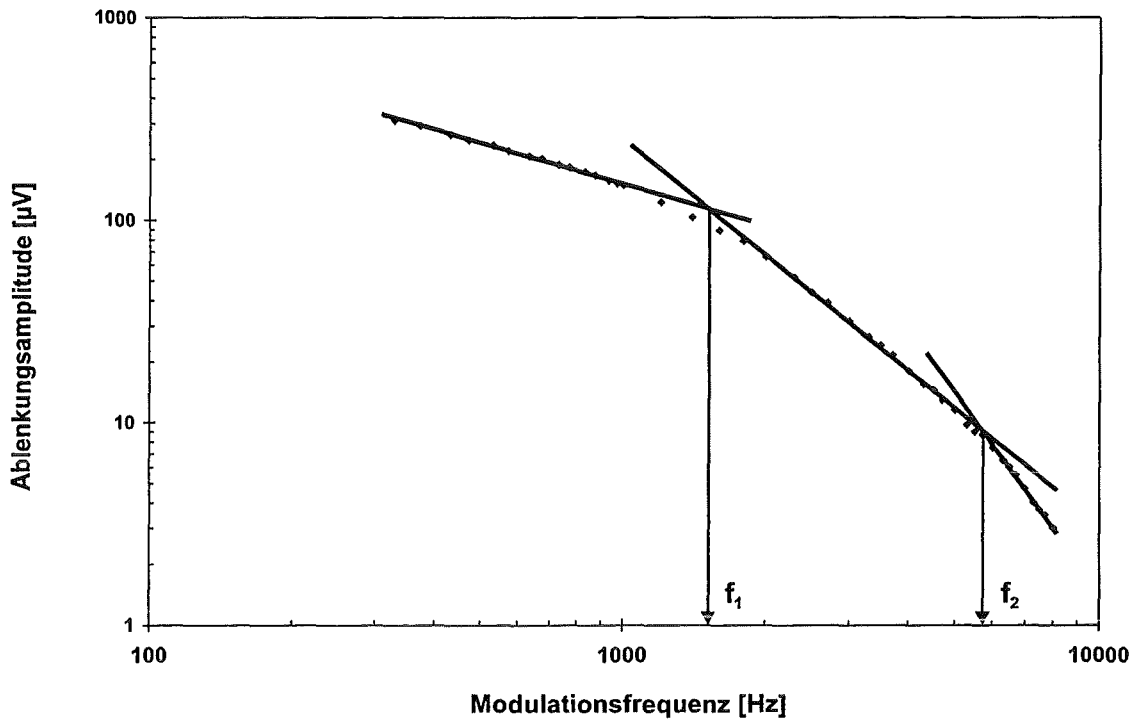


Abb. 5.21a: Tiefenprofil der Innenpatina vom Wiener Hofburgdach (Amplitude)

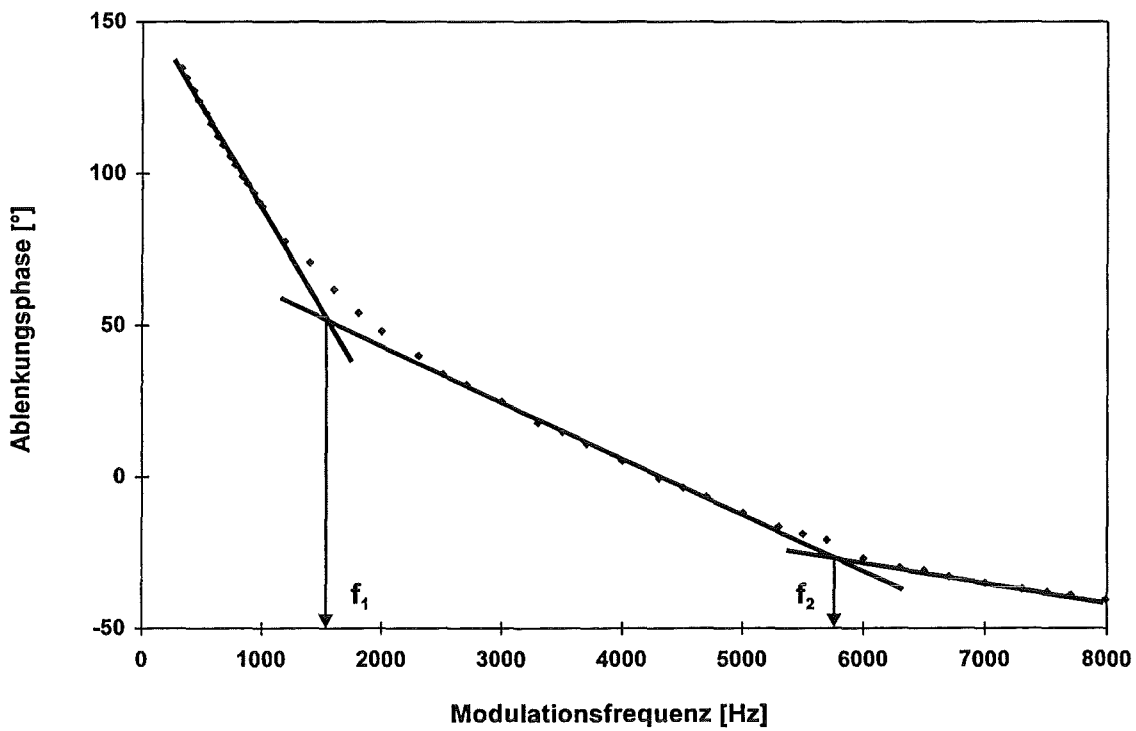


Abb. 5.21b: Tiefenprofil der Innenpatina vom Wiener Hofburgdach (Phase)

5.4.2 Schichtdickenbestimmung von künstlich patinierten Kupferproben

Analog zum Vorgehen bei der natürlichen Patina können die Änderungen in der Zusammensetzung mit der Tiefe auch bei den künstlich patinierten Proben dadurch bestimmt werden, daß durch ab- bzw. ansteigende Modulationsfrequenzen die Eindringtiefe variiert wird. Die Schichtdickenbestimmung an den schon zur Quantifizierung verwendeten künstlichen Patina-proben (Tabelle 3) wurde mit der oben beschriebenen Prozedur durchgeführt. Abbildung 5.22a zeigt am Beispiel einer künstlichen Antleritschicht die Abhängigkeit der Amplitude des photothermischen Ablenkungssignals von der Modulationsfrequenz.

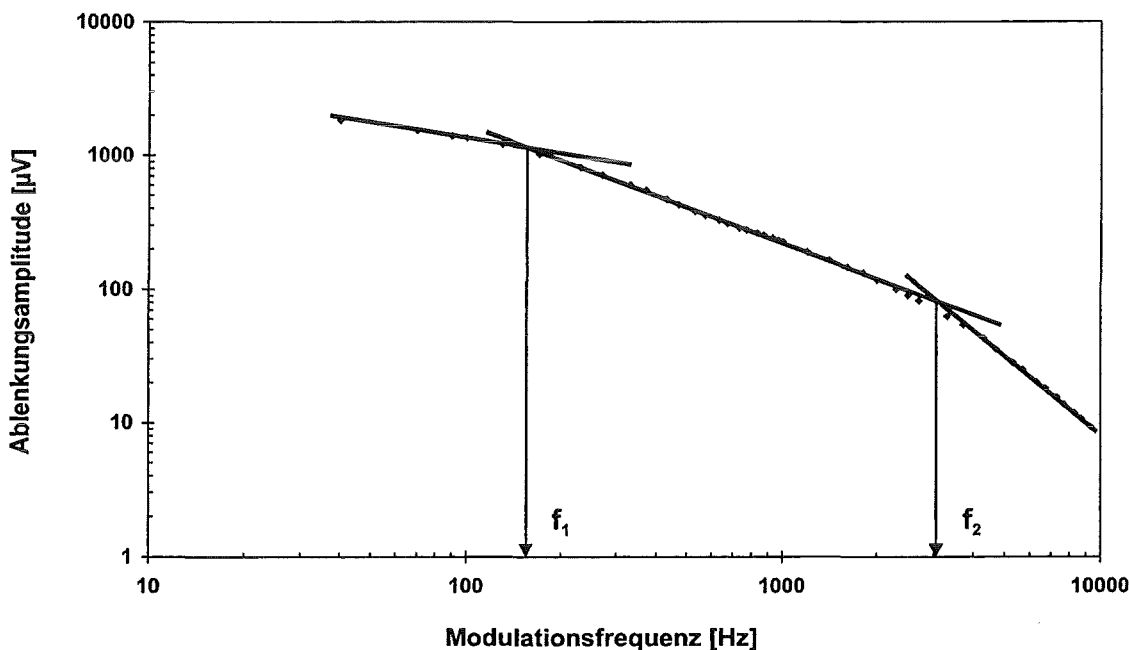


Abb. 5.22a: Tiefenprofil der künstlichen Antleritschichtprobe (Amplitude)

Rein qualitativ ist zu erkennen, daß mit zunehmender Modulationsfrequenz die Eindringtiefe geringer und damit verbunden das photothermische Amplitudensignal kleiner wird. Weiterhin lassen sich im Funktionsverlauf in Abbildung 5.22a wieder zwei markante Modulationsfrequenzen f_1 und f_2 erkennen, die auf einen Probenaufbau aus drei Schichten hinweisen. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da bei den künstlich patinierten Proben idealerweise nur ein zweischichtiger Aufbau bestehend aus Mineralschicht und Substrat (vgl. Abbildung 3.10) zu erwarten ist. Die Darstellung der Ablenkungsphase als Funktion der Modulationsfrequenz (Abb. 5.22b) bestätigt jedoch den Befund eines dreischichtigen Aufbaus der künstlichen Antleritprobe. Diese Beobachtung einer dritten Schicht konnte bei mehreren der künstlich patinierten Proben gemacht werden. Offenbar hat sich bei einzelnen dieser Proben

während der Präparation auch auf der Rückseite eine dünne Patinamineralschicht („Unterschicht“) ausgebildet, was auch optisch zu erkennen war. Die PDS hat diese Schichtung erkannt. Abbildung 5.22b bestätigt den zuvor erläuterten Befund eines dreischichtigen Aufbaus.

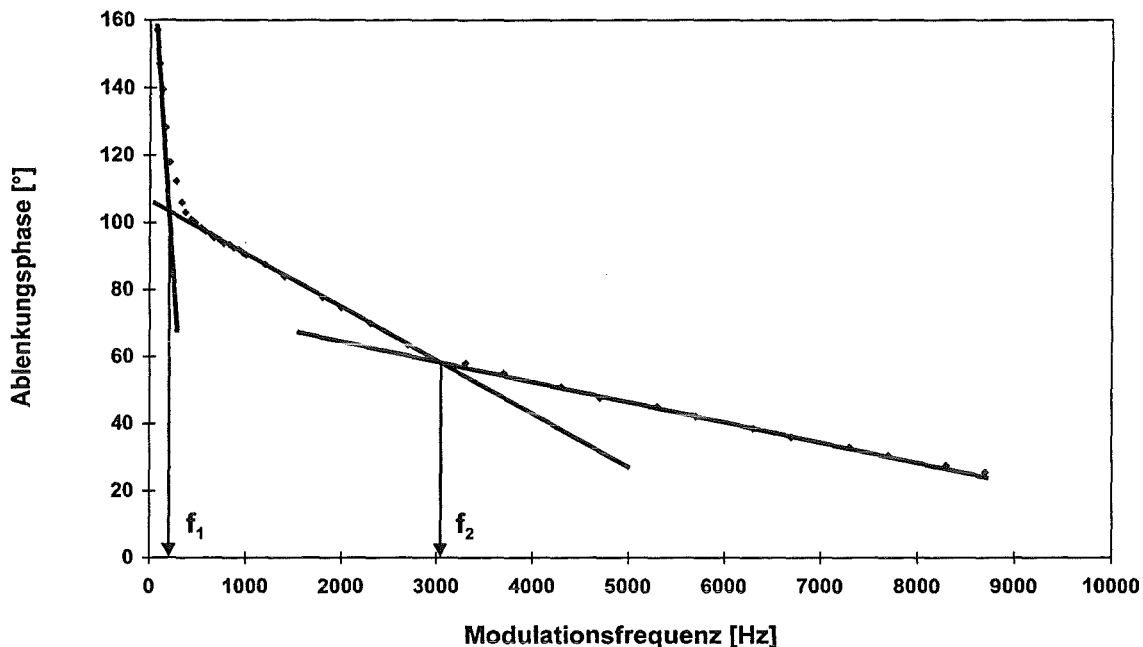


Abb. 5.22b: Tiefenprofil der künstlichen Antleritschicht (Phase)

Bei der Modulationsfrequenz f_2 von 3050 Hz ist die maximale Eindringtiefe gleich der Dicke der künstlichen Antleritschicht. Nach der Gleichung (10) läßt sich mit der thermischen Diffusivität von Antlerit ($0,0131 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) eine Schichtdicke von $37 \mu\text{m}$ berechnen.

Auch die Schichtdicken der Antlerit/Brochantitmischschichten (Tabelle 3) wurden bestimmt. Abbildung 5.24 zeigt beispielhaft das Tiefenprofil (Amplitudenauftragung) der Mischschicht Ansatz 38. Für diese Probe mit einem Mischungsverhältnis Antlerit% : Brochantit% = 17 : 83 und einer zuvor in zerocrossing Messungen (Kapitel 5.3) ermittelten thermischen Diffusivität von $0,035 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ließ sich eine maximale Schichtdicke von $114 \mu\text{m}$ berechnen. Aus Abbildung 5.24 wird auch deutlich, daß die Probe nur aus zwei Schichten (Antlerit/Brochantitmischschicht und Kupfersubstrat) besteht.

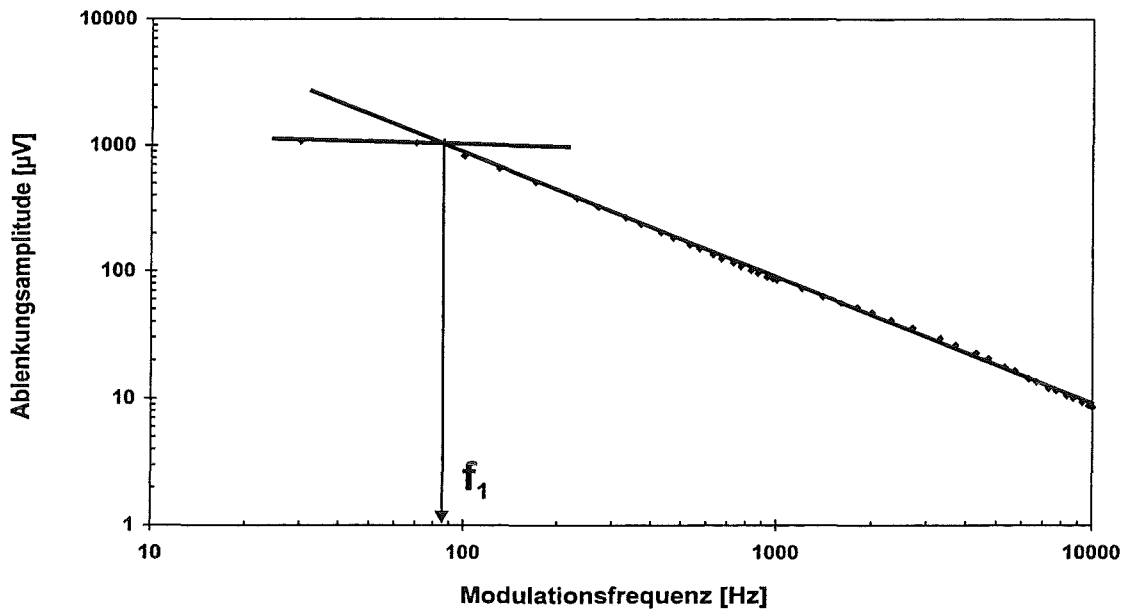


Abb. 5.23: Tiefenprofil einer künstlichen Antlerit/Brochantitmischschicht (Amplitude)

Die mit der PDS experimentell ermittelten Schichtdicken der verschiedenen Proben sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

| Proben | Schichtdicke [μm] | Thermische Diffusivität [cm^2/s] |
|---|--------------------------------|--|
| Patina Stockholm (Außen) | 23 - 25 | 0,026 |
| Patina Stockholm (Innen) | 10 | 0,64 |
| Patina Wien (Außen) | 22 - 24 | 0,027 |
| Patina Wien (Innen) | 10 | 0,68 |
| Natürliche Patinaprobe X - Fleck F_6 | 44 - 46 | 0,0965 |
| Künstliche Antleritschicht | 35 - 37 | 0,131 |
| Künstliche Brochantitschicht | 30 - 33 | 0,026 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 41 | 38 - 40 | 0,100 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 40 | 97 - 102 | 0,111 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 38 | 111 - 114 | 0,035 |
| Künstliche Antlerit/Brochantit- mischschicht Ansatz 30 | 84 - 88 | 0,080 |

Tab. 4: Tabellarische Zusammenstellung der ermittelten Schichtdicken

Die im Vergleich zu den künstlichen Proben geringere Schichtdicke der natürlichen Patina ist zurückzuführen auf die atmosphärische Erosion (Wind, Regen und Staubpartikel) der bewitterten Kupferbleche. Die natürliche Patina wird dadurch über die Jahre verdichtet und „geschliffen“ [Liv 91], [Gra 87]. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß bedingt durch die Patinierung die künstlichen Mischschichten zum Rand des Kupferprobenblechs geringfügig dünner werden und die Schichtdicke beispielsweise der Antlerit-/Brochantitmischschicht Ansatz 38 von 114 μm auf 111 μm abnimmt.

5.4.3 Vergleichende Tiefenprofilierung mit dem photothermischen Sensor

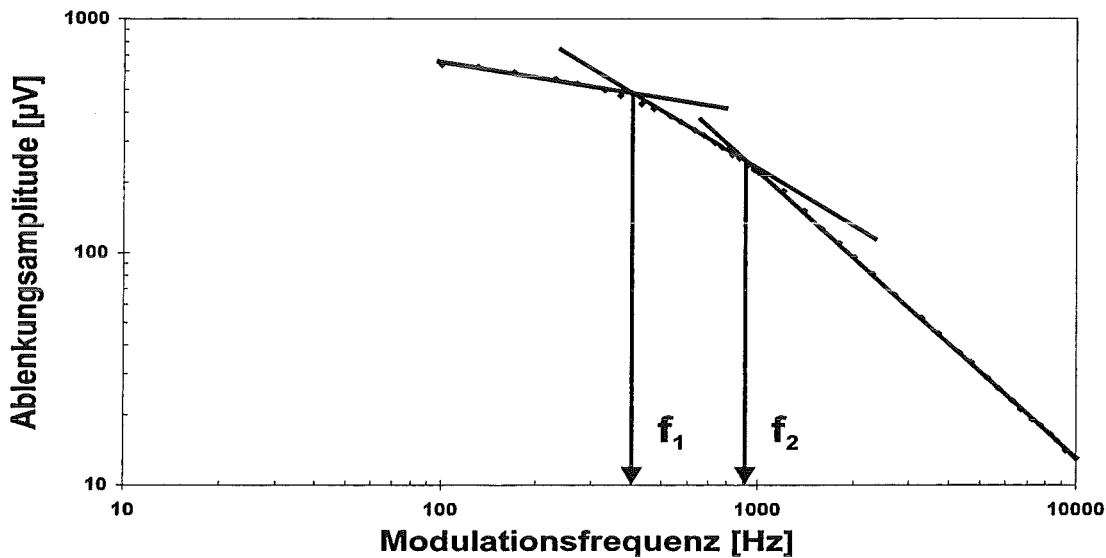
Ein Teilziel der Arbeit ist der Vergleich der Anwendbarkeit des miniaturisierten photothermischen Sensors mit dem herkömmlichen Laboraufbau (Monoblock). Mit einem Sensorsystem für „infield screening“ Tests ist es möglich, neben der Oberfläche der Kunstobjekte auch tieferliegende Schichten vor Ort zu analysieren, um durch die Kenntnis des Verlaufs der Grenzfläche zwischen Metall und Korrosionsschicht (Patina) den Korrosionsgrad und auch die Schädigung bzw. Zerstörung der Patina zu beurteilen.

Für die Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung mit dem photothermischen Sensor sind die Anforderung an optimale Justierung, Einkopplung der verwendeten Lichtleiter und an die Auswerteeinheit aufgrund der geringen Lichtintensität des umgelenkten Detektionslaserstrahls sehr hoch. Je höher die Modulationsfrequenz, je geringer die Absorptionsfähigkeit der Probe und je unzureichender die streifende Strahlführung des Detektionslaserstrahls über der Probe ist, desto geringer wird das vom Sensor transmittierte Ablenkungssignal (Licht), so daß bald die Grenzen der Registrierung und der Verstärkung des Ablenkungssignals erreicht sind. Dies hatte zur Folge, daß für die Tiefenprofilierung mit dem Sensor nur Modulationsfrequenzen unterhalb 6000 Hz, d. h. von 30 bis 5600 Hz zur Verfügung standen.

Um einen Eindruck von der Anwendbarkeit des photothermischen Sensors zu vermitteln, werden in Abbildung 5.24 Amplituden-Tiefenprofile einer künstlichen Brochantitschichtprobe verglichen, die mit dem Laboraufbau (Monoblock) beziehungsweise mit dem photothermischen Sensor gemessen wurden. Betrachtet man die beiden Graphenverläufe, so zeigt sich in beiden Darstellungen die Abnahme des photothermischen Amplitudensignals mit zunehmender Modulationsfrequenz. Die zwei Grenzmodulationsfrequenzen f_1 und f_2 lassen wieder auf einen Probenaufbau aus drei Schichten schließen, der aus einer Unterschicht, dem

Kupfersubstrat und der künstlichen Brochantitschicht besteht. Bei der Modulationsfrequenz f_2 ist die entsprechende maximale Eindringtiefe als Grenze zwischen Kupfersubstrat und künstlicher Brochantitschicht zu sehen. Die Schichtdicke ergibt sich aus der thermischen Eindringtiefe μ bei der in beiden Tiefenprofilen übereinstimmenden Modulationsfrequenz f_2 von 905 Hz und der thermischen Diffusivität der Brochantitschicht zu 30 μm .

Monoblock



Sensor

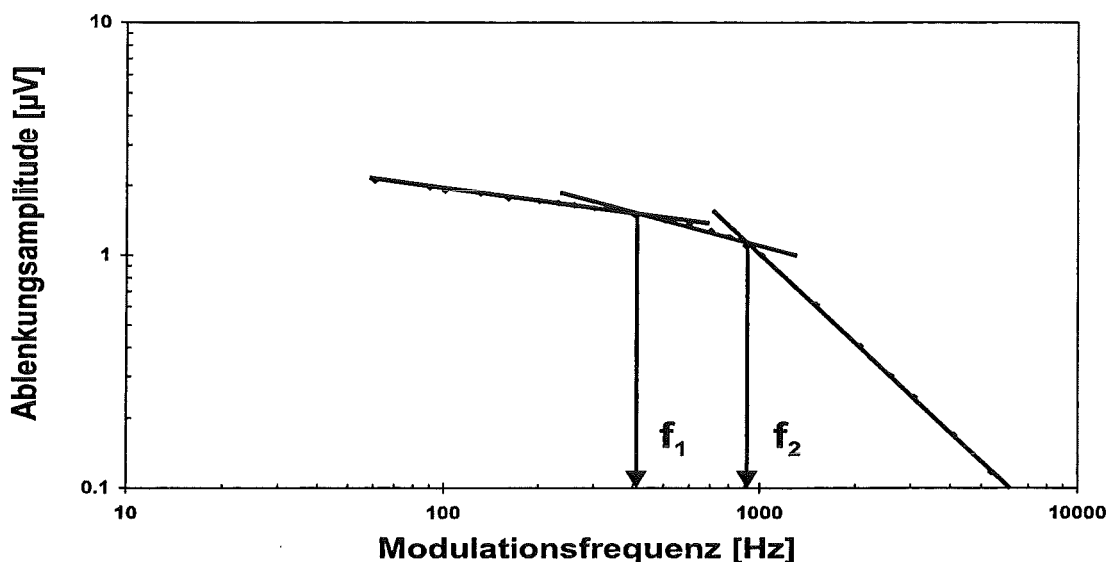
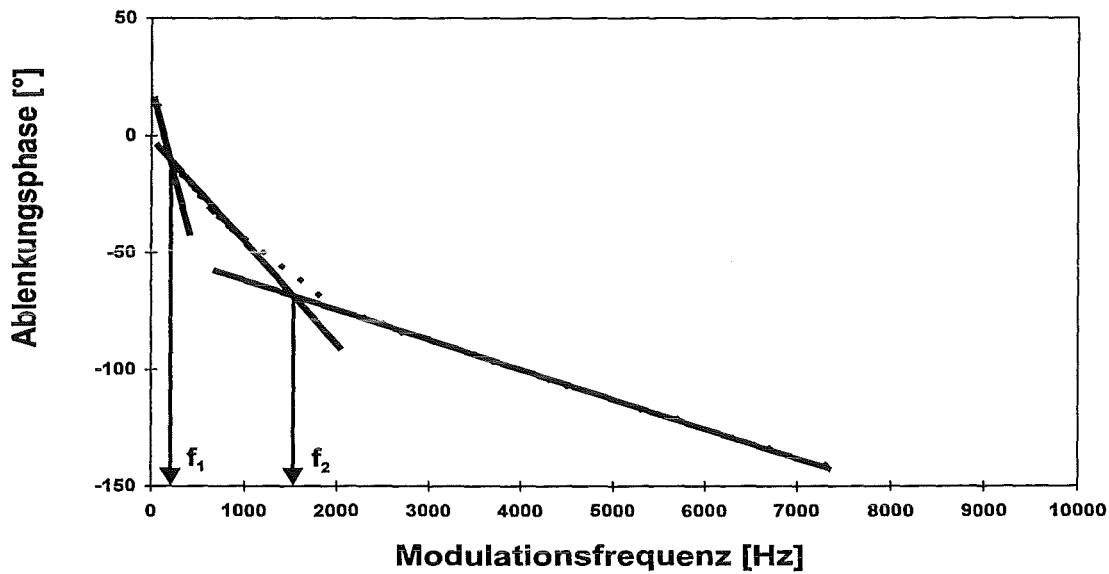


Abb. 5.24: Vergleich der Tiefenprofile (Amplitude) einer künstlichen Brochantitschicht aufgenommen mit dem konventionellen Laboraufbau (Monoblock) in der oberen Graphik und mit dem miniaturisierten photothermischen Sensor (unten)

In einem weiteren Vergleich verdeutlichen die Tiefenprofile der grünen Patina vom Wiener Hofburgdach, aufgenommen zum einen mit dem Monoblock und zum anderen mit dem photothermischen Sensor, die Anwendbarkeit des Sensors zur Schichtdickenbestimmung (Abbildung 5.25).

Monoblock



Sensor

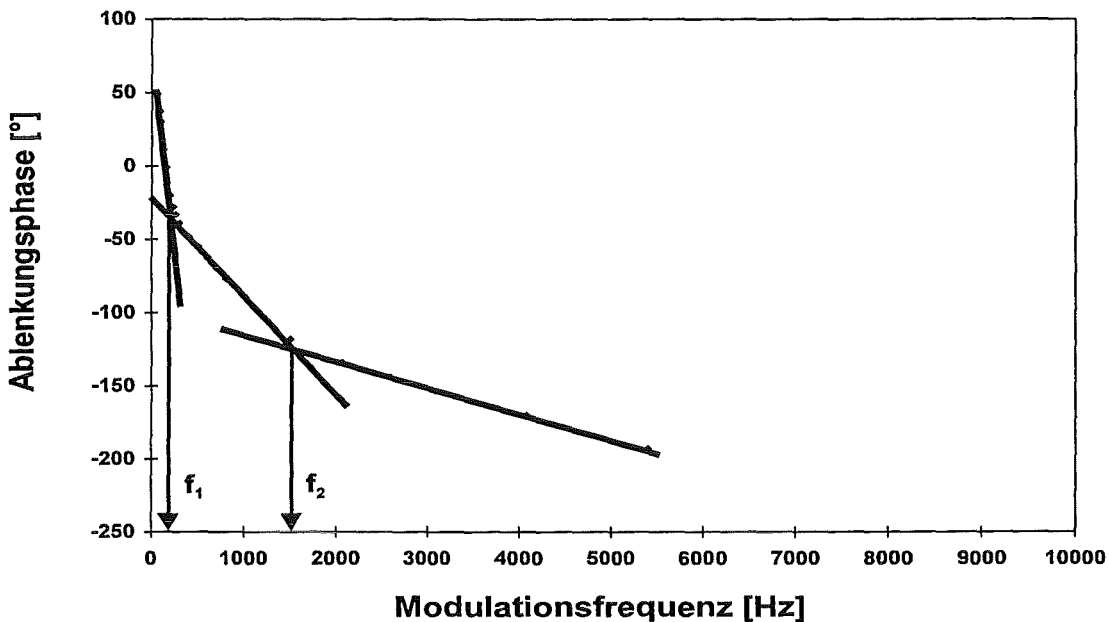


Abb. 5.25: Vergleich der Tiefenprofile (Phase) der Patina (Außen) vom Wiener Hofburgdach

In beiden Darstellungen ist die Ablenkungsphase über der ansteigenden Modulationsfrequenz aufgetragen. Der vergleichbare Kurvenverlauf mit den zwei „Knickpunkten“, bestimmt durch

die Änderung der thermischen Welle an den Schichtgrenzen der dreischichtigen Probe, zeigt sich in beiden Fällen. Bei der Modulationsfrequenz f_2 ergibt sich eine Schichtdicke von 24 μm .

Um das Potential des miniaturisierten photothermischen Sensors zu demonstrieren, werden in Tabelle 5 die experimentell mit dem Sensor ermittelten Schichtdicken mit den im Monoblock bestimmten Werten verglichen.

| Proben | Sensor Schichtdicke [μm] | Monoblock Schichtdicke [μm] |
|---|--|---|
| Patina (Außen) vom Wiener Hofburgdach | 22 - 24 | 21 - 24 |
| Künstliche Antleritschicht | 35 - 37 | 35 - 37 |
| Künstliche Brochantitschicht | 30 - 32 | 30 - 33 |
| Künstliche Antlerit/Brochantitmischschicht Ansatz 41 | 38 - 40 | 39 - 40 |

Tab. 5: Vergleichende Zusammenstellung der Schichtdicken von verschiedenen Proben ermittelt mit dem Sensor und mit dem Monoblock

In allen Fällen zeigt sich eine gute Übereinstimmung, die die Anwendbarkeit und Funktionalität des miniaturisierten photothermischen Sensors zur zerstörungs- und berührungsfreien Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung bei möglichen vor-Ort-Analysen bestätigt.

5.4.4 Referenzmessungen zur Schichtdickenbestimmung

Die Referenzierung der mittels PDS ermittelten Schichtdicken wurde mit Hilfe der in der Mineralogie häufig verwendeten mikroskopischen Schichtdickenbestimmung von metallographischen Schliffen durchgeführt [MMZ 88]. Dazu sind die Kunstharzanschliffe (Kapitel 3.4) unter dem Lichtmikroskop vermessen worden. In der mikroskopischen Überprüfung der verschiedenen Querschnitte zeigte sich bei manchen Proben ein ausgeprägtes Oberflächenrelief, das sich in den Schwankungen und Streuungen der Schichtdicken in den vermessenen Schliffen verdeutlicht. Der damit verbundene Unsicherheitsfaktor wurde durch zwei

Meßreihen mit Mittelung über 25 Meßpunkte minimiert. Diese Unregelmäßigkeiten in den Schichtdicken der Anschliffe bestätigten die Variation in den PDS-Tiefenprofilen. Der Vergleich der durch die beiden Meßverfahren (PDS-Tiefenprofile und Lichtmikroskop) ermittelten Schichtdicken der verschiedenen Proben ist in Tabelle 6 dargestellt. In dieser tabellarischen Zusammenstellung zeigt sich eine gute Übereinstimmung der mittels PDS ermittelten Schichtdicken mit denen der metallographischen Anschliffe.

| Proben | PDS Schichtdicke [μm] | Schliffe Schichtdicke [μm] |
|---|---------------------------------------|--|
| Patina (Außen) vom Stockholmer Rathausdach | 23 - 25 | 26 - 27 |
| Patina (Innen) vom Stockholmer Rathausdach | 10 | 10 - 13 |
| Patina (Außen) vom Wiener Hofburgdach | 22 - 24 | 24 - 26 |
| Patina (Innen) vom Wiener Hofburgdach | 10 | 6 - 10 |
| Natürliche Patinaprobe X | 44 - 46 | 45 - 47 |
| Künstliche Antleritschicht | 35 - 37 | 36 - 37 |
| Künstliche Brochantitschicht | 30 - 33 | 30 - 34 |
| Künstliche Antlerit/Brochantitmischschicht Ansatz 41 | 38 - 40 | 39 - 41 |
| Künstliche Antlerit/Brochantitmischschicht Ansatz 40 | 97 - 102 | 96 - 102 |
| Künstliche Antlerit/Brochantitmischschicht Ansatz 38 | 111 - 114 | 110 - 114 |
| Künstliche Antlerit/Brochantitmischschicht Ansatz 30 | 84 - 88 | 81 - 84 |

Tab. 6: Vergleichende Zusammenstellung der Schichtdicken der verschiedenen Proben

Durch die umfangreichen Messungen (Tiefenprofilierungen) mit unterschiedlichen künstlich und natürlich patinierten Proben konnte gezeigt werden, daß die PDS für die berührungs- und zerstörungsfreie Schichtdickenbestimmung gut geeignet ist.

5.5 Photothermische Bildanalyse

Photothermische Verfahren werden heute bei vielen Anwendungen - von der Ermittlung thermischer Parameter, Charakterisierung von chemischen und biologischen Materialien bis hin zu zerstörungs- und berührungsfreien Bildanalysen - eingesetzt. Besonders der Bereich der zerstörungsfreien Bildauswertung zeichnet sich durch die besondere Möglichkeit aus, zwischen Oberflächenmerkmalen und verborgenen Strukturen in oberflächennahen Schichten unterscheiden zu können. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, werden die sich ausbreitenden thermischen Wellen bzw. der laterale Wärmefluß von thermischen Inhomogenitäten in der Probe und in der Oberfläche beeinflusst, so daß Einschlüsse, Fremdpartikel, Risse oder Grenzflächen zwischen Materialien mit verschiedenen thermischen Parametern detektiert werden können. Somit zeigt das photothermische Bild, welches man beim punktförmigen Scannen eines ausgewählten Probenbereichs erhält, eine dreidimensionale „Karte“ mit der örtlichen Temperaturverteilung in diesem Probenbereich (engl. thermal mapping) [MM 92], [Bus 84]. Vorteilhaft ist bei der photothermischen Bildanalyse die Trennung in Amplituden- und Phasenbilder, welche es ermöglichen, die erhaltenen Informationen über die Oberfläche und über die thermischen Inhomogenitäten in tieferliegenden Schichten zu differenzieren. Die Phase des Ablenkungssignals wird, wie schon bei den qualitativen und quantitativen Betrachtungen des Ablenkungssignals (Kapitel 5.2 und 5.3) dargelegt, nur durch die thermischen Eigenschaften eines Feststoffs bestimmt.

Demgegenüber wird die Amplitude neben den thermischen Eigenschaften einer Probe beeinflusst durch die Oberflächenmorphologie (Rauigkeit und Porosität) und besonders durch die optische Absorptionsfähigkeit der Oberfläche bzw. durch unterschiedliche Absorptionskoeffizienten verschiedener Materialien in dem ausgewählten abgescannten Probenbereich [Bus 79], [Ros 94].

Die photothermischen Bilder wurden bei verschiedenen Wellenlängen (10,59 μm , 9,52 μm , 1064 nm und 532 nm) bedingt durch die feste, vorgegebene Pulswiederholungsrate des CO_2 -Lasers immer bei einer Modulationsfrequenz von 800 Hz aufgenommen. Die mit dieser Modulationsfrequenz ermittelten thermischen Diffusionslängen μ liegen für Antlerit bei 72 μm und für Brochantit bei 31 μm . Der Strahldurchmesser des Anregungslasers wurde durch das Linsensystem auf circa 80 μm fokussiert. Für die Darstellung der photothermischen Bildaufnahmen ist immer eine von der Software vorgegebene zweidimensionale Bilddarstellung mit 15 Farbstufen gewählt worden. Die Farbskala definiert den ganzen

Wertebereich der PDS-Signale vom untersten Signalwert (meist Null) bis zum obersten Signalgrenzwert. Die Farben reichen von ockerbraun bis weiß (über rot, gelb, grün, blau und pink). Dabei hat der niedrigste Signalbereich die Farbstufe ockerbraun und der höchste Signalbereich die Farbe weiß.

5.5.1 Photothermische Bildanalyse von Zweikomponentensystemen

Für die Interpretation photothermischer Bilder und um die qualitative und quantitative Zuordnung von Patinamineralien in einem Ausschnittsbereich auf einer realen Probe zu erreichen, wurden zunächst idealisierte Zweikomponentenpellets aus künstlichen Patinapulvern untersucht (Abbildung 5.26). Die Proben wurden dabei in einem bestimmten Bereich (vgl. gestrichelter Bereich in Abbildung 5.26) mittels der X/Y-Verschiebeeinheit abgescannt.

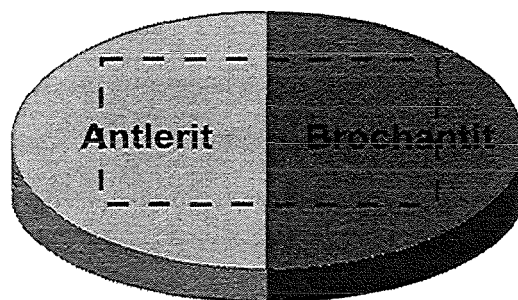


Abb. 5.26: Schema eines idealisierten Antlerit/Brochantitpulverpellets mit exakter Phasengrenze

Die photothermischen Bilder erlauben es, Amplituden- und Phasensignale separat voneinander zu betrachten. Bei der Phasendarstellung werden nur die thermischen Eigenschaften der Komponenten im ausgewählten Bereich aufgezeigt. Generell gilt, daß das Phasensignal umgekehrt proportional ist zur thermischen Diffusivität α . Da die thermische Diffusivität als eine wellenlängenunabhängige, materialbezogene physikalische Größe von Brochantit immer kleiner ist als die von Antlerit (Tabelle 2) muß aufgrund der Korrelation $\text{Phase} \sim 1/\alpha$ stets das Phasensignal von der Brochantitseite größer sein als das von der Antleritpellethälfte. Abbildung 5.27 verdeutlicht exemplarisch bei der Wellenlänge $10,13 \mu\text{m}$ diesen Zusammenhang.

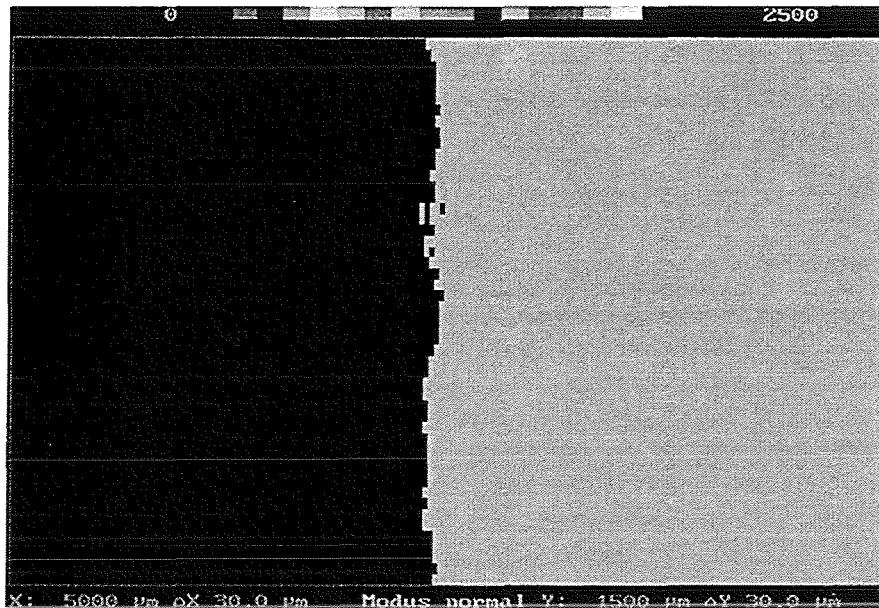


Abb. 5.27: Photothermisches Bild (Phase) eines Antlerit/Brochantitpellets bei $\lambda = 10,13 \mu\text{m}$, $f = 800 \text{ Hz}$, $h = 200 \mu\text{m}$, (Antlerit : links ; Brochantit : rechts)

Die rechte hellere Seite (pink) des photothermischen Bildes zeigt das höhere Phasensignal des Brochantits. Ähnliche Farbverhältnisse zwischen der Antleritseite (geringeres Phasensignal) und der rechten Brochantitseite (hohes Phasensignal) finden sich aufgrund des Zusammenhangs zwischen der wellenlängenunabhängigen Phase und den thermischen Eigenschaften eines Materials auch bei den Wellenlängen $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$, $9,52 \mu\text{m}$, 1064 nm und 532 nm wieder.

Demgegenüber wird die Amplitude beeinflusst durch die Absorptionscharakteristika der beiden Patinakomponenten bei der jeweiligen Wellenlänge. Das unterschiedliche Absorptionsverhalten von Antlerit und Brochantit als Funktion der Wellenlänge ist aus den Absorptionsspektren im MIR-, NIR- und VIS-Bereich (MIR - Abbildung 5.8; NIR - Abbildung 5.9; VIS - Abbildung 5.12) abzuleiten. Exemplarisch sind nachfolgend einige photothermische Amplitudenbilder eines Antlerit/Brochantitzweikomponentenpellets mit einer exakten Phasengrenze bei verschiedenen Wellenlängen dargestellt. Abbildung 5.28 zeigt das Amplitudenbild des Antlerit/Brochantitpellets bei der Wellenlänge $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$.

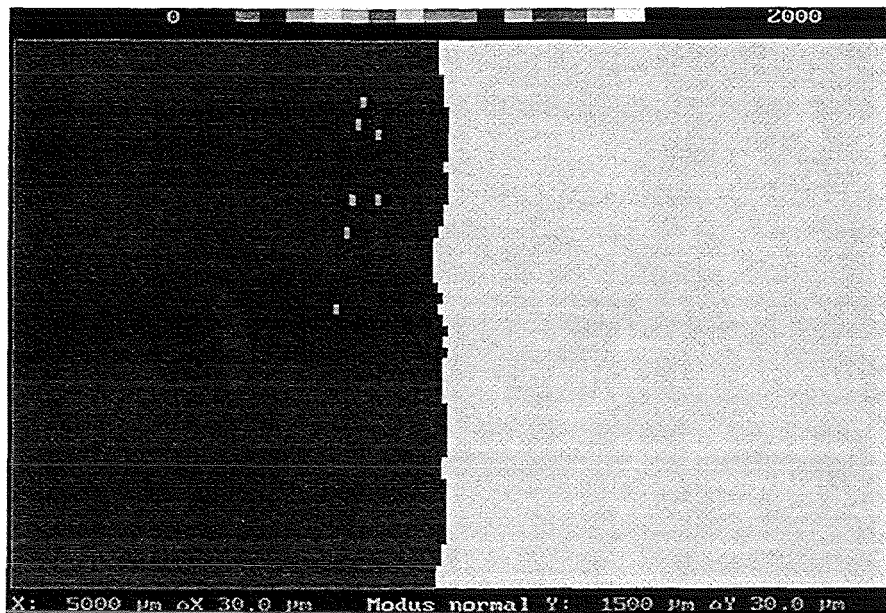


Abb. 5.28: Photothermisches Bild (Amplitude) eines Antlerit/Brochantitpellets bei $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$, $f = 800 \text{ Hz}$, $h = 200 \mu\text{m}$; (Antlerit : links ; Brochantit : rechts)

Auf der rechten, helleren Seite - der Brochantithälfte - ist anhand der Farbskala das höhere Amplitudensignal von Brochantit zu erkennen. Entsprechend dem Absorptionsverhalten der beiden Komponenten im MIR-Fingerprintbereich (Abbildung 5.8) sollte aufgrund der Proportionalität zwischen Amplitudensignal und optischen Eigenschaften (Absorptionskoeffizienten), das Amplitudensignal der Brochantitpellethälfte höher ausfallen als das Amplitudensignal der Antlerithälfte. Bei der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ liegt, wie schon aus dem Absorptionsspektrum im VIS-Bereich (Abbildung 5.12) ersichtlich ist, ein zur Wellenlänge $\lambda = 10,59 \mu\text{m}$ identisches Absorptionsverhalten von Brochantit und Antlerit vor. Die Brochantitseite weist folglich im photothermischen Bild ein größeres Amplitudensignal auf als die Antlerithälfte (siehe Abbildung 5.30).

Hingegen sollte bei der Wellenlänge $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$ im photothermischen Amplitudenbild kein Unterschied zwischen den beiden Hälften des Zweikomponentenpellets zu erkennen sein, da beide Patinamineralien bei der Wellenlänge $9,52 \mu\text{m}$ das eingestrahelte Laserlicht gleich stark absorbieren (Abbildung 5.8). Ein solches Verhältnis ist auch im Experiment beobachtet worden (Abbildung 5.29).



Abb. 5.29: Photothermisches Bild (Amplitude) eines Antlerit/Brochantitpellets bei $\lambda = 9,52 \mu\text{m}$, $f = 800 \text{ Hz}$, $h = 200 \mu\text{m}$; (Antlerit : links ; Brochantit : rechts)

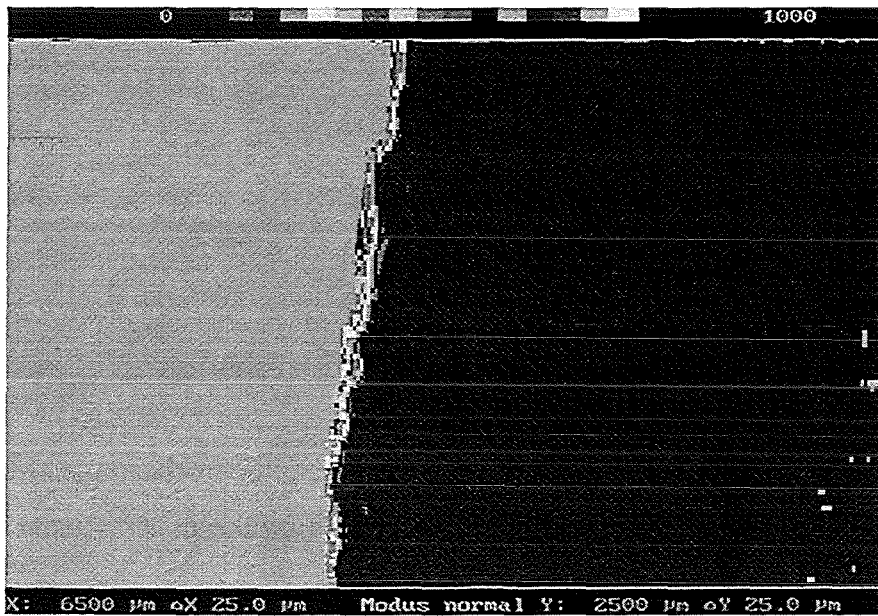
Im NIR-Bereich, bei der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$, zeigte sich, daß Antlerit und Brochantit im photothermischen Amplitudenbild (ohne Abbildung) wie erwartet nicht unterschieden werden können, da die Absorptionsbande von Brochantit bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ nur geringfügig oberhalb der Absorptionsbande von Antlerit liegt (Abbildung 5.9).

5.5.2 Vergleichende Bildanalyse mit dem photothermischen Sensor

Zur Beurteilung der Funktionalität des miniaturisierten photothermischen Sensors für mögliche zerstörungsfreie vor-Ort-Analysen ist der Einsatz des Sensors bei photothermischen Bildanalysen untersucht worden. Im Vergleich der mit dem herkömmlichen Laboraufbau (Monoblock) und mit dem Sensor aufgenommenen Bilder soll in dieser Arbeit die Anwendbarkeit des Sensors demonstriert werden. Abbildung 5.30 zeigt beispielhaft eine solche vergleichende Bildanalyse eines Brochantit/Antleritpulverpellets. Beide Aufnahmen des ausgewählten Bereichs sind bei einer Modulationsfrequenz von 1200 Hz mit dem Nd YAG 532 nm bei einer eingestrahelten Anregungsleistung von 23 mW aufgenommen worden. Die linke Seite des Brochantit/Antleritpellets weist in beiden photothermischen Bildern, wie bei

der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm erwartet (Abbildung 5.12), ein höheres Amplitudensignal für Brochantit als für Antlerit auf.

Sensor:



Monoblock:

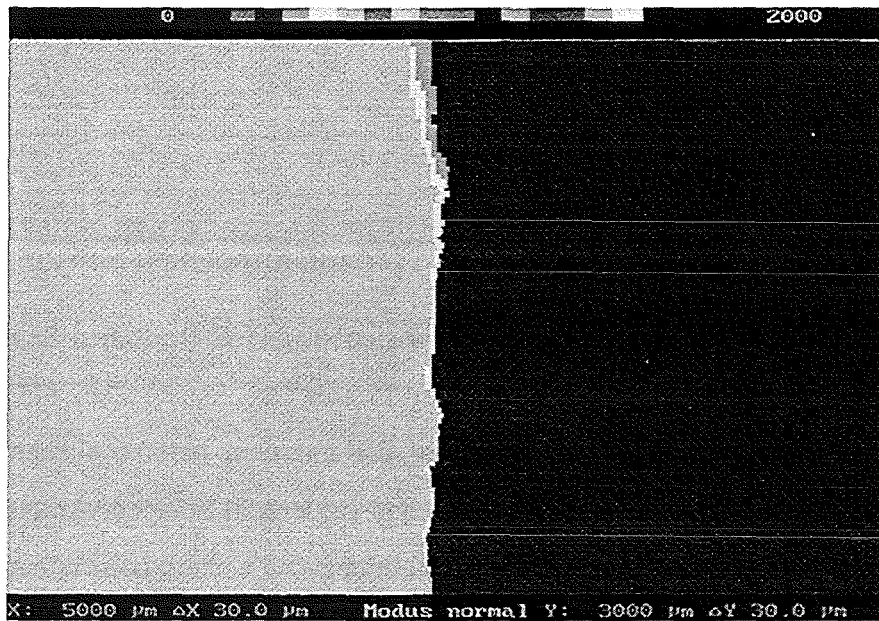
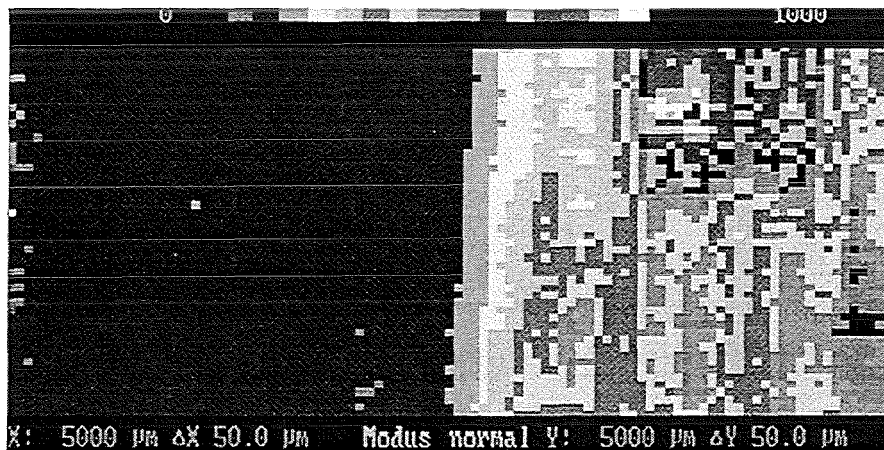


Abb. 5.30: Vergleichende Bildanalyse (Amplitude) eines Brochantit/Antleritpellets, gemessen bei $\lambda = 532$ nm, einer Modulationsfrequenz von $f = 1200$ Hz und einer Anregungsleistung von 23 mW (Brochantit : links ; Antlerit : rechts)

Durch die Verwendung eines idealen Zweikomponentenpellets konnte somit gezeigt werden, daß die bildliche Zuordnung der Patinamineralien nicht nur im Laboraufbau sondern auch bei dem Einsatz des photothermischen Sensors möglich ist.

In einem nächsten Schritt wurden dann photothermische Bilder einer realen Probe miteinander verglichen. Untersucht wurde dabei ein Stück des Stockholmer Rathausdachs, von dem in einem Bereich die natürliche Patinaschicht mechanisch mit einem Skalpell entfernt worden war. Auf diese Weise konnten Kupfersubstrat und natürliche Patina betrachtet werden. Abbildung 5.31 zeigt die mit dem Sensor bzw. dem Monoblock erhaltenen Bilder. Beide photothermischen Aufnahmen sind bei einer Modulationsfrequenz von 1200 Hz mit dem Nd YAG Laser 532 nm bei einer eingestrahelten Anregungsleistung von 23 mW aufgenommen worden.

Sensor:



Monoblock:

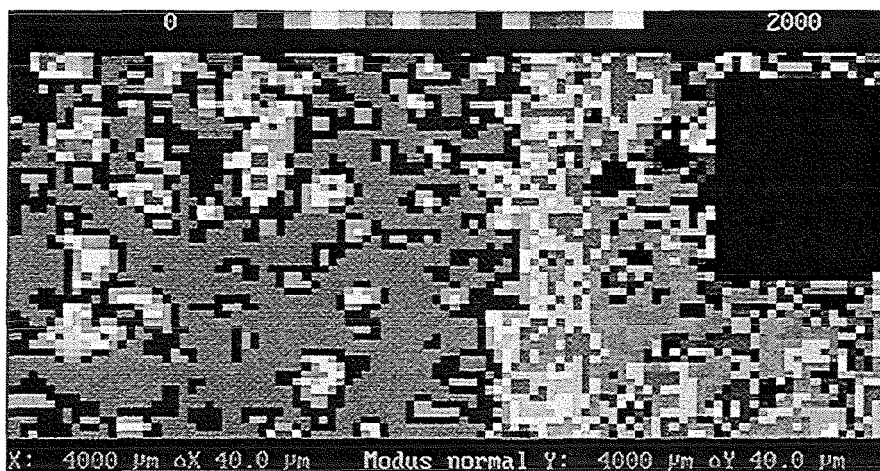


Abb. 5.31: Vergleichende Bildanalyse (Amplitude) einer partiell bis zum Kupfersubstrat abgekratzten Patina bei $\lambda = 532$ nm, $f = 1200$ Hz und $P = 23$ mW, (Kupfersubstrat : links ; Patina : rechts)

Das Kupfersubstrat zeichnet sich bedingt durch sein hohes Reflexionsvermögen durch ein niedriges Amplitudensignal aus. Bei dem dunklen Fleck in der rechten Bildhälfte handelt es sich um einen durch zu hohe Laserleistung (Energieeintrag) zerstörten Patinabereich. Dieser aus verschiedenen Kupferoxiden bestehende zerstörte Patinabereich absorbiert das eingestrahlte Laserlicht noch stärker als die ihn umgebende Patina und besitzt folglich ein größeres Amplitudensignal als die umgebende Patina. Abschließend ist festzuhalten, daß mit der vergleichenden Bildanalyse einer natürlichen Patina vom Stockholmer Rathausdach die Anwendbarkeit des miniaturisierten photothermischen Sensors für Bildanalysen auch an realen Proben aufgezeigt werden konnte.

5.6 Physikalisch-chemische Charakterisierung einer natürlichen Patinaprobe

In diesem Kapitel wird die Übertragbarkeit der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse auf die vollständige Charakterisierung einer natürlichen Patinaprobe gezeigt. Als Beispiel wird dazu ein vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege zur Verfügung gestelltes, natürlich bewittertes Kupferblech aus dem UN / ECE Expositionsprogramm (Kapitel 3.3) herangezogen. Die Probe (bezeichnet als Probe X) wird sowohl anhand ihrer optischen als auch ihrer thermischen Eigenschaften charakterisiert. Abschließend werden die mit Hilfe der photothermischen Messungen erhaltenen Ergebnisse bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Probe durch ein unabhängiges Referenzverfahren - die IR-Mikroskopie - verifiziert.

5.6.1 Chemische Charakterisierung

Bei der untersuchten natürlichen Patinaprobe liegen, wie in den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5.32) zu sehen ist, in der grüngrauen Patinaschicht Antlerit und Brochantit miteinander „vergesellschaftet“ vor. Betrachtet man diese Aufnahmen, so sind örtliche Flecken mit unterschiedlichen grünen Schattierungen, sowie unter abgeplatzter Patinaschicht hervortretendes Kupfersubstrat (hellrot) zu erkennen.

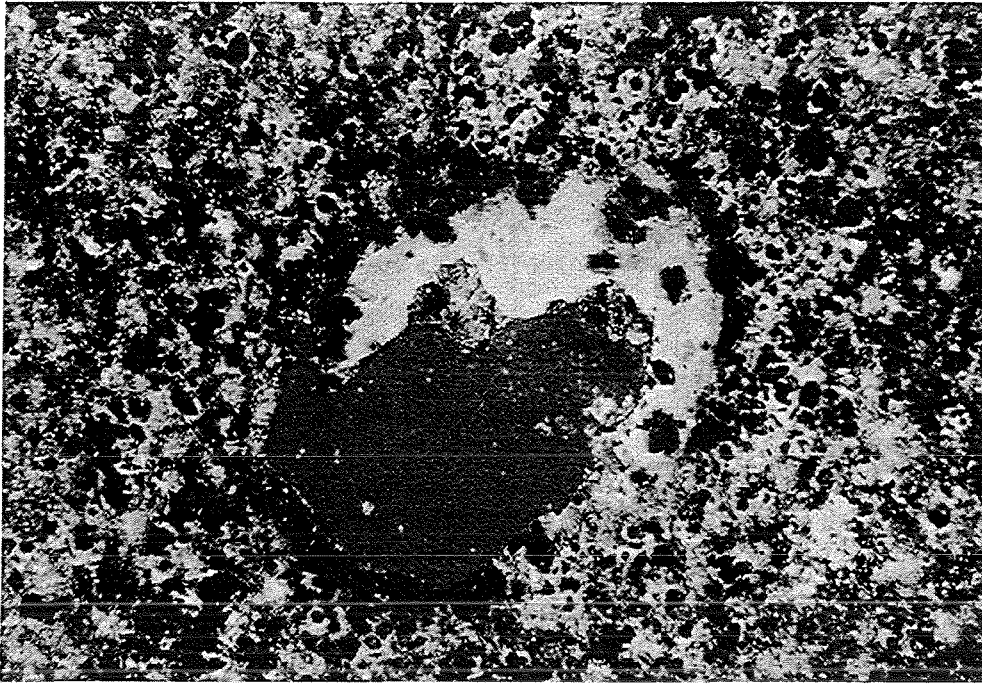


Abb. 5.32a: Lichtmikroskopische Aufnahme der natürlichen Patinaprobe X mit grüngrauer Patinaschicht in der Antlerit und Brochantit miteinander „vergesellschaftet“ vorliegen und mit einem unter abgeplatzter Patinaschicht hervortretenden Kupfersubstratfleck (hellrot).

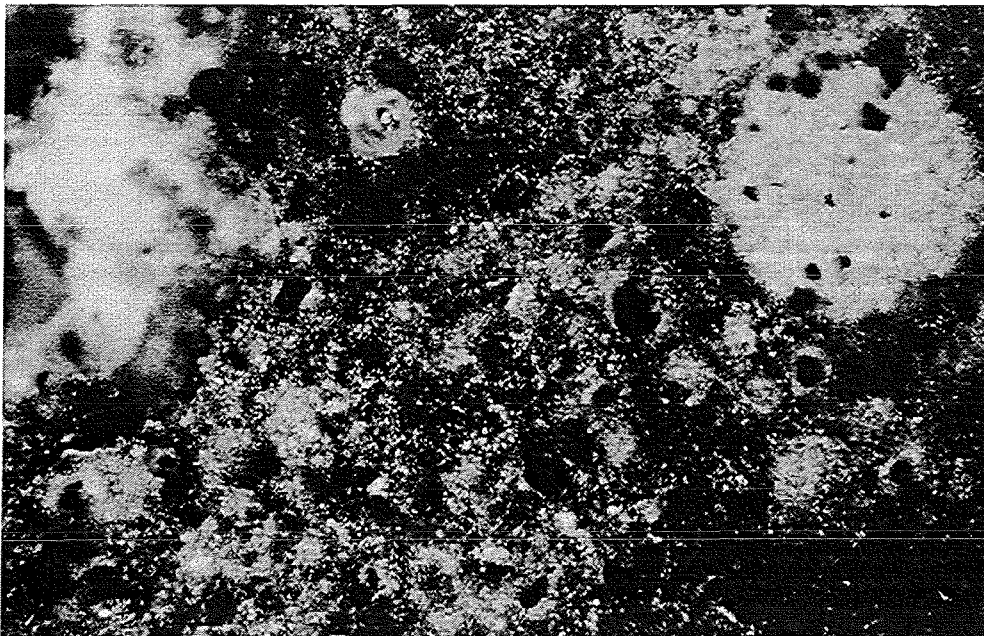


Abb. 5.32b: Lichtmikroskopische Aufnahme der natürlichen Patinaprobe X mit grüngrauer Patinaschicht und grünen, krustigen Flecken, die auf die verstärkte Anwesenheit von Brochantit deuten.

Die hellgrünen Flecken deuten auf die verstärkte örtliche Anwesenheit eines Patinaminerals und werden deshalb in photothermischen Bildanalysen untersucht. Nach Ergebnissen dieser Arbeit (Kapitel 5.3 und 5.5) sind die beiden Wellenlängen $\lambda = 532 \text{ nm}$ und $10,59 \text{ }\mu\text{m}$ für eine kontrastreiche und aussagekräftige Bildanalyse eines Probenausschnitts besonders geeignet. Anschaulich verdeutlicht das photothermische Bild eines Probenausschnitts mit einem Kupferfleck die thermischen Kontraste zwischen den verschiedenen Stellen auf der Probe bei $\lambda = 10,59 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 5.33).

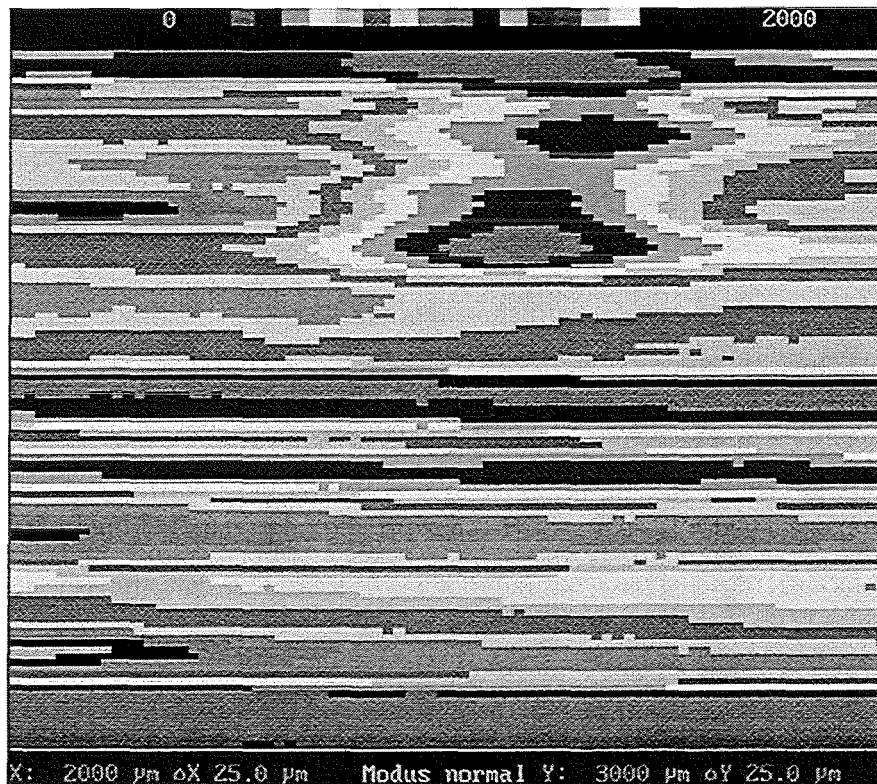


Abb. 5.33: Photothermisches Amplitudenbild eines Probenausschnitts bei $\lambda = 10,59 \text{ }\mu\text{m}$,
 $f = 800 \text{ Hz}$, $h = 200 \text{ }\mu\text{m}$

Die photothermischen Abbildungen 5.34 zeigen das Amplituden- und Phasenbild des gleichen abgescannten Probenbereichs auf der natürlichen Patinaprobe X bei der Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$, einer Modulationsfrequenz von 800 Hz und einer konstanten Abstandshöhe des Detektionslaserstrahls von der Probenoberfläche von $200 \text{ }\mu\text{m}$.

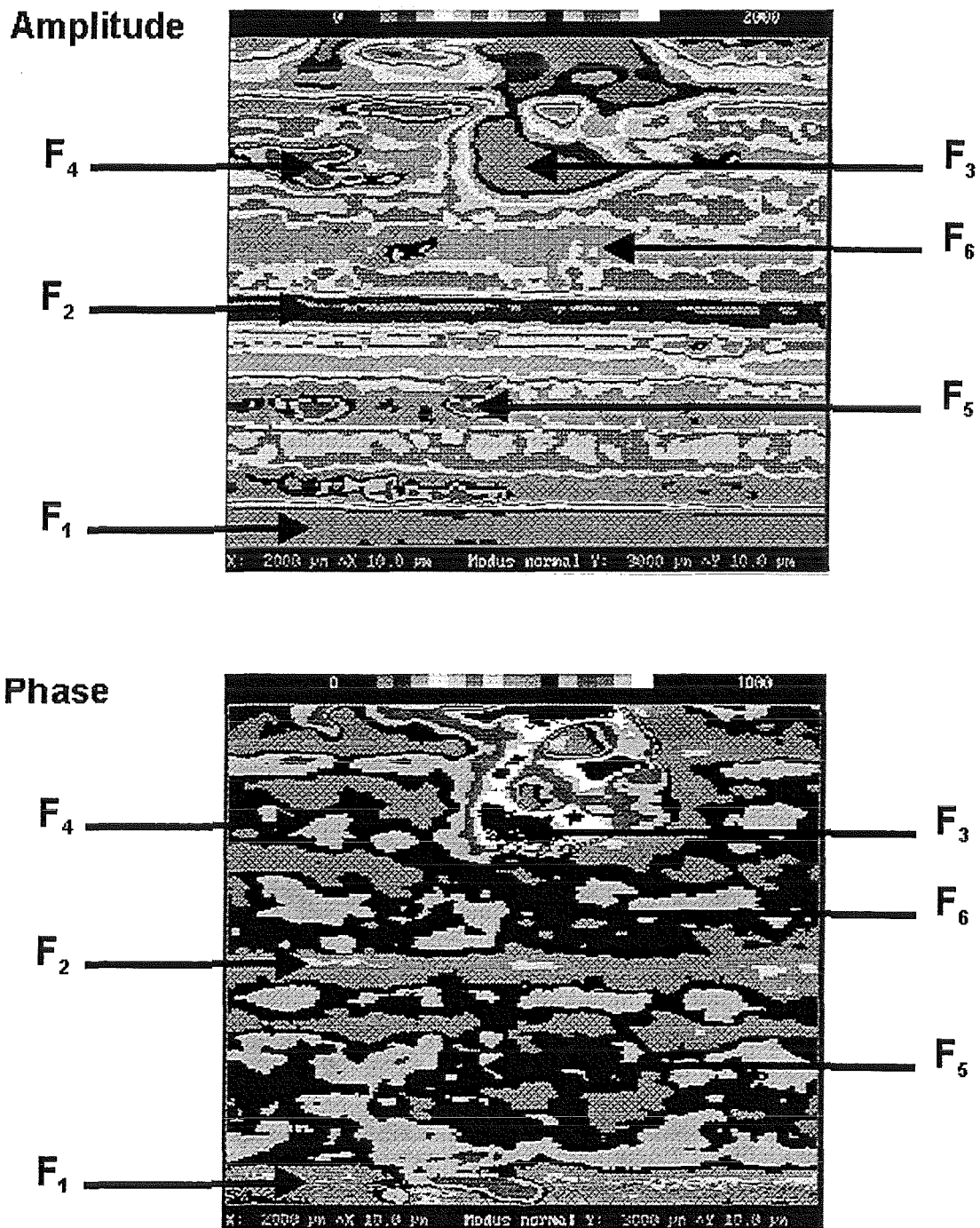


Abb. 5.34: Photothermisches Amplitudenbild (oben) und Phasenbild (unten) des gewählten Ausschnittes mit dem Kupfersubstratfleck bei $\lambda = 532 \text{ nm}$

Anhand der Farbskala erkennt man, daß in beiden photothermischen Darstellungen verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen thermischen und optischen Parametern dargestellt sind. Im Phasenbild (Abbildung 5.34 unten), welches nur die thermischen Eigenschaften des jeweiligen Meßpunktes in oberflächennahen Schichten verdeutlicht, sind Stellen mit niedrigeren Phasenwerten (hellgrüne Farbe) gekennzeichnet gegenüber Bereichen mit höheren Phasensignalen (pink).

Das Amplitudenbild läßt hingegen auch Aussagen über das optische Absorptionsverhalten der jeweiligen Meßpunkte in dem ausgewählten Oberflächenabschnitt der Probe zu. Beispielsweise zeichnet sich der große Fleck im oberen Bildausschnitt durch ein sehr niedriges Amplitudensignal aus und ist optisch dem Kupfersubstrat zuzuordnen. Weitere thermisch und optisch markante Stellen wurden ausgewählt und in den photothermischen Abbildungen markiert (siehe Abbildung 5.34).

An interessierenden Stellen - Fleck F_2 , F_3 , F_4 und Fleck F_6 - wurden für die Charakterisierung der natürlichen Patinaprobe durch die thermischen Parameter in Analogie zu Kapitel 5.1 zerocrossing Messungen zur Bestimmung der thermischen Diffusivitäten durchgeführt. Exemplarisch sind in Abbildung 5.35 die zerocrossing Messungsverläufe für den Fleck F_2 bei verschiedenen Modulationsfrequenzen, einer Anregungsleistung des Nd YAG 532 nm Lasers von 23 mW und einer konstanten Abstandshöhe von 200 μm gezeigt.

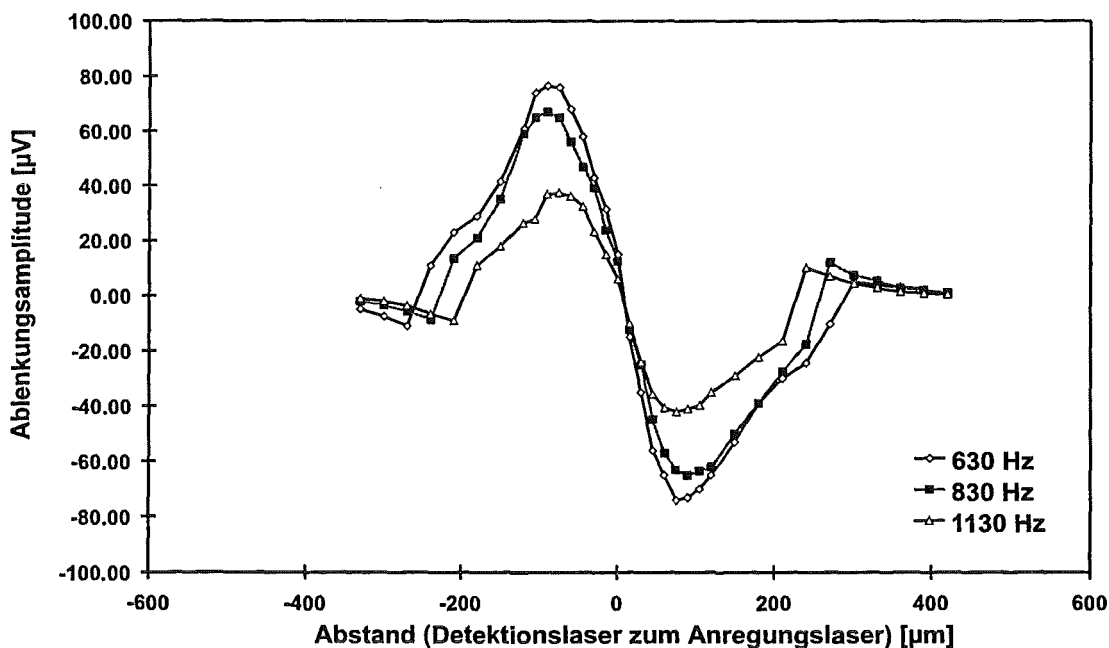


Abb. 5.35: Zerocrossing Messungen an der natürlichen Patinaprobe X am Fleck F_2 bei einer Anregungsleistung des Nd YAG 532 nm Lasers von 23 mW und einer konstanten Abstandshöhe von 200 μm

Aus den Steigungen der in Abbildung 5.36 dargestellten Geraden lassen sich nach Gleichung (9) die einzelnen thermischen Diffusivitäten der verschiedenen Flecken berechnen.

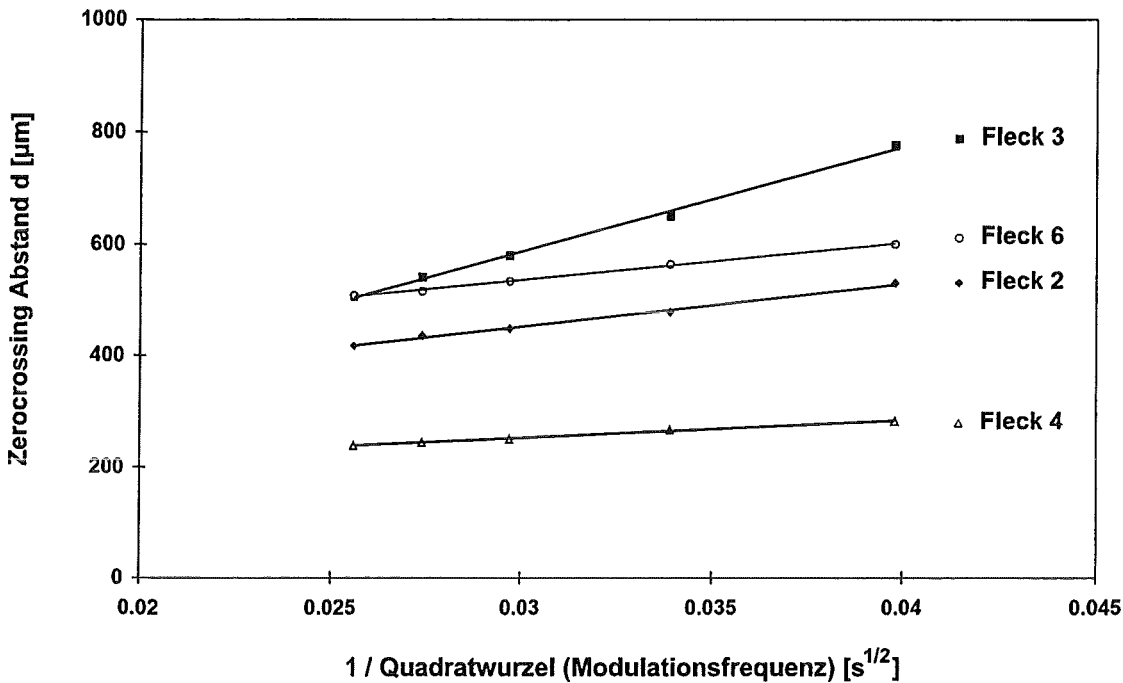


Abb. 5.36: Zerocrossingabstände als Funktion der Modulationsfrequenz an verschiedenen Flecken auf der natürlichen Patinaprobe X

In Tabelle 7 sind die experimentell ermittelten thermischen Diffusivitäten der verschiedenen Stellen mit der Substanzzuordnung (nach Tabelle 1) aufgelistet.

| Fleck F_x | Thermische Diffusivität [cm ² /s] | Substanzzuordnung |
|-------------|--|---------------------|
| F_2 | 0,131 | Antlerit |
| F_3 | 1,113 | Kupfer |
| F_4 | 0,022 | Brochantit |
| F_6 | 0,0965 | Antlerit/Brochantit |

Tab. 7: Zusammenstellung der ermittelten thermischen Diffusivitäten an der Patinaprobe X

Nach der Quantifizierung der künstlichen Antlerit/Brochantitmischschichtproben (siehe Kapitel 5.3) durch die thermische Diffusivität ergibt sich im Rahmen der Fehlergrenzen am Fleck F_6 aus der Kalibriergerade (Abbildung 5.15) ein Brochantitanteil von 32%.

Neben der quantitativen Charakterisierung durch die thermischen Diffusivitäten sollte zudem die natürliche Patinaprobe X anhand ihres optischen Absorptionsvermögens exemplarisch bei der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm charakterisiert und die einzelnen Stellen (Fleck F_1 bis F_6) durch eine Substanzzuordnung identifiziert werden. Analog zur quantitativen Bestimmung der Amplitudenwerte der Antlerit/Brochantitmischschichten (Kapitel 5.3) wurde die Amplitude an den einzelnen Flecken bei der Modulationsfrequenz von 800 Hz, einer Anregungsleistung des Nd YAG 532 nm Lasers von 23 mW und konstanter Abstandshöhe von 200 μ m bestimmt. In Tabelle 8 sind die ermittelten Amplitudenwerte an den verschiedenen Flecken mit der entsprechenden Substanzzuordnung aufgelistet.

| Fleck F_x | Amplitude [μ V] | Substanzzuordnung |
|-------------|-----------------------|---------------------|
| F_1 | 59 | Antlerit |
| F_2 | 63 | Antlerit |
| F_3 | 2,1 | Kupfer |
| F_4 | 222 | Brochantit |
| F_5 | 216 | Brochantit |
| F_6 | 117 | Antlerit/Brochantit |

Tab. 8: Zusammenstellung der ermittelten Amplitudenwerte an den verschiedenen Flecken auf der Probe X mit Substanzzuordnung

Bezieht man die an der Probe X bestimmten Amplitudenwerte auf die Kalibriergerade der künstlichen Antlerit/Brochantitmischschichten, so ergibt sich eine zur ursprünglichen Kalibriergerade mit einem Offset versehene Gerade. Die durchgezogene untere Gerade ist die Kalibriergerade der Antlerit/Brochantitmischschichten (siehe Abbildung 5.18).

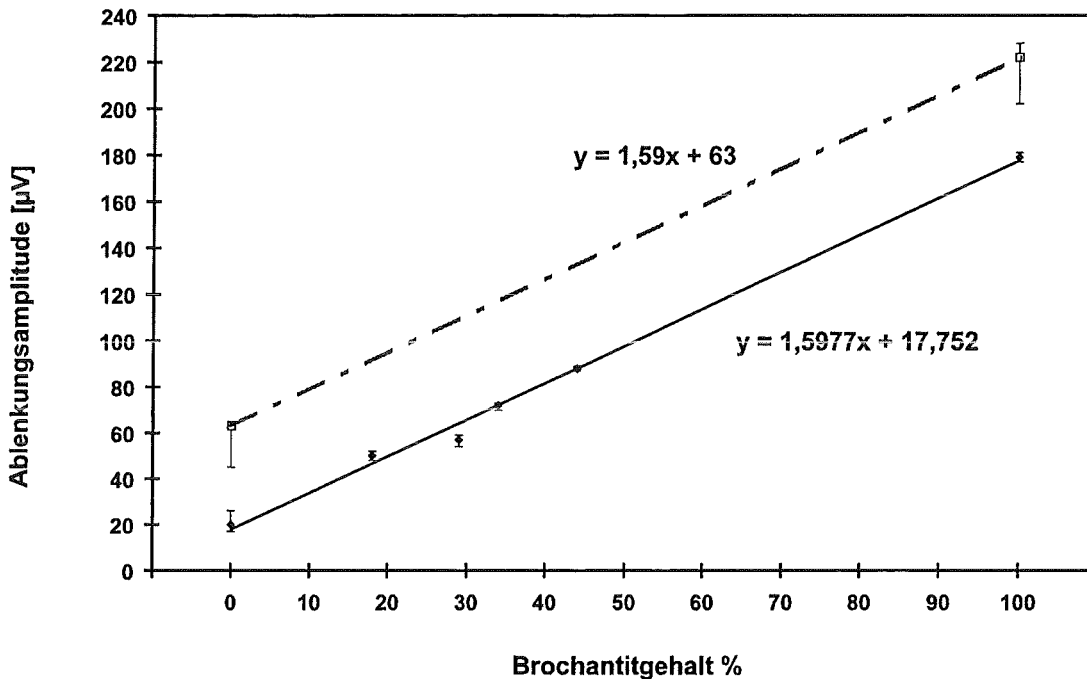


Abb. 5.37: Amplitudengerade der Patinaprobe X (oben); Kalibriergerade von A/B-Mischschichten und Reinsubstanzen bei der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm; die Standardabweichung der Ergebnisse ist in der Graphik eingetragen.

Aus der parallel verschobenen Kalibriergerade ergibt sich aus dem Amplitudenwert am Fleck F_6 ein Brochantitanteil von circa 34%. Der Offset ist möglicherweise auf die unterschiedliche Beschaffenheit (Dichte, Morphologie) von natürlichen und künstlichen Proben zurückzuführen.

Abschließend ist festzuhalten, daß sowohl durch die thermische Diffusivität als auch durch das optische Absorptionsvermögen die Probe X eindeutig quantitativ charakterisiert und identifiziert wurde. Natürliche Antlerit/Brochantitmischungen, wie sie in der Realität am Objekt auftreten, können durch den Bezug auf die Kalibriergeraden der Modellschichten sowohl anhand ihrer thermischen als auch ihrer optischen Eigenschaften quantifiziert werden.

5.6.2 Tiefenprofilierung und Schichtdickenbestimmung

Mit Kenntnis der thermischen Diffusivitäten an den verschiedenen Stellen auf der natürlichen Patinaprobe X läßt sich mit Hilfe der PDS-Tiefenprofile zerstörungsfrei die Schichtdicke an den jeweiligen Flecken ermitteln. Wie bereits in Kapitel 5.4 gezeigt, definiert die thermische Eindringtiefe μ die Ausbreitung der thermischen Welle (innerhalb einer Periode der Modulation) in Abhängigkeit von der thermischen Diffusivität der zu untersuchenden Schicht und der Modulationsfrequenz. Die Eindringtiefe wird mit zunehmender Modulationsfrequenz geringer und damit das photothermische Signal kleiner. Um die Schichtdicke und die Änderung in der Tiefenzusammensetzung zu bestimmen, ist die Amplitude sowie die Phase der Ablenkung als Funktion der Modulationsfrequenz aufgenommen worden. Beispielhaft zeigen die Abbildungen 5.38a und 5.38b die Tiefenprofilierung der natürlichen Patinaprobe X am Fleck F₆.

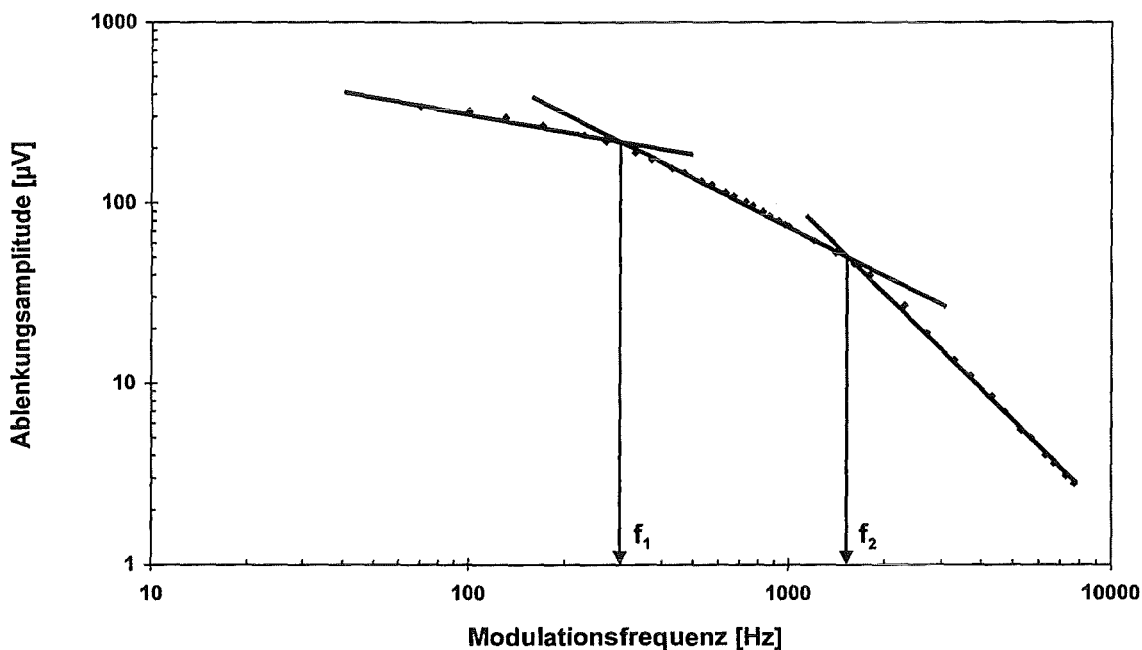


Abb. 5.38a: Tiefenprofil der natürlichen Patinaprobe X an der Stelle F₆ (Amplitude)

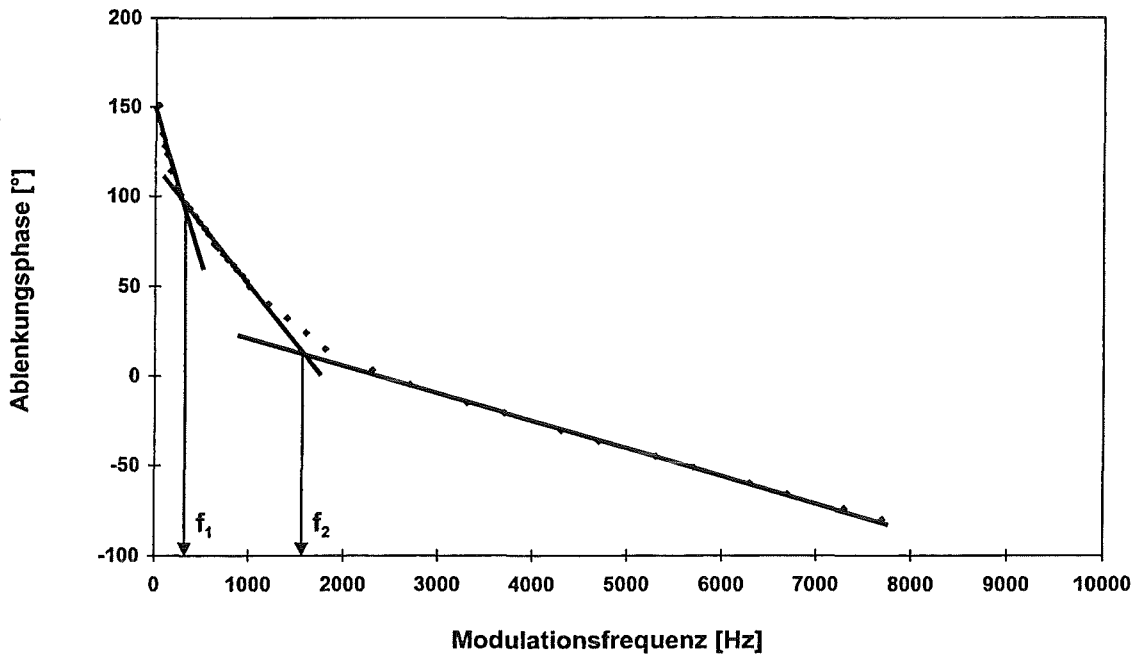


Abb. 5.38b: Tiefenprofil der natürlichen Patinaprobe X an der Stelle F_6 (Phase)

In beiden Darstellungen lassen sich drei Frequenzbereiche feststellen, die auf die Dreischichtigkeit der Probe (Patinaunterseite, Kupfersubstrat und natürliche Patinaschicht) zurückzuführen ist. Bei Modulationsfrequenzen über f_2 reichen die thermischen Wellen nur in die äußerste Schicht der natürlichen grüngrauen Patina. Somit entspricht die bei der Modulationsfrequenz f_2 erreichte Eindringtiefe der Schichtdicke der äußersten Patinaschicht. Die Schichtdicke dieser grünen Patina am Fleck F_6 berechnet sich gemäß Gleichung (10) aus der Modulationsfrequenz f_2 und der zuvor in zerocrossing Messungen ermittelten thermischen Diffusivität am Fleck F_6 zu $44,5 \mu\text{m}$. Diese mittels PDS ermittelte Schichtdicke stimmt gut mit dem entsprechenden Befund aus den mikroskopischen Schichtdickenbestimmungen der Kunstharzquerschliffe (Tabelle 6) überein.

5.6.3 Referenzierung der natürlichen Patinaprobe mit dem IR-Mikroskop

Zur Referenzierung der photothermischen Bilder der natürlichen Patinaprobe X wurden örtlich, punktuell an dem gleichen Probenausschnitt mittels IR-Mikroskop FT-IR Reflexionsmessungen durchgeführt. Durch den Wechsel zwischen optischer Betrachtung des Bildausschnitts im Sichtbaren mit dem Lichtmikroskop und IR-Messungen mit der FT-IR-Reflexionseinheit ist es möglich, ohne Veränderung der Apertur- oder Objektivausrichtung,

an den interessierenden Stellen 100 µm große Einlagerungen und Inhomogenitäten infrarotspektroskopisch zu analysieren. Da die IR-Strahlung und das sichtbare Licht dem gleichen Strahlenverlauf folgen, führt dies zu keiner Dejustage des Probenausschnitts.

Mit dem IR-Mikroskop wurde der gleiche Probenausschnitt in vertikaler und horizontaler Richtung entlang zweier Linien (siehe Abbildung 5.39) in 100 µm Schritten abgescannt. An jedem Meßpunkt ist ein FT-IR Spektrum von 4000 bis 2500 Wellenzahlen bei einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,63 \text{ cm s}^{-1}$ und einer Scanzahl von 200 aufgenommen worden. Die spektroskopischen Eigenschaften bzw. das optische Absorptionsvermögen der Patinamineralien sind örtlich an den zuvor markierten Flecken mittels auswertbarer Absorptionsbanden, den OH-Grundsvingungen zwischen 3600 und 2900 Wellenzahlen, chemisch identifiziert und differenziert worden. In Abbildung 5.39 ist das photothermische Amplitudenbild des ausgewählten Ausschnitts (vgl. auch Abbildung 5.33 und 5.34) mit den markierten Flecken F_1 bis F_6 und den exemplarisch ausgewählten 100 µm großen IR-Mikroskop Analysebereichen dargestellt.

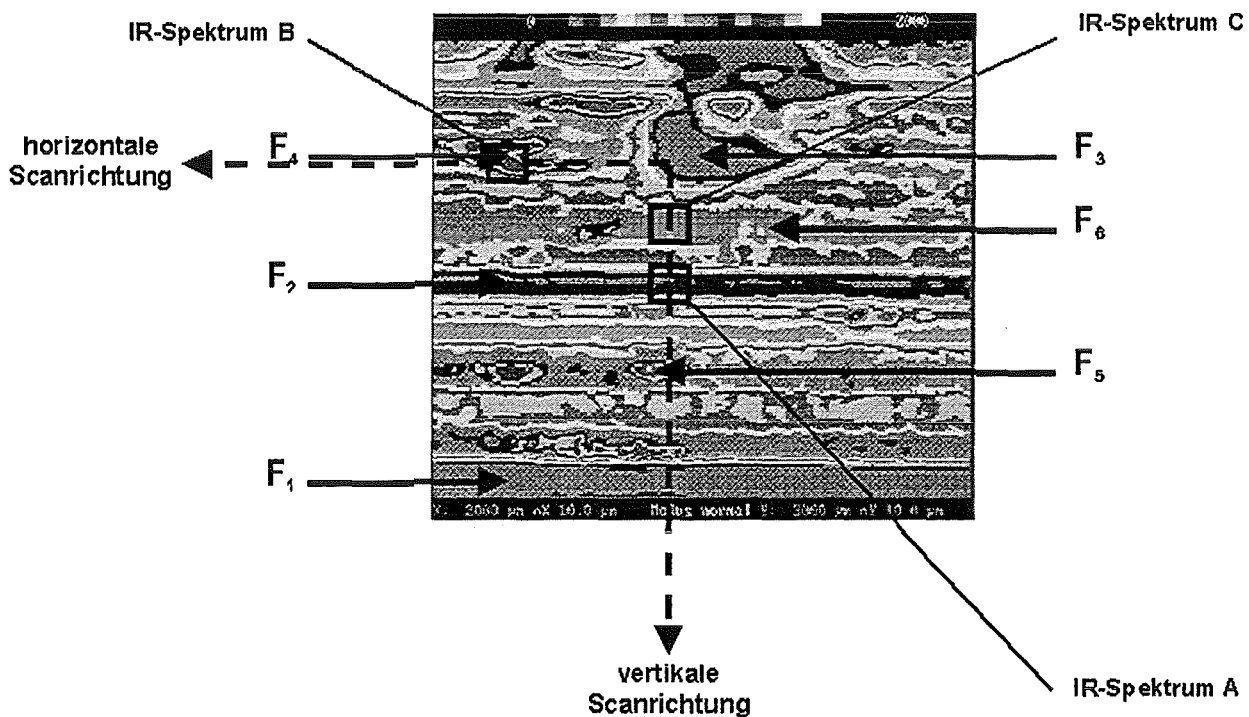


Abb. 5.39: Photothermisches Amplitudenbild des ausgewählten Ausschnitts mit den markierten Flecken und den drei exemplarischen IR-Mikroskop Analysebereichen

Alle drei IR-Absorptionsspektren A, B und C zeichnen sich im Vergleich zu FT-IR-PAS Messungen [Hof 98] durch die geringe Intensität ihrer Absorptionsbanden, durch ihr hohes Untergrundsignal, sowie durch ein hohes Rauschen aus. Ursache dafür ist zum einen die weitaus geringere Strahlungsintensität bei den IR-Mikroskopaufnahmen im Verhältnis zu den photoakustischen IR-Messungen und zum anderen die Störung durch CO₂ und Wasserdampf, da die Messungen bei Umgebungsluft durchgeführt werden. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die drei aufgenommenen IR-Spektren (5.40 - IR-Spektrum A; 5.41 - IR-Spektrum B und 5.42 - IR-Spektrum C).

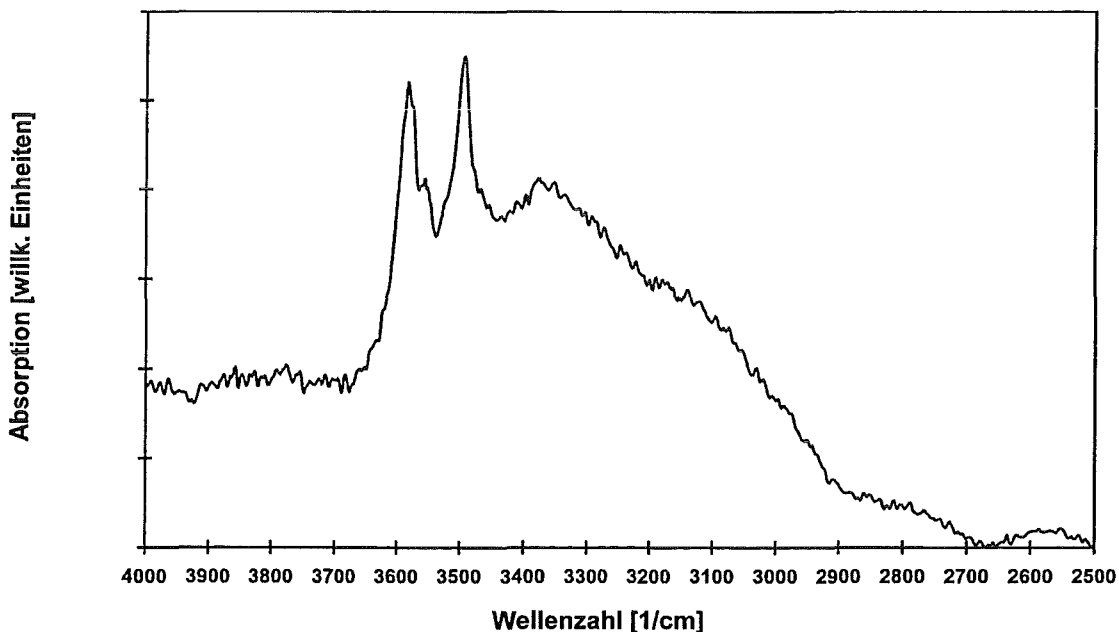


Abb. 5.40: IR-Spektrum A von dem ausgewählten Bereich A; aufgenommen bei einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,63 \text{ cm s}^{-1}$ und einer Auflösung von 2 Wellenzahlen

Aufgrund der charakteristischen Absorptionsbanden, der OH-Grundschringungen bei 3586 , 3580 und 3490 cm^{-1} ist das oben gezeigte Spektrum Antlerit zuzuordnen [Sec 88]. Die Banden 3586 und 3580 cm^{-1} sind auf OH-Gruppen mit mittelstark ausgeprägten Wasserstoffbrücken zurückzuführen, während die Schwingung bei 3490 cm^{-1} auf OH-Gruppen ohne Brückenbildung schließen läßt. Die bei der Wellenlänge 3563 cm^{-1} erscheinende kleine Absorptionsbande kann geringen Spuren von Brochantit zugeschrieben werden.

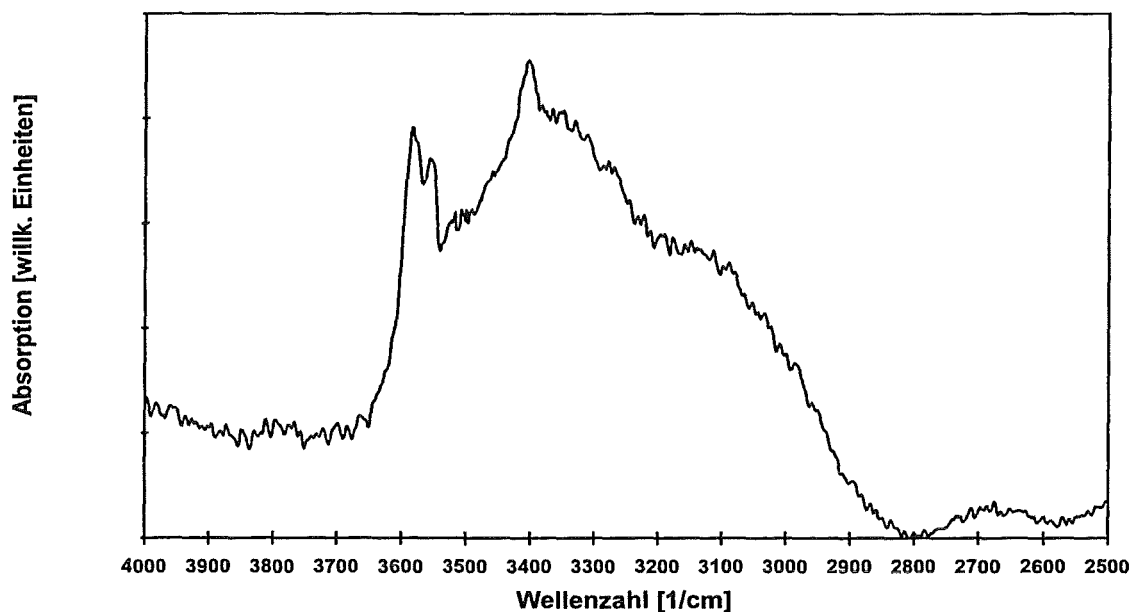


Abb. 5.41: IR-Spektrum B von dem ausgewählten Bereich B; aufgenommen bei einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,63 \text{ cm s}^{-1}$ und einer Auflösung von 2 Wellenzahlen

Die charakteristischen Absorptionsbanden der OH-Grundschrwingungen erscheinen im IR-Spektrum B bei 3596 , 3586 , 3567 und 3402 cm^{-1} und weisen auf Brochantit hin. Im Wellenzahlbereich zwischen 3596 und 3572 cm^{-1} können die Schwingungen OH-Gruppen zugeschrieben werden, die starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [Sec 88], [RS 70].

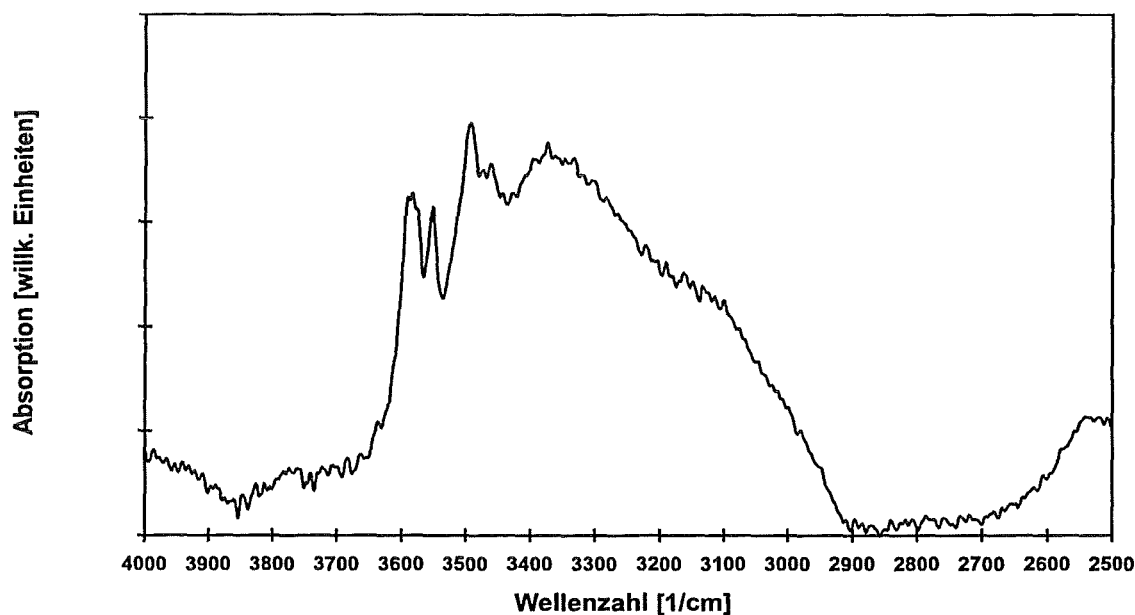


Abb. 5.42: IR-Spektrum C von dem ausgewählten Bereich C; aufgenommen bei einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,63 \text{ cm s}^{-1}$ und einer Auflösung von 2 Wellenzahlen

In Abbildung 5.42 zeigen sich die charakteristischen Absorptionsbanden beider Substanzen (Antlerit: 3588 und 3490 cm^{-1} ; Brochantit: 3596, 3586 und 3397 cm^{-1}) [Hof 98]. Eine weitergehende Quantifizierung der Phasen anhand der IR-Banden ist aufgrund der geringen Signalintensität und des starken Rauschens nicht möglich.

Tabelle 9 faßt die Ergebnisse der vergleichenden Messungen zusammen.

| Bereich | photothermisches Bild | IR-Mikroskop |
|---------|---------------------------------|---------------------|
| A | Antlerit | Antlerit |
| B | Brochantit | Brochantit |
| C | Antlerit 66 % : Brochantit 34 % | Antlerit/Brochantit |

Tab. 9: Zusammenstellung der Substanzzuordnung an der natürlichen Patinaprobe X durch vergleichende Messungen mittels PDS und IR-Mikroskop

Die auf Grundlage der photothermischen Ablenkungsspektroskopie vorgenommene chemische Identifizierung der Patinabestandteile der natürlichen Patinaprobe X stimmt mit den infrarotspektroskopisch ermittelten Ergebnissen überein. Zudem erlaubt die PDS noch die quantitative Bestimmung der Phasenanteile in gemischt zusammengesetzten Bereichen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Anwendung der photothermischen Ablenkungsspektroskopie (PDS) auf die zerstörungs- und berührungsfreie Charakterisierung und Quantifizierung von Patinaschichten auf Kupfer untersucht worden.

Das allgemeine Prinzip der photothermischen Analyseverfahren, zu denen auch die PDS zählt, beruht auf der Konversion von moduliertem, absorbiertem Licht durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse in Wärmewellen. Dabei werden durch einen Anregungslaser in dem zu untersuchenden Feststoff - hier also der Patina - Wärmewellen induziert. Die Ausbreitung der Wärmewellen hängt von den charakteristischen optischen und thermischen Eigenschaften der untersuchten Materialien ab. Außerdem werden die Wärmewellen auch von Inhomogenitäten in der Probe (Risse, Einschlüsse, Phasengrenzen etc.) beeinflusst. Die vom Anregungslaser im Feststoff hervorgerufenen periodischen Wärmewellen werden auch in die angrenzende Gasphase übertragen. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Morphologie des untersuchten Festkörpers und den in die Gasphase übertragenen Wärmewellen. Dort bewirken diese Wärmewellen oberhalb der Probenoberfläche periodische Änderungen des Brechungsindex in der Gasphase, welche mit einem zweiten Laser, dem Detektionslaser, gemessen werden können.

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie bietet somit - im Gegensatz zu klassischen Analyseverfahren - die grundsätzliche Möglichkeit, Festkörper hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung bei Umgebungsbedingungen berührungslos und zerstörungsfrei zu charakterisieren. Wesentliche Voraussetzung dafür ist allerdings die Kenntnis der relevanten optischen und thermischen Eigenschaften der untersuchten Materialien.

Da entsprechende Angaben in der Literatur nur spärlich vorliegen, sind in der vorliegenden Arbeit zunächst die beiden Hauptkomponenten der Patina - Antlerit und Brochantit - hinsichtlich ihres optischen und thermischen Verhaltens untersucht worden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist es gelungen, durch photothermische Messungen an Mischkomponenten mit bekannten Gehalten an Antlerit und Brochantit die Zusammensetzung von Patinaschichten quantitativ zu bestimmen. Diese zunächst an künstlich patinierten Proben erzielten Ergebnisse konnten auch auf reale Proben übertragen werden.

In einem weiteren Schritt sind die Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Patinaschichten auf sogenannte thermische Bildanalysen ausgedehnt worden. Dabei wird nicht ein einzelner Punkt sondern ein ganzer Bereich der zu untersuchenden Probe betrachtet. Den gemessenen photothermischen Signalen werden in Abhängigkeit von ihrer Stärke unterschiedliche Farben zugeordnet. Auf diese Weise ist es möglich, ein thermisches Bild von der Probenoberfläche zu erhalten (engl.: thermal mapping). Die photothermischen Bilder sind nicht nur mit der stationären Laborapparatur (Monoblock) erzeugt worden. Vielmehr ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, solche Bilder auch mit einem miniaturisierten Sensor aufzunehmen. Die weitere Entwicklung und Anwendung solcher Sensoren ist für in situ Untersuchungen vor Ort an realen Proben von großer Bedeutung.

Neben diesen Messungen zur quantitativen Beschreibung der chemischen Zusammensetzung ist die photothermische Ablenkungsspektroskopie auch zur Tiefenprofilierung von Patinaschichten herangezogen worden. Durch Variation der Modulationsfrequenz des Anregungslasers ist es gelungen, eine exakte Bestimmung der Dicke von Patinaschichten vorzunehmen. Den Abschluß dieser Arbeit bildete die vollständige Charakterisierung einer realen Patinaprobe mit Hilfe der photothermischen Ablenkungsspektroskopie. Dabei konnten die in den verschiedenen Phasen der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse auf die Untersuchung der natürlichen Probe übertragen werden. Zur Verifizierung der photothermisch ermittelten Zusammensetzung konnte ein Infrarot-Mikroskop genutzt werden.

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie hat sich in dieser Arbeit als geeignete Methode zur physikalisch-chemischen Charakterisierung von künstlich und natürlich patinierten Kupferproben erwiesen. Nachdem die grundsätzliche Anwendbarkeit der PDS zur Untersuchung von korrodierten Kupferproben hier gezeigt werden konnte, sollten weitere Messungen an anderen Systemen - beispielsweise Bronzepatina - durchgeführt werden. Auch die Entwicklung des miniaturisierten Sensors sollte weiterverfolgt werden. Die grundsätzliche Anwendbarkeit eines solchen Systems konnte in dieser Arbeit dargelegt werden. Wesentlich ist eine Steigerung des Signal/Rausch-Verhältnisses sowie eine Minderung der Anfälligkeit gegen mechanische Störungen (Stöße etc.). Generell kann die photothermische Ablenkungsspektroskopie als eine geeignete Methode zur schnellen vor-Ort-Analytik an historischen Monumenten angesehen werden.

7 Anhang

Anhang A: Ergänzende theoretische Betrachtungen

Das durch einen positionsempfindlichen Detektor erhaltene Signal S_{PDS} ist gegeben durch die Ablenkung des Detektionslaserstrahls. Dieser durchläuft das gaußförmige Temperaturprofil in der angrenzenden Gasschicht über der Probenoberfläche in einem Abstand x zum Zentrum des Anregungslaserstrahls [BLVRSS 92]. Der Zusammenhang zwischen S_{PDS} und der durch die inhomogene Brechungsindexverteilung hervorgerufenen Ablenkung des Detektionslaserstrahls kann wie folgt beschrieben werden [JABF 81]:

$$S_{\text{PDS}} \sim \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{4}{\sqrt{2\pi}} \right) \cdot \frac{4\pi R_1 n}{\lambda} \cdot \phi \quad (11)$$

Dabei ist ΔV [μV] - das Detektor-Spannungssignal, V [μV] - das Grundsignal, λ [nm] - die Wellenlänge des Detektionslaserstrahls, n - der Brechungsindex des Gases und R_1 [nm] - der Radius des Detektionslaserstrahls.

Das photothermische Signal S_{PDS} ist abhängig von dem sich räumlich und zeitlich ändernden Ablenkungswinkel ϕ . Bei sehr kleinen Ablenkungswinkeln von wenigen Milligraden und der Intergration über die Wegstrecke s gilt für ϕ [JABF 81], [BLVRSS 92]:

$$\phi = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT_g} \int \nabla_{\perp} T_g(\vec{r}, t) ds \quad (1)$$

n ist der Brechungsindex des Gases, dn/dT_g ist der Gradient des Brechungsindexes, der aufgrund der sehr geringen Ablenkung als konstant angesehen werden kann, $\nabla_{\perp} T_g$ die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Gas, \vec{r} definiert den Ortsvektor als Funktion von r und z mit $r^2 = x^2 + y^2$, und s ist die Wegstrecke des Detektionslaserstrahls zum Detektor (siehe Abbildung 2.2).

Der Anwendung der PDS liegen weiterhin die folgenden Annahmen zugrunde:

- Der Anregungslaser wird mit der Frequenz ω moduliert. Die daraus resultierende zeitliche Intensitätsverteilung des Anregungslasers kann beschrieben werden mit [AP 96]:

$$I^*(t) = I_0 \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t) = I_0 \cdot \frac{1}{2} e^{i\omega t} \quad (12)$$

$I^*(t)$ ist dabei eine Funktion der Zeit t [s] und I_0 bezeichnet die Ausgangsintensität des Anregungslaserstrahls.

- Der Anregungslaser arbeitet im TEM_{00} - Mode (gaußförmiges Strahlprofil), so daß der Laserstrahl senkrecht zur Ausbreitungsrichtung eine gaußförmige Intensitätsverteilung $I(\vec{r}, t)$ mit Zylindersymmetrie in x/y - Richtung hat [Rey 88], [SSF 91]:

$$I(\vec{r}, t) = I^*(t) \cdot e^{-\frac{r^2}{R_2^2}} \quad (13)$$

$I(\vec{r}, t)$ ist eine Funktion der Zeit t [s], sowie von \vec{r} ; \vec{r} ist definiert über r [nm] und z [nm], wobei r gegeben ist mit $r^2 = x^2 + y^2$, R_2 [nm] ist der Radius des Anregungslaserstrahls.

- Für die Absorption des eingestrahnten Laserlichts in der Probe gilt das Lambert-Beersche Gesetz [Rey 88]:

$$I_{\text{abs}}(\vec{r}, t) = I(\vec{r}, t) \cdot e^{-\beta z} \quad (14)$$

$I_{\text{abs}}(\vec{r}, t)$ ist dabei eine Funktion der Zeit t [s], sowie des Ortsvektors r [nm] und z [nm]; β [cm^{-1}] ist der optische Absorptionskoeffizient.

Damit ist eine Kopplung zwischen eingestrahlem, moduliertem Licht und Eigenschaften der zu untersuchenden Probe hergestellt.

Aus den Gleichungen (12), (13) und (14) läßt sich für die Intensitätsverteilung in der Probe der folgende Ausdruck ableiten:

$$I_{\text{abs}}(\vec{r}, t) = I_0 e^{-\beta z} \cdot e^{-\frac{r^2}{R_2^2}} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (2)$$

$I_{\text{abs}}(\vec{r}, t)$ ist dabei eine Funktion der Zeit t [s], sowie von r [nm] und z [nm], wobei r gegeben ist mit $r^2 = x^2 + y^2$, R_2 [nm] ist der Radius des Anregungslasers, β [cm^{-1}] ist der optische Absorptionskoeffizient und I_0 bezeichnet die Ausgangsintensität des Anregungslaserstrahls.

Die Differentialgleichung für die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Feststoff setzt sich aus der grundlegenden Gleichung der Wärmeleitung und der zugeführten Wärme durch die Laseranregung in der Probe am Punkt z zusammen [CJ 59], [Rey 88], [SSF 89]:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{\kappa} Q(\vec{r}, t) = 0 \quad (3)$$

wobei $T(\vec{r}, t)$ das Temperaturfeld, α [cm^2s^{-1}] die thermische Diffusivität oder Temperaturleitfähigkeit und $Q(\vec{r}, t)$ der Quellterm der zugeführten Wärme ist.

Den Quellterm für die periodische modulierte Erwärmung bzw. die Ausbreitung der thermischen Welle erhält man aus der pro Volumeneinheit und Zeit im Feststoff am Punkt z absorbierten thermischen Energie I_{abs} .

Mit $r^2 = x^2 + y^2$ ergibt sich [JABF 81], [BVLS 93], [Rey 88], [SSF 89]:

$$Q(\vec{r}, t) = \frac{\partial I_{\text{abs}}(\vec{r}, t)}{\partial V} = \frac{1}{\pi R_2^2} \cdot \frac{\partial I_{\text{abs}}(\vec{r}, t)}{\partial z} = \frac{\beta \cdot I_0}{\pi R_2^2} \cdot e^{\beta z} \cdot e^{-\frac{(x^2+y^2)}{R_2^2}} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (4)$$

R_2 [nm] ist der Radius des Anregungslasers, β [cm^{-1}] ist der optische Absorptionskoeffizient und I_0 bezeichnet die Ausgangsintensität des Anregungslaserstrahls.

Anhang B: Fehlerrechnung

Die Berechnung der Ausgleichsgeraden $y_i = ax_i + b$ für eine Anzahl von n Meßwerten y_i mit linearer Abhängigkeit von x_i erfolgt durch lineare Regression. Dabei werden die Regressionskoeffizienten b für den Ordinatenabschnitt und a für die Steigung nach folgenden Gleichungen berechnet [FK 85]:

$$b = \frac{\left(\sum_i y_i\right)\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)\left(\sum_i x_i y_i\right)}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2} \quad (15)$$

$$a = \frac{n \sum_i x_i y_i - \left(\sum_i x_i\right)\left(\sum_i y_i\right)}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2} \quad (16)$$

Der Korrelationskoeffizient R gibt die relative Größe der Streuung der Meßwerte vom jeweiligen Erwartungswert an und ist ein Maß dafür, wie streng die Variablenpaare x und y voneinander abhängen. Bei der Regressionsgeraden sollte R möglichst nahe an $+1$ liegen [Bar 86], [Got 96]:

$$R = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (17)$$

mit \bar{x} , \bar{y} : Mittelwerte von x_i und y_i

Die Standardabweichung s läßt sich nach Gleichung (18) berechnen [SL 92]:

$$s = \pm \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n d_i^2}{n-1}} \quad (18)$$

mit s : Standardabweichung

$d_i = x_i - \bar{x}$: absolute Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert

n : Anzahl der Meßwerte

Als Maß für den Fehler wird die Standardabweichung s bezogen auf den Mittelwert in Prozent angegeben [KT 82]:

$$F = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (19)$$

Anhang C: Thermophysikalische Daten

Nachfolgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung von relevanten thermophysikalischen Daten bei Raumtemperatur soweit sie in der Literatur vorhanden sind.

| Name | Formel | MG [g/mol] | α [cm ² /s] | κ [W/cmK] | C_p [J/gK] | ρ [g/cm ³] |
|--------------|---|------------|-------------------------------|------------------|--------------|-----------------------------|
| Kupfer | Cu | 63,54 | 1,13 | 3,90 | 0,385 | 8,94 |
| Bronze Rg5 | CuSn ₅ Zn ₅ Pb ₅ | / | 0,25* | 0,7 | 0,371 | 8,7 |
| Cuprit | Cu ₂ O | 143,08 | 0,02* | 0,056 | 0,45 | 6,00 |
| Tenorit | CuO | 79,55 | / | / | 0,5335 | 6,3 |
| Brochantit | Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ | 452,3 | / | / | 0,717 | 3,97 |
| Antlerit | Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ | 354,71 | / | / | / | 3,88 |
| Chalkanthit | CuSO ₄ *5H ₂ O | 249,68 | 0,009* | 0,023 | 1,1224 | 2,284 |
| Kupfersulfat | CuSO ₄ | 159,6 | 0,0094* | 0,021 | 0,62 | 3,65 |

* berechnet aus $\alpha = (\kappa / C_p \times \rho)$

Literatur:

Touloukian *et.al.* [TPHN 73], [TPHK 70], [TB 70]

Rösler [Rös 91]

Weast [Wea 74]

Gmelin [Gme 51]

Anmerkungen zu den Substanzen:

Bronze Rg5 ist eine Rotguß-Bronze mit der Zusammensetzung CuSn₅Zn₅Pb₅ nach DIN 1705. Als Chalkanthitpulver wurde das Kupfersulfat-Pentahydrat CuSO₄ * 5H₂O (Merk) verwendet. Nach dem Feinmahlen der blauen Kristalle wurde ein Chalkanthitpellet unter den gleichen Bedingungen analog zu den anderen Patinapulverpellets hergestellt. Die Antlerit/Brochantitmischschichten (Kapitel 5.3) sind durch verschiedene Patinierungs-lösungsansätze präpariert worden. Die Angabe - beispielsweise Ansatz 40 - ist eine interne Bezeichnung der Präparatoren vom Institut ISCA, Wien, die diese Mischschichten im Rahmen des EU-Projektes ENV4-CT 95-0098 hergestellt haben [EU 99].

Anhang D: Mineralogische Charakterisierung der Patinamineralien durch Röntgendiffraktometrie

Die Zusammensetzung mineralischer Phasen wird in der Analytik häufig mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Dieses röntgenographische Verfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an dem Gitter des Minerals. Die quantitative Beziehungen, die bei der Beugung und Interferenz an dem Gitter bestehen, werden durch die Braggsche Gleichung erfaßt:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (20)$$

Die nachfolgenden Beugungsspektren wurden an den künstlich patinierten Schichten (Antlerit und Brochantit) mit einem STOE-Diffraktometer von 10 bis 70 (2Theta) aufgenommen. Die diffraktometrischen Spektren wurden mit Hilfe einer geeigneten Software (PDF-2 Sets 1-44 Database) ausgewertet.

Die anderen Mischschichten wurden im Rahmen des EU-Projektes ENV4-CT 95-0098 von den EU-Kooperationspartnern aus Wien röntgenographisch untersucht [EU 99].

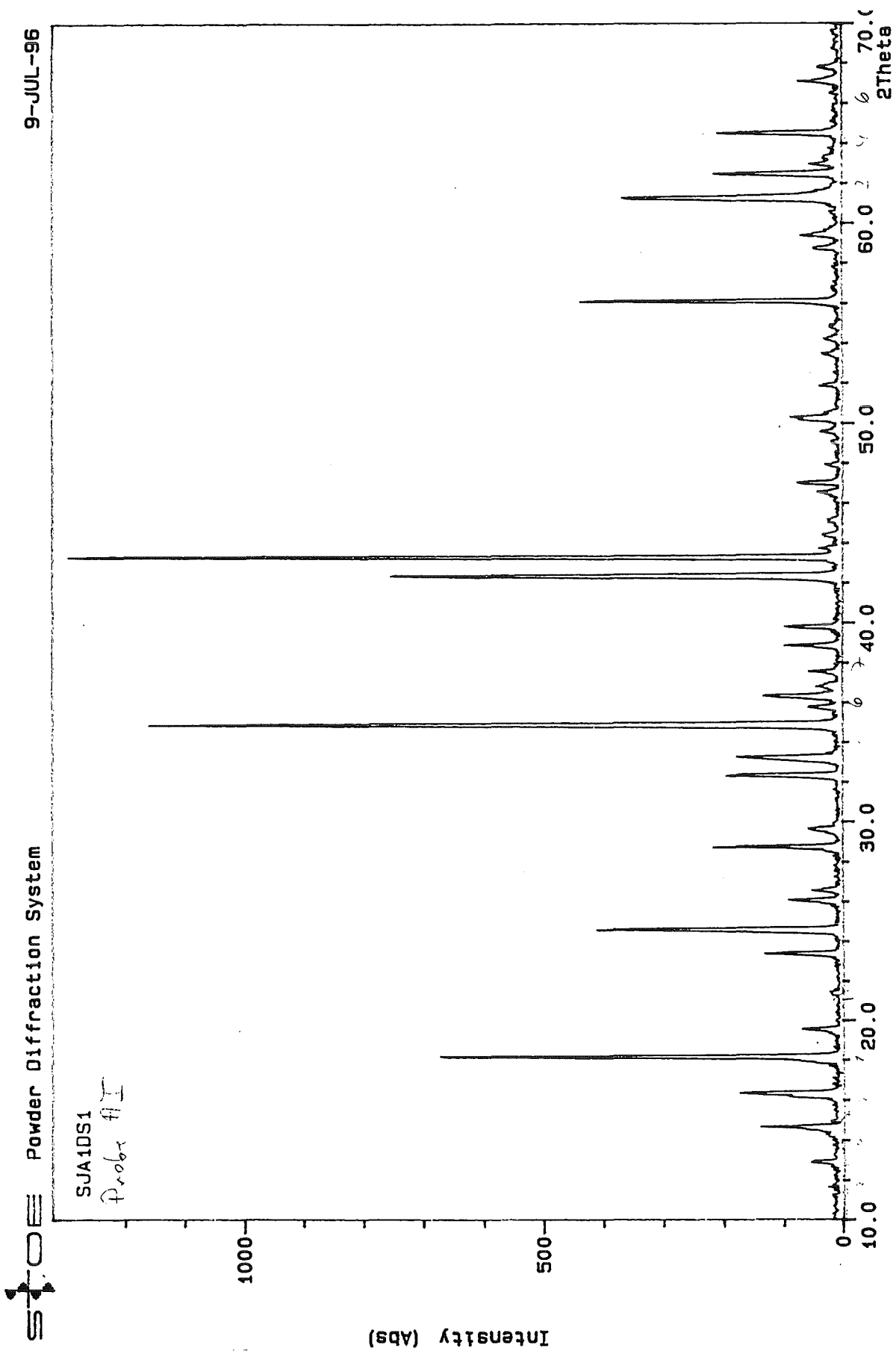


Abb. 7.1: Diffraktometrisches Spektrum von künstlichem Anthlerit

Reflexe und Intensitäten der röntgendiffraktometrischen Aufnahme von AntleritWellenlänge: Cu $K\alpha_1$ - 1,54056

[Antlerit syn: 1,5418]

| Reflexe: | | Element: | Elementreflexe: | | Elementreflexe: | | h k l | Intensität: | Intensität soll: |
|----------|---------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|--------------|-------------|------------------|
| d | 2-theta | | d theo. | Differenz d | 2-theta | Diffr. 2th | | | |
| 6.025598 | 14.689 | Antlerit | 6.01 | 0.0156 | 14.728 | -0.039 | 0 2 0 | 8 | 25 |
| 5.410048 | 16.3711 | Antlerit | 5.4 | 0.01 | 16.402 | -0.031 | 0 1 1 | 11.5 | 25 |
| 4.876049 | 18.1784 | Antlerit | 4.86 | 0.016 | 18.239 | -0.061 | 1 2 0 | 47.6 | 100 |
| 4.523806 | 19.6073 | Antlerit | 4.52 | 0.0038 | 19.625 | -0.018 | 1 1 1 | 4.5 | 10 |
| 3.793945 | 23.4283 | Antlerit | 3.79 | 0.0039 | 23.454 | -0.026 | 1 2 1 | 8.5 | 16 |
| 3.610716 | 24.6353 | Antlerit | 3.6 | 0.0107 | 24.71 | -0.075 | 1 3 0 | 28.1 | 75 |
| 3.40891 | 26.1188 | Antlerit | 3.4 | 0.0089 | 26.189 | -0.07 | 2 2 0 | 5.8 | 10 |
| 3.09994 | 28.7754 | Antlerit | 3.09 | 0.0089 | 28.871 | -0.096 | 1 3 1 | 13.4 | 16 |
| 3.006469 | 29.6903 | Antlerit | 3 | 0.006469 | 29.757 | -0.067 | 0 4 0 | 3.6 | 18 |
| 2.764632 | 32.3556 | Antlerit | 2.762 | 0.002632 | 32.388 | -0.032 | 1 1 2 | 13.4 | 12 |
| 2.702906 | 33.1155 | Antlerit | 2.698 | 0.004906 | 33.178 | -0.063 | 0 2 2 | 6.5 | 10 |
| 2.689579 | 33.2844 | Antlerit | 2.683 | 0.006579 | 33.369 | -0.085 | 3 1 0 | 12 | 75 |
| 2.568992 | 34.8957 | Antlerit | 2.566 | 0.002992 | 34.939 | -0.043 | 1 2 2 | 80 | 85 |
| 2.505792 | 35.8052 | Antlerit | 2.503 | 0.002792 | 35.847 | -0.042 | 3 2 0 | 3.6 | 25 |
| 2.468095 | 36.371 | Cuprit | 2.47 | 0.003095 | 36.42 | -0.048 | 1 1 1 | 8.7 | 100 |
| 2.261598 | 39.8258 | Antlerit | 2.259 | 0.002598 | 39.875 | -0.049 | 2 2 2 | 6.6 | 14 |
| 2.131427 | 42.3714 | Antlerit | 2.131 | 0.000427 | 42.381 | -0.01 | 0 4 2 | 53.4 | 20 |
| | | <i>u. Cuprit</i> | <i>2.14</i> | <i>-0.0035</i> | <i>42.3</i> | <i>0.0714</i> | <i>2 0 0</i> | | <i>37</i> |
| 2.087048 | 43.3173 | Kupfer | 2.088 | -0.00095 | 43.298 | 0.0193 | 1 1 1 | 100 | 100 |
| 1.947753 | 46.5907 | Antlerit | 1.946 | 0.001753 | 46.636 | -0.045 | 1 6 0 | 2.7 | 10 |
| 1.836102 | 49.6084 | Antlerit | 1.835 | 0.001102 | 49.642 | -0.034 | 4 3 0 | 2.3 | 12 |
| 1.816536 | 50.1795 | Antlerit | 1.814 | 0.002536 | 50.256 | -0.077 | 3 3 2 | 4.6 | 16 |
| 1.811105 | 50.3405 | Kupfer | 1.808 | 0.003105 | 50.434 | -0.093 | 2 0 0 | 5.4 | 46 |
| 1.637046 | 56.1375 | Antlerit | 1.634 | 0.003046 | 56.253 | -0.115 | 5 1 0 | 30.7 | 16 |
| 1.570115 | 58.7585 | Antlerit | 1.566 | 0.004115 | 58.93 | -0.172 | 4 5 0 | 3.2 | 14 |
| 1.554633 | 59.402 | Antlerit | 1.551 | 0.003633 | 59.557 | -0.155 | 3 5 2 | 4.5 | 16 |
| 1.502597 | 61.6787 | Antlerit | 1.5 | 0.002597 | 61.799 | -0.12 | 0 8 0 | 2.4 | 10 |
| | | <i>u. Cuprit</i> | <i>1.51</i> | <i>-0.0074</i> | <i>61.35</i> | <i>0.3287</i> | <i>2 2 0</i> | | <i>27</i> |
| 1.48453 | 62.5131 | Antlerit | 1.481 | 0.00353 | 62.681 | -0.168 | 4 4 2 | 14.4 | 20 |
| 1.442538 | 64.5489 | Antlerit | 1.438 | 0.004538 | 64.779 | -0.23 | 5 1 2 | 13.7 | 10 |

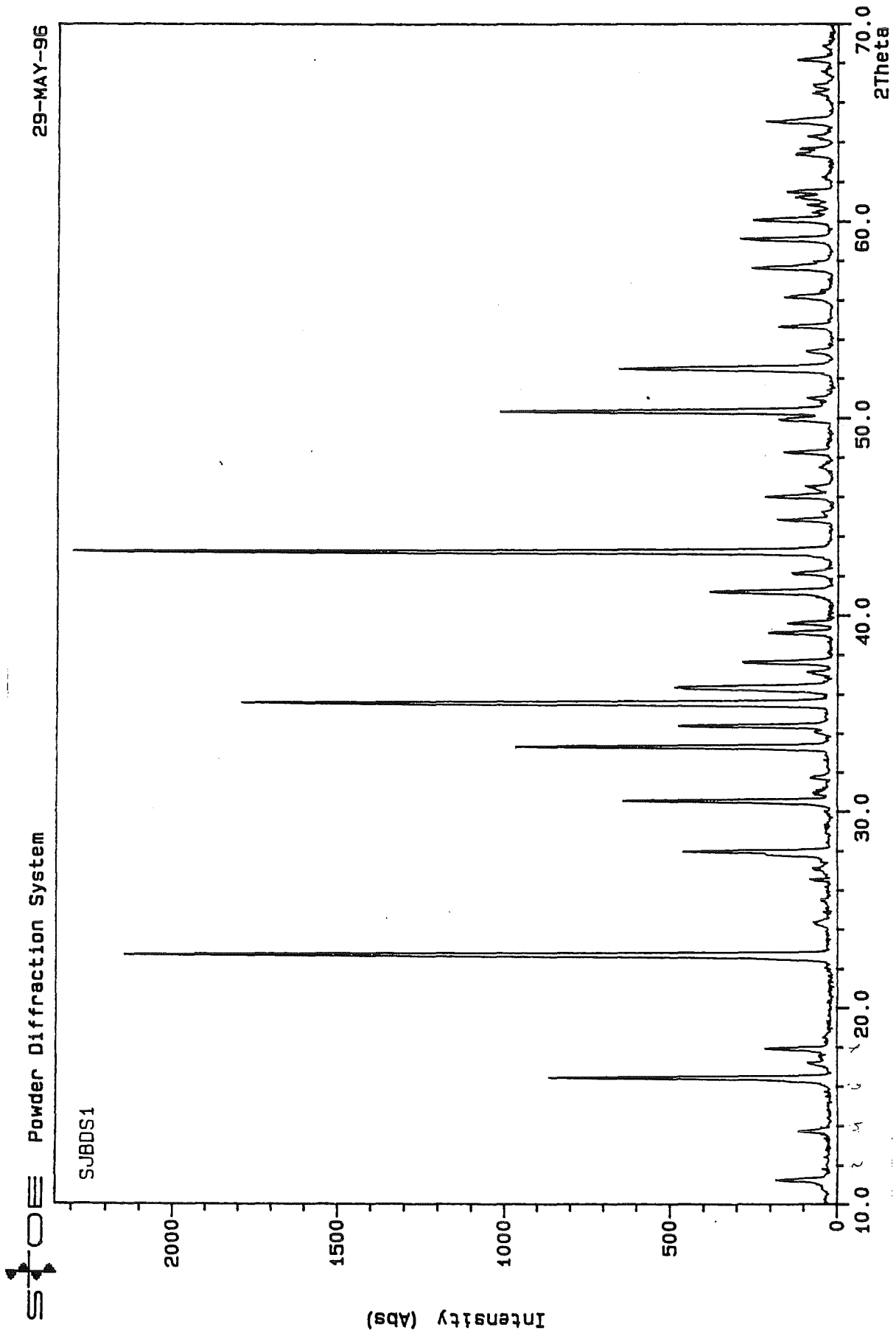


Abb. 7.2: Diffraktometrisches Spektrum von künstlichem Brochantit

Reflexe und Intensitäten der röntgendiffraktometrischen Aufnahme von BrochantitWellenlänge: Cu $K\alpha_1$ - 1,54056

[Brochantit O: 1,54056; Brochantit M: 1,54059]

| Reflexe: | | Element: | Elementreflexe: | | Elementreflexe: | | h k l | Intensität: | Intensität soll: |
|----------|----------|------------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------|------------------|-------------|---------------------|
| d | 2-theta | | d theo. | Differenz d | 2-theta | Diff. 2th | | | |
| 7.834338 | 11.285 | Brochantit | 7.797 | 0.037338 | 11.34 | -0.055 | 1 1 0 | 7.1 | 11 |
| 6.433834 | 13.7523 | Brochantit | 6.375 | 0.058834 | 13.88 | -0.1277 | 2 0 0 | 4.2 | 77 |
| 5.377119 | 16.4721 | Brochantit | 5.353 | 0.024119 | 16.547 | -0.0749 | 2 1 0 | 36.8 | 66 |
| 5.145058 | 17.2205 | Brochantit | 5.15 | -0.004942 | 17.204 | 0.0165 | 0 1 1 | 3.2 | 6 |
| 4.931929 | 17.9707 | Brochantit | 4.927 | 0.004929 | 17.989 | -0.0183 | 0 2 0 | 9 | 6 |
| 3.906276 | 22.7454 | Brochantit | 3.898 | 0.008276 | 22.795 | -0.0496 | 3 1 0, 2 2 0 | 90.7 | 100 |
| 3.205542 | 27.8081 | Brochantit | 3.22 | -0.014458 | 27.681 | 0.1271 | (-3) 2 0 | 6.7 | 2 |
| 3.181825 | 28.0195 | Brochantit | 3.188 | -0.006175 | 27.965 | 0.0545 | 4 0 0, 1 3 0 | 18.8 | 48 |
| 2.921348 | 30.5762 | Brochantit | 2.92 | 0.001348 | 30.591 | -0.0148 | 2 3 0 | 27 | 19 |
| 2.68381 | 33.358 | Brochantit | 2.676 | 0.00781 | 33.459 | -0.101 | 4 2 0 | 41.1 | 49 |
| 2.627082 | 34.1001 | Brochantit | 2.625 | 0.002082 | 34.129 | -0.0289 | 1 1 2, -3 1 2 | 2.2 | 4 |
| 2.602327 | 34.4346 | Brochantit | 2.599 | 0.003327 | 34.481 | -0.0464 | 3 3 0 | 20.7 | 15 |
| 2.519648 | 35.6017 | Brochantit | 2.519 | 0.000648 | 35.612 | -0.0103 | 0 2 2, -2 2 2 | 76.3 | 81 |
| 2.464091 | 36.4322 | Brochantit | 2.469 | -0.004909 | 36.358 | 0.0742 | 5 1 0, 0 4 0 | 19.8 | 17 |
| | | <i>u. Cuprit</i> | 2.465 | -0.000909 | 36.419 | 0.0132 | 1 1 1 | " | 100 |
| 2.385704 | 37.6735 | Brochantit* | 2.384 | 0.001704 | 37.703 | -0.0295 | 1 2 2, -3 2 2 | 12.3 | 12 |
| 2.298425 | 39.1613 | Brochantit* | 2.298 | 0.000425 | 39.17 | -0.0087 | 2 4 0 | 8.9 | 6 |
| 2.271356 | 39.6475 | Brochantit* | 2.265 | 0.006356 | 39.765 | -0.1175 | 5 2 0 | 6.2 | 9 |
| 2.203179 | 40.9284 | Brochantit | 2.202 | 0.001179 | 40.952 | -0.0236 | (-3) 2 2 | 1.6 | 2 |
| 2.187186 | 41.2412 | Brochantit* | 2.187 | 0.000186 | 41.246 | -0.0048 | 0 3 2, -2 3 2 | 16.5 | 12 |
| 2.14119 | 42.1689 | Brochantit | 2.138 | 0.00319 | 42.236 | -0.0671 | 3 1 2, -5 1 2 | 5.7 | 8 |
| | | <i>u. Cuprit</i> | 2.135 | -0.0025 | 42.298 | -0.1291 | 2 0 0 | " | 37 |
| 2.089328 | 43.2677 | Kupfer | 2.088 | 0.001328 | 43.298 | -0.0303 | 1 1 1 | 100 | 100 |
| 2.018496 | 44.867 | Brochantit | 2.014 | 0.004496 | 44.974 | -0.107 | 5 3 0 | 7 | 6 |
| 1.970024 | 46.0335 | Brochantit | 1.9682 | 0.001824 | 46.08 | -0.0465 | 2 3 2, -4 3 2 | 9 | 6 |
| 1.956591 | 46.3679 | Brochantit | 1.9514 | 0.005191 | 46.5 | -0.1321 | 6 2 0, 4 4 0 | 2.2 | 4 |
| 1.949287 | 46.5519 | Brochantit | 1.949 | 0.000287 | 46.56 | -0.0081 | 1 5 0 | 3.5 | 6 |
| 1.88288 | 48.2962 | Brochantit | 1.8829 | -0.000002 | 48.297 | -0.0008 | 2 5 0 | 6.5 | 4 |
| 1.824544 | 49.9442 | Brochantit* | 1.8224 | 0.002144 | 50.008 | -0.0638 | 3 3 2, -5 3 2 | 6.7 | 8 |
| 1.810288 | 50.3648 | Kupfer | 1.808 | 0.002288 | 50.434 | -0.0692 | 2 0 0 | 43.3 | 46 |
| 1.74049 | 52.5353 | Brochantit | 1.7402 | 0.00029 | 52.546 | -0.0107 | 2 4 2, -4 4 2 | 27.9 | 18 |
| 1.713599 | 53.4245 | Brochantit | 1.711 | 0.002599 | 53.514 | -0.0895 | (-7) 1 2, -2 3 3 | 3.6 | 6 |
| 1.676554 | 54.7023 | Brochantit | 1.6751 | 0.001454 | 54.755 | -0.0527 | 4 5 0, -6 3 2 | 7.2 | 5 |
| 1.634737 | 56.2238 | Brochantit* | 1.6364 | -0.001663 | 56.163 | 0.0608 | 5 2 2, -2 5 2 | 6.2 | 6 |
| 1.596868 | 57.6805 | Brochantit | 1.5967 | 0.000168 | 57.689 | -0.0085 | (-3) 5 2 | 10.3 | 6 |
| 1.560482 | 59.15171 | Brochantit | 1.5596 | 0.000882 | 59.196 | -0.04429 | 5 5 0, -8 0 2 | 11.8 | 10 |
| 1.537932 | 60.113 | Brochantit | 1.5377 | 0.000232 | 60.125 | -0.012 | 2 5 2, -4 5 2 | 10.3 | 6 |
| 1.51107 | 61.2955 | Cuprit | 1.51 | 0.001068 | 61.345 | -0.0495 | 2 2 0 | 4.2 | 27 |
| 1.505456 | 61.5488 | Brochantit | 1.5052 | 0.000256 | 61.562 | -0.0132 | (-2) 0 4 | 5.9 | 8 |
| 1.432431 | 65.0603 | Brochantit | 1.4327 | -0.000269 | 65.048 | 0.0123 | 8 3 0, -2 6 2 | 8.2 | 6 |
| 1.374076 | 68.1919 | Brochantit | 1.3746 | -0.000524 | 68.164 | 0.0279 | 2 7 0 | 4.9 | 3 |

Anhang E: Häufig verwendete Symbole

| | | |
|-------------|---|---------------------------------------|
| f | Modulationsfrequenz des Anregungslichtes | [Hz] oder [s ⁻¹] |
| λ | Wellenlänge der modulierten Strahlung | [nm] |
| h | Abstand des Detektionslaserstrahl zur Probenoberfläche | [μm] |
| x | Abstand des Detektionslaserstrahls zum Anregungslaserstrahl | [μm] |
| ℓ | Schichtdicke der untersuchten Probe | [μm] |
| α | thermische Diffusivität der Probe (Temperaturleitzahl) | [cm ² s ⁻¹] |
| κ | Wärmeleitfähigkeit der Probe | [W cm ⁻¹ K ⁻¹] |
| ρ | Dichte der Probe | [g cm ⁻³] |
| C_p | spezifische Wärmekapazität | [J g ⁻¹ K ⁻¹] |
| a | thermischer Diffusionskoeffizient | [cm ² s ⁻¹] |
| μ | thermische Diffusionslänge, thermische Eindringtiefe | [cm] |
| β | optischer Absorptionskoeffizient | [cm ⁻¹] |
| μ_β | optische Absorptionslänge | [cm] |
| D | Korngröße | [μm] |
| E | Porosität der Probe | [%] |

8 Literaturverzeichnis

- [ABBS 90] G. Amato, G. Benadetto, L. Baurino, R. Spagnalo, *Appl. Phys. A* **50**, 503, (1990)
- [Ade 92] K. Adelhelm, *Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie zum Nachweis organischer Schadstoffe in Lösungen*, Dissertation Universität Karlsruhe (1992)
- [AM 81] L. C. Aamodt, J. C. Murphy, *J. Appl. Phys.*, **52**, 4903, (1981)
- [AM 83] L. C. Aamodt, J. C. Murphy, *J. Appl. Phys.*, **54**, 581, (1983)
- [AMM 87] L. C. Aamodt, J. C. Murphy, J. W. MacLachlan, in: *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, (Eds. P. Hess, J. Pelzl) Springer Verlag, 385, (1987)
- [Ang 1863] A. J. Angstrom, *Phil. Mag.*, **25**, 130, (1863)
- [AP 96] D. P. Almond, P. M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman & Hall, (1996)
- [Bar 86] H.-J. Bartsch, *Mathematische Formeln*, Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft mbH, Köln, (1986)
- [BDLVPS 97] M. Bertolotti, V. Dorogan, G. Liakhov, R. Li Voti, S. Paoloni, C. Sibilìa, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1521, (1997)
- [Bel 1881] A. G. Bell, *Philos. Mag.*, **11**, 510, (1881)
- [BFB 80] A. C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 130, (1980)
- [BFSFSS 88] M. Bertolotti, L. Fabbri, C. Sibilìa, A. Ferrari, N. Sparvieri, G. Suber, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 14, (1988)
- [BKP 86] B. K. Bein, S. Krueger, J. Pelzl, *Can. J. Phys.*, **51**, 336, (1986)
- [BLVRSS 92] M. Bertolotti, G. Liakhov, R. Li Voti, F. G. Ricciardiello, N. Sparvieri, C. Sibilìa, *Materials Lett.*, **13**, 51, (1992)
- [Boh 92] B. Bohnert, *Transversale und kollineare Photothermische Ablenkungspektroskopie zur Untersuchung wäßriger Systeme anorganischer und umweltrelevanter organischer Schadstoffe*, Dissertation Universität Karlsruhe (1992)

- [BS 91] B. Büchner, H.W. Schock, in *Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*, (Eds. D. Bicanic) Springer Verlag, 406, (1991)
- [BTO 97] Physik - Handbuch des Faserherstellers BTO (1997)
- [Bus 79] G. Busse, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 759, (1979)
- [Bus 84] G. Busse, *Nondestructive Testing in Photoakustik Effect Principles and Application*, (Eds. E. Lüscher, P. Korpiun, H.-J. Coufal, R. Tilgner) Vierweg & Sohn Braunschweig, 319, (1984)
- [BVLS 93] M. Bertolotti, R. Li Voti, G. Liakhou, C. Sibilìa, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 1576, (1993)
- [BVW 87] G. Busse, D. Vergne, B. Wetzel, in *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, (Eds. P. Hess, J. Pelzl) Springer Verlag, 427, (1987)
- [BW 92] G. Busse, H.G. Walther, *Photothermal Nondestructive Evaluation of Materials with Thermal Waves*, in *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena* (Ed. A. Mandelis), 207, (1992)
- [CF 86] F. Carbonnier, D. Fournier, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1126, (1986)
- [CJ 59] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford at the Clarendon Press, (1959)
- [CNLFB 87] F. Carbonnier, M. Nerozzi, M. Le Liboux, D. Fournier, A. C. Boccara, in: *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, (Eds. P. Hess, J. Pelzl) Springer Verlag, 481, (1987)
- [Die 67] K. Dies, *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*, Springer Verlag, (1967)
- [DP 81] C. C. Davis, S. J. Petuchowski, *Appl. Opt.*, **20**, 2539, (1981)
- [EU 99] EU-Programm: „Environment and Climate - Area: Environment technologies“, Projekt ENV4-CT95-0098, (1996-1997), Final Report 1999 in Druck
- [FBSA 86] D. Fournier, C. Boccara, A. Skumanich, N. M. Amer, *J. Appl. Phys.*, **59**, 787, (1986)
- [FD 87] J. P. Franey, M. E. Davis, *Corros. Sci.*, **27**, 659, (1987)
- [FFR 80] J. J. Freeman, R. M. Friedman, H. S. Reichard, *J. Phys. Chem.*, **84**, 315, (1980)

- [FK 85] H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, (1985)
- [FSSSA 94] W. Faubel, T. Schulz, B. S. Seidel, E. Steinle, H.-J. Ache, *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique III, 4, C7-531*, (1994)
- [GGRS 94] G. Goch, J. Geerkens, M. Reick, B. Schmitz, *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique III, 4, C7-319*, (1994)
- [GM 84] F. Garbassi, E. Mello, *Studies in Conservation*, **29**, 172, (1984)
- [Gme 51] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Kupfer, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, (1951)
- [GNF 87] T. E. Graedel, K. Nassau, J. P. Franey, *Corros. Sci.*, **27**, 639, (1987)
- [Got 96] W. Gottwald, *Instrumentell-analytisches Praktikum*, VCH, Weinheim, (1996)
- [Gra 87] T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, **27**, 741, (1987)
- [Gup 92] R. Gupta, *Principles of photothermal spectroscopy in fluids*, in *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena* (Eds. A. Mandelis), 96, (1992)
- [Hes 89] P. Hess, *Principles of Photoacoustic and Photothermal Analysis, Photoacoustic in: Photothermal and Photochemical Processes in Gases*, (Eds. P. Hess), *Top. Curr. Phys.*, Springer Verlag, **46**, (1989)
- [HHK 85] T. Hata, T. Hatsuda, T. Komatsu, *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, 1463, (1985)
- [HMS 97] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 6. Auflage, VDI Springer Verlag (1997)
- [Hof 98] G. R. A. Hofmann, *Photoakustische Untersuchungen zur Tiefenprofilierung und Quantifizierung von Feststoffen unter Verwendung von Continous- und Step-Scan FT-IR als Aufnahmetechnik*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1998)
- [HP 94] W. Hurler, M. Pietralla, *J. Phys. IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique III, 4, C7-627*, (1994)
- [Ing 89] L. J. Inglehart, in: *Photoacoustic and Photothermal Phenomena II*, (Eds. J. C. Murphy, J. W. Maclachlan Spicer, L. C. Aamodt, B. S. H. Royce) Springer Verlag, 40, (1989)

- [JABF 81] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Optics*, **20**, 1333, (1981)
- [KF 88] M. V. Klein, T. E. Furtak, *Optik*, Springer Verlag, (1988)
- [KH 87] M. Kallfass, G. Hörz, *Pract. Met.*, **24**, 1, (1987)
- [Khu 94] Q. E. Khuen, *Kolloid- und Farbstoffuntersuchungen mit der transversalen photothermischen Ablenkung*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [KLRFT..86] P. K. Kuo, M. J. Lin, C. B. Reyes, L. D. Favro, R. L Thomas, D. S. Kim, S.-Y. Zhang, L. J. Inglehart, D. Fournier, A. C. Boccara, N. Yacoubi, *Can. J. Phys.*, **64**, 1165, (1986)
- [KM 31] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.*, **12**, 593, (1931)
- [Krä 98] A. Krätschmer, persönliche Mitteilung (1998)
- [KSFT 86] P. K. Kuo, E. D. Sendler, L. D. Favro, R. L Thomas, *Can. J. Phys.*, **64**, 1168, (1986)
- [KT 87] F. W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, (1982)
- [LFB 85] F. Lepoutre, D. Fournier, A.C. Boccara, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1009, (1985)
- [Liv 91] R. A. Livingston, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1400, (1991)
- [LM 87] M. Liezers, R. M. Miller, in: *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, (Eds. P. Hess, J. Pelzl) Springer Verlag, 437, (1987)
- [LRLI 87] E. Le Gal La Salle, J. P. Roger, F. Lepoutre, L. J. Inglehart, in: *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, (Eds. P. Hess, J. Pelzl) Springer Verlag, 396, (1987)
- [Mac 98] M. Mach, persönliche Mitteilung (1998)
- [Man 83] A. Mandelis, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3404, (1983)
- [Mat 80] E. Mattson, *Br. Corros. J.*, **15**, 6, (1980)
- [McGRB 85] S. McGovern, B. S. H. Royce, J. B. Benziger, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1710, (1985)
- [MH 82] E. Mattson, R. Holm, in: *Atmospheric Corrosion*, (Eds. H.W. Ailor), 365, (1982)

- [MKA 91] M. Maar-Stumm, H. Klewe-Nebenius, H.-J. Ache, in: *Wiener Berichte Über Naturwissenschaften In Der Kunst* (Eds. A. Vendl, B. Pichler, J. Weber, R. Erlach, G. Banik), Vol 6-8, 181, ISCA, Hochschule für Angewandte Kunst, Wien, (1989-1991)
- [MM 92] M. Munidasa, A. Mandelis, *Photothermal imaging and microscopy*, in *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena* (Eds. A. Mandelis), 300, (1992)
- [MMZ 91] M. Mach, R. Müller, C. Zocher, in: *Wiener Berichte Über Naturwissenschaften In Der Kunst* (Eds. A. Vendl, B. Pichler, J. Weber, R. Erlach, G. Banik), Vol 6-8, 191, ISCA, Hochschule für Angewandte Kunst, Wien, (1989-1991)
- [MR 88] M. Mach, U. Reinhardt, in: *Wiener Berichte Über Naturwissenschaften In Der Kunst* (Eds. A. Vendl, B. Pichler, J. Weber, R. Erlach, G. Banik), Vol 4-5, 220, ISCA, Hochschule für Angewandte Kunst, Wien, (1987-1988)
- [MRS 88] M. Mach, U. Reinhardt, R. Snethlage, in: *Wiener Berichte Über Naturwissenschaften In Der Kunst* (eds. A. Vendl, B. Pichler, J. Weber, R. Erlach, G. Banik), Vol 4-5, 214, ISCA, Hochschule für Angewandte Kunst, Wien, (1987-1988)
- [Mül 90] A. Müller, *Chinz*, **24**, 280, (1990)
- [MVG 89] M. Monson, R. Vyas, R. Gupta, *Appl. Opt.*, **28**, 2554, (1989)
- [NGMG 87] K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Miller, T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, **27**, 669, (1987)
- [Off 98] G. Offermann, persönliche Mitteilung (1998)
- [Opi 87] R. L. Opila, *Corros. Sci.*, **27**, 685, (1987)
- [PB 90] J. Pelzl, B. K. Bein, *Phys. Bl.*, **46**,12, (1990)
- [PFB 87] J. Pelzl, D. Fournier, A. C. Boccara, in *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, (Eds. P. Hess, J. Pelzl) Springer Verlag, 241, (1987)
- [Pic 96] B. Pichler, persönliche Mitteilung (1996)
- [PJBA 61] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbot, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679, (1961)
- [PS 90] R. S. Pandurangi, M. S. Seehra, *Anal. Chem.*, **62**, 1943, (1990)

- [Rey 88] C. B. Reyes, *Thermal wave measurement of thermal diffusivities of solids*, Ph. D. Thesis, Wayne State Univ., (1988)
- [RG 75] A. Rosencwaig, A. Gersho, *Science*, **190**, 556, (1975)
- [RJK 92] J. Rantala, J. Jaarinen, P. K. Kuo, *Appl. Phys. A* **55**, 586, (1992)
- [Ros 73] A. Rosencwaig, *Opt. Commun.*, **7**, 305, (1973)
- [Ros 75] D. Rosenberger, *Technische Anwendungen des Lasers*, Springer Verlag, (1975)
- [Ros 90] A. Rosencwaig, in: *Rev. Progr. Quant. NDE*, **9**, (Eds. D. O. Thompson, D. E. Chimenti), 2031, Plenum, New York, (1990)
- [Ros 94] A. Rosencwaig, in: *Nondestruktive Evaluation, Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology II*, (Eds. A. Mandelis), 74, (1994)
- [Rös 91] H. J. Rösler, *Lehrbuch der Mineralogie*, 5. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991)
- [RS 70] P. Ramamurthy, E. A. Secco, *Can. J. Chem.*, **48**, 3510, (1970)
- [RWKJT 93] J. Rantala, L. Wei, P. K. Kuo, J. Jaarinen, M. Luukkala, R. L. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **73**, 2714, (1993)
- [Sec 88] E. A. Secco, *Can. J. Chem.*, **66**, 329, (1988)
- [SFKVA 95] A. Salnick, W. Faubel, H. Klewe-Nebenius, A. Vendl, H.-J. Ache, *Corros. Sci.*, **37**, 741, (1995)
- [SF 95] A. O. Salnick, W. Faubel, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 1516, (1995)
- [Sch 30] W. Schottky, *Physik. Zeitschrift*, **31**, 913, (1930)
- [Sch 94] T. S. Schulz, *Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Spurenanalyse in flüssigen Systemen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1994)
- [Sch 98] B. Schulz, IMF I, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, persönliche Mitteilungen (1998)
- [Sei 95] B. S. Seidel, *Die Photothermische Interferometrie als miniaturisiertes Detektorsystem für Schadstoffe in Flüssigkeiten und in Gasen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1995)

- [SL 92] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer - Verlag Berlin, (1992)
- [SSF 89] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, J. Fernandez, *J. Appl. Phys.*, **65**, 4151, (1989)
- [SSF 91] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, J. Fernandez, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1216, (1991)
- [SSOPGVM 97] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, A. Ocariz, L. Pottier, L. M. Villar, E. Macho, *Appl. Phys. A* **65**, 15, (1997)
- [SST 98] A. Salazar, A. Sanchez-Lavega, J. M. Terron, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3031, (1998)
- [Ste 96] E. Steinle, *Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Kapillarelektrophorese und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie*, Dissertation Universität Karlsruhe (1996)
- [SW 87] E. A. Secco, G. C. Worth, *Can. J. Chem.*, **65**, 2504, (1987)
- [Tam 86] A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 381, (1986)
- [TPHN 73] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, M. C. Nicolasu, *Thermal Diffusivity*, IFI/Plenum, New York (1973)
- [TPHK 70] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, *Thermal Conductivity*, IFI/Plenum, New York (1970)
- [TB 70] Y. S. Touloukian, E. H. Buyco, *Specific Heat*, IFI/Plenum, New York (1970)
- [Tur 98] T. Turek, persönliche Mitteilung (1998)
- [Ver 24] W. H. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 839, (1924)
- [Ver 27] W. H. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 113, (1927)
- [Wei 82] P. Weil, in: *Science and Technology in the Service of Conservation*, (Eds. N. S. Brommelle), International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, 130, (1982)
- [Wei 93] L. Wei, *Thermal property characterization of single crystal diamond with varying isotopic composition*, Ph. D. Thesis, Wayne State Univ., (1993)
- [Wea 74] E. A. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, (1974)

- [Zac 85] D. W. Zachmann, in: *Veröffentlichungen des städtischen Museums Braunschweig, „Der Braunschweiger Löwe“*, (Hrsg. G. Spies) Reihe B, 6, 207, (1985)
- [ZGWN 94] H. Zhang, S. Gissinger, G. Weides, U. Netzelmann, *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique III*, 4, C7-603, (1994)