Photoakustische Online-Spektroskopie von Schichten im Nanometer-Bereich

Dissertation
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

Im Promotionprogramm - Grundprogramm Chemie
der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Heinrich Prinzhorn
aus Göttingen

Göttingen 2013

Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Bernd Abel
Prof. Dr. Jürgen Troe

Mitglieder der Prüfungskommission:

Referent:

Prof. Dr. Bernd Abel

Korreferent:

Prof. Dr. Jürgen Troe

weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Peter Botschwina
Prof. Dr. Michael Buback
Prof. Dr. Hartmut Laatsch
Prof. Dr. Jörg Schröder

Tag der mündlichen Prüfung:

28. März 2013

Die polyglotte Katze

Die Katze sitzt vorm Mauseloch,
in das die Maus vor kurzem kroch,
und denkt: "Da wart nicht lang ich,
die Maus, die fang ich!"

Die Maus jedoch spricht in dem Bau:
"Ich bin zwar klein, doch bin ich schlau!
Ich rühr mich nicht von hinnen,
ich bleibe drinnen!"

Da plötzlich hört sie - statt "miau"
ein laut vernehmliches "wau-wau"
und lacht: "Die arme Katze,
der Hund, der hatse!
Jetzt muß sie aber schleunigst flitzen,
anstatt vor meinem Loch zu sitzen!"

Doch leider - nun, man ahnt's bereits -
war das ein Irrtum ihrerseits,
denn als die Maus vors Loch hintritt -
es war nur ein ganz kleiner Schritt -
wird sie durch Katzenpfotenkraft
hinweggerafft!

Danach wäscht sich die Katz die Pfote
und spricht mit der ihr eignen Note:
"Wie nützlich ist es dann und wann,
wenn man 'ne fremde Sprache kann ...!"

Heinz Ehrhardt

Danksagung

Für die interessante Aufgabenstellung, seine engagierte Unterstützung und die Hilfsbereitschaft sowie für die Möglichkeit, weiter Göttingen als Wohnort behalten zu dürfen, bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Abel. Die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die freundliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich danke Herrn Prof. Dr. Jürgen Troe die freundliche Übernahme des Korreferats. Die Nähe zu seiner Abteilung und das geschaffene Umfeld waren ein idealer Nährboden.

In ganz besonderen Maße möchte ich einem Kollegen und gutem Freund danken: Dr. Aleš Charvát. Er hat nicht nur die wesentlichsten Komponenten des Aufbau konstruiert, sondern ist auch neben der Arbeit in guter Zuhörer und Weggefährte. Durch Aleš ist mir das Wort *single trail* und auch die Verwendung geläufig geworden.

Den Mitarbeitern der ausgezeichneten Werkstätten des Göttinger Instituts für Physikalische Chemie unter der Leitung von Volker Meyer und Andreas Knorr sei für die mitdenkende und außerordentlich kompetente Mitwirkung an mechanischen und elektronischen Bauteile gedankt.

Dem Technologiezentrum und dem Team der Paintline der Firma Novelis Deutschland GmbH aus Göttingen gebührt Dank für das geschenkte Vertrauen, die kollegiale Zusammenarbeit und die Finanzierung eines gelungenen Projektes.

Ganz sicher ist aber, dass ohne die Unterstützung meiner Familie und ganz besonders meiner wundervollen Frau Jacqueline, ein Schriftwerk wie dieses niemals möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung und Aufgabenstellung	3
1.1 Lackieren von Aluminium	4
1.1.1 Die natürliche Oxidschicht von Aluminium	5
1.2 Die chromalthaltige Vorbehandlung	7
1.2.1 Der rechtliche Rahmen als treibende Kraft	9
1.3 Die chromfreie Vorbehandlung	12
1.3.1 Chemie und Eigenschaften chromfreier Vorbehandlungen	13
1.3.2 Das Auftragungsverfahren der Vorbehandlung	16
2 Theorie und Anwendungen der Photoakustik-Spektroskopie	19
2.1 Historie	19
2.2 Prinzip der Photoakustik	21
2.3 Photoakustik als Methode	22
2.4 Mechanismus der Photoakustik	24
2.4.1 Modulationsschema	24
2.4.2 Akustische Kopplung	27
2.4.3 Photoakustische Prozesse	28
2.4.4 Detektoren	32
2.4.5 Theorie der Thermischen Expansion - Druckamplitude	32
2.4.6 Theorie der Ausbreitung von Schallwellen	37
3 Experimentelles	41
3.1 Lasersystem	42
3.2 Detektion des Schallsignals	43

3.3	Analyse der detektierten Signale	46
3.4	Die Integration als Messmittel bei der Fa. Novelis	48
3.4.1	Überblick	48
3.4.2	Traverse und Energiekette	49
3.4.3	Probenteller	50
3.4.4	Software	50
3.4.5	Sicherheitsaspekte	54
4	Ergebnisse	57
4.1	Validierung und Charakterisierung des Schallsignals	57
4.1.1	Vergleich des Mikrofons mit einem Piezofilm	59
4.1.2	Schallsignal - Abhängigkeit vom Abstand	61
4.1.3	Schallsignal - Abhängigkeit vom Winkel	63
4.1.4	Schallsignal - Abhängigkeit von der Laserenergie	65
4.1.5	Schallsignal - Abhängigkeit von der Proben­temperatur	66
4.1.6	Eliminierung von Hintergrundgeräuschen	66
4.2	Die Verwendung als Online-Messmittel	68
4.2.1	Die 1-Punkt-Kalibrierung	71
4.3	Makroskopische Experimente zur Vorbehandlung	74
4.3.1	Absorptionsspektrum der Vorbehandlung	74
4.3.2	Absorptionskoeffizient der Vorbehandlung	76
4.4	Mikroskopische Untersuchungen der Vorbehandlung	78
4.4.1	TEM cross-section	79
4.4.2	FTIR	84
4.4.3	GDOES	87
4.4.4	SIMS	91
4.4.5	XPS	94
4.4.6	RFA	100
4.4.7	PASUV	103
5	Diskussion	105
	Anhang	109

Abbildungsverzeichnis	115
Tabellenverzeichnis	119
Literaturverzeichnis	121
Lebenslauf	127

Zusammenfassung

Die Messung der Schichtdicke und die Charakterisierung von Oberflächen ist in modernen Produktionsprozessen von elementarem Interesse. Fehler wirken sich nicht nur unmittelbar sondern auch in der Weiterverarbeitung zum Endprodukt aus. In der Praxis werden zunehmend immer dünnere Schichten und edlere Materialien verarbeitet, was neue Verfahren notwendig macht.

In dieser Arbeit sind mechanischer Aufbau, optische Komponenten, elektronische Bauteile und Eigenschaften eines Messsystems beschrieben, welches erstmals in der Lage ist, den Mengenauftrag trockener Konversions-Schutzschichten auf Aluminiumsubstraten hochempfindlich, berührungslos und nicht-destruktiv zu bestimmen. Das Messsystem ist bereits seit einigen Monaten im industriellen Einsatz.

Die Messergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit in einen Kontext vielfältiger Analysemethoden gesetzt und es konnte gezeigt werden, dass die anorganischen Komponenten der Konversionsschicht maßgeblichen Anteil an der Signalbildung haben. Entscheidend für die Qualität der Beschichtung von Substraten mit Vorbehandlung ist die Bestimmung des Zirkoniumgehalts. Die Robustheit der Methode gegenüber Störungen durch andere Parameter (Abstand, Energie, Trocknungs-Temperatur und anderen) wurde erwiesen.

Im Vergleich mit anderen kommerziell verfügbaren Methoden zeigt das entwickelte Messsystem keine größeren Schwächen. Es kann prinzipiell nicht nur für Konversionsschichten, sondern außerdem für viele andere Schichtsysteme genutzt werden. Das in dieser vorgestellte Messsystem und seine grundlegende Funktionsweise wurden am 18. Februar 2014 zum Patent in den USA eingereicht.

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die globale Nachfrage nach Aluminium ist in den vergangenen Jahren stark angestiegen - nicht zuletzt aufgrund der dynamischen wirtschaftlichen Entwicklungen in Asien. Im Jahr 2010 wurden weltweit 49 Millionen Tonnen (Primär (41 Mio.t)- und Sekundäraluminium (8 Mio.t) produziert. Nach einer kontinuierlichen Steigerung der Produktion seit 2001 und einem Rückgang in 2009 (-6,8%) ist in 2010 wieder ein Zuwachs der Produktion um 10,7 % gegenüber 2009 zu verzeichnen¹.

Treibende Kraft hinter dieser Entwicklung sind die Eigenschaften von Aluminium und seiner Legierungen: Sein ausgezeichnetes Verhältnis von hoher Festigkeit zu geringen Gewicht macht es für eine Vielzahl von Anwendungen in der Automobilbranche und anderen Gebieten interessant. Der Einsatz von maßgeschneiderten Aluminiumlegierungen, besonders im maritimen Umfeld, leidet allerdings unter der erhöhten Anfälligkeit zur Korrosion gegenüber Reinstaluminium. Während in der Vergangenheit giftige chrom-haltige Schutzschichten eingesetzt wurden, drängt der Gesetzgeber zur Verwendung von chrom-freien Schutzschichten. Die Online-Bestimmung des Auftrags von chrom-freien Schutzschichten innerhalb eines industriellen Beschichtungsprozesses ist von essentieller Bedeutung für die spätere Langzeit-Qualität des Produktes. Die erzielten Schichtdicken liegen deutlich unterhalb von 1 μm .

Ultradünne Filme mit Schichtdicken im Nanometer-Bereich besitzen eine Vielzahl von Anwendungen in Optik und der Oberflächenbehandlung im Allgemeinen.

¹Website des Gesamtverbands der Aluminiumindustrie (GDA): <http://www.aluinfo.de/>

Ihre gleichmäßige Herstellung und zuverlässige Charakterisierung stellt eine große Herausforderung für den Produzenten dar. Die Methode der Photoakustik kann hier wertvolle Beiträge liefern.

Die häufigsten und erfolgreichsten Anwendungen des photoakustischen Effekts sind die hochempfindliche Spurengasanalyse und Analyse von Oberflächen. Ziel der vorliegenden Arbeit waren Entwicklung und Validierung eines Messsystems zur Untersuchung dünner Filme auf Metallsubstraten. Diese Aufgabe beinhaltete die Konstruktion, den experimentellen Aufbau, die Auswahl geeigneter Sensoren und Auswertemethoden, die Langzeitanalyse unter industriellen Bedingungen sowie die Entwicklung einer entsprechenden vollautomatischen Mess- und Steuerungssoftware.

Die zielvorgabende Messaufgabe besteht in der nichtdestruktiven berührungslosen Online-Bestimmung des Metallgehalts einer Konversionsschicht auf Aluminiumsubstraten. Die Einhaltung enger Grenzwerte wurde durch die erstmalige Anwendung der photoakustischen Spektroskopie erreicht.

1.1 Lackieren von Aluminium

Aluminium bietet in Vergleich zu anderen Halbzeugen einige interessante Vorzüge. Sein geringes spezifisches Gewicht wird modernen Anforderungen des Flug- und Automobilbaus gerecht und reduziert somit den Ausstoß von Schadstoffen und Treibhausgasen, es besitzt gute elektrische Leitfähigkeit (gewichtszugeordnet ungefähr doppelt so hoch wie Kupfer), lässt sich hervorragend verarbeiten (umformen, zerspanen, fügen) und es lässt sich mit vielen anderen Elementen legieren (Mg, Si, Mn, Zn, Cu, Ti), wodurch sich die Eigenschaften des Aluminiums (Festigkeit, Fließvermögen, mechanische Bearbeitung, Korrosionsschutz) nahezu beliebig einstellen lassen.

Leider zeigt Aluminium auch gewichtige Nachteile: Es ist unedel und neigt insbesondere im Fall vieler Legierungen zu Korrosion. Ohne geeignete Korrosionsschutzmaßnahmen kann es zu Korrosionserscheinungen kommen, die das Aussehen und/oder die Funktion beeinträchtigen.

Da eine freie Farbwahl von vielen Produzenten angefordert wird, sind in der Ver-

gangenheit leistungsfähige Konversionsschichten entwickelt worden, welche ein permanentes Haften des Lackes trotz der natürlichen Oxidschicht ermöglichen. Der typische Aufbau eines farbig lackierten Aluminiumsubstrates ist hier vereinfacht gezeigt:

Abbildung 1.1: Schichtstruktur eines lackierten Aluminiumsubstrats, Größenverhältnisse und Farben nicht repräsentativ

In dieser Darstellung ist nicht berücksichtigt, dass die Vorbehandlung bis zu tausendfach dünner ist als die Dicke des nachfolgenden Primers. Durch die Schichtdicke der Vorbehandlung in nanometer-Größenordnung wird klar, dass gegen mechanische Beeinträchtigungen (Kratzer, etc.) ihre Schutzfunktion nicht ausreicht. Die Vorbehandlung wird daher im Korrosionsschutz durch den Primer unterstützt. Die in dieser Arbeit behandelte chromfreie Vorbehandlung ist farblos, die chromhaltige bei hohen Schichtdicken leicht bräunlich.

1.1.1 Die natürliche Oxidschicht von Aluminium

Infolge der ausgeprägten Aluminiumeigenschaft, sich mit Sauerstoff zu verbinden, überziehen sich blanke Oberflächen von Aluminium und seine Legierungen an der Luft und im Wasser spontan mit einer dichten Schicht von Aluminiumoxiden:

Im Gegensatz zu anderen Metalloxiden, zum Beispiel Eisenoxid auf Eisen/Rost, haftet diese natürliche Oxidschicht sehr fest. Sie schützt das darunter liegende Aluminium vor weiterer Oxidation und macht es gegenüber Witterungseinflüssen weitgehend korrosionsbeständig, man spricht daher von Passivierung. Die natürliche Oxidschicht ist beständig im Bereich von pH 4,5 bis 8,5 [1, 2]. Der saure oder alkalische Angriff außerhalb dieses Bereiches richtet sich nach der Stärke der Säure oder Lauge und der Einwirkungszeit. Wird die Oxidschicht mechanisch verletzt oder durch Beizen zerstört, bildet sie sich sofort von neuem. Je nach Feuchtigkeitsgehalt der Luft und Zusammensetzung des Wassers unterscheidet sich die Oxidschicht in Aufbau und Dicke[3]:

An trockener Luft und bei normalen Temperaturen wächst eine Oxidschicht von Aluminiumoxid innerhalb weniger Minuten bis zu einigen nanometern Dicke und im Laufe der folgenden Tage bis zum doppelten und dreifachen Wert. Mit steigender Temperatur nehmen Wachstumsgeschwindigkeit und Dicke zu. Oberhalb etwa 500 °C ist die Oxidschicht kristallin, darunter nicht-kristallin bzw. amorph. Die kristalline Form hemmt das weitere Wachstum stärker als die amorphe ².

An feuchter Luft (z.B. an Aluminiumteilen im Hochbau, die der Witterung ausgesetzt sind), wird die Oxidschicht bis zu 1 µm dick, dies ist wesentlich mehr als an trockener Luft. Auch besteht sie hier aus zwei Schichten: Auf dem Aluminium wächst eine nahezu porenfreie Grund- oder Sperrschicht aus amorphem Aluminiumoxid, darüber eine poröse Deckschicht, die neben Aluminiumoxid auch Aluminium-Trihydroxid (wasserhaltiges Aluminiumoxid) enthält und durch Einlagerung von Schmutz und Staub eine graue Färbung annehmen kann. Die Deckschicht schützt Reinaluminium, Reinstaluminium und kupferarme Legierungen selbst in aggressiver Industrieluft vor Korrosion. Bei hoher Luftfeuchtigkeit und

²Website des GDA: <http://www.aluinfo.de>, Stand: 2013

starken Temperaturwechseln kann es vorkommen, dass auf der Deckschicht saure (z.B. schwefeldioxidhaltige) Schweißwassertröpfchen kondensieren; bei längerer Verweildauer vermögen sie punktuell erst die Oxidschicht und dann das Aluminium aufzulösen, wobei sich weißliche Ausblühungen bilden.

In Natur- oder Leitungswasser formt sich eine zweilagige Oxidschicht wie an feuchter Luft. Enthält das Wasser aggressive Chemikalien (z.B. Chlorverbindungen) oder Schwermetalle, ist Lochkorrosion möglich: Kupferionen z.B. dringen durch Poren bis zur Aluminiumoberfläche ein und bilden mit ihr ein galvanisches, das Aluminium auflösendes Element.

Die Oxidschicht bietet also nicht in allen Fällen Schutz vor Korrosion. Oxidschicht und Schutzwirkung lassen sich jedoch durch Einwirken von kochendem Wasser oder heißem Dampf verstärken. Über der Sperrschicht bildet sich dabei innerhalb von Minuten eine bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ dicke Deckschicht aus Aluminium-Monohydrat ("Böhmit"). Sie ist farblos bis milchig und schützt z.B. gegen Frucht- und Milchsäure, genutzt in Lebensmittelverpackungen. Künstliche, farbige und deutliche dickere korrosionsbeständigere Oxidschichten werden durch Eloxieren (meistens: Anodisieren) erzeugt, schränken allerdings die Verarbeitung in kontinuierlichen Prozessen ein. Eine andere Möglichkeit bietet die chemische Passivierung, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll.

1.2 Die chromalthaltige Vorbehandlung

Vor einer erfolgreichen organischen Beschichtung (Lackierung) von Aluminium ist die Erzeugung einer geeigneten Konversionsschicht auf der Oberfläche notwendig. Durch die Konversionsschicht wird die Haftung von Lacken, Klebstoffen und Dichtstoffen verbessert und die Korrosionsbeständigkeit wird erhöht. Die Beschichtung wird von beschädigten Stellen aus nicht durch Korrosion unterwandert und die Haftung bleibt erhalten.

Üblicherweise wurden und werden seit den 1940er Jahren die Konversionsschichten aus Chrom(VI)-haltigen und Chrom(III)-haltigen Lösungen (z.B. *Alodine*® der Firma *Henkel*) erzeugt[1], welche schon im Jahr 1907 von Cushman beschrieben wurden[4] und bereits im Jahr 1916 durch Bauer und Vogel ihre Anwendung auf

Aluminium fanden. Im Wesentlichen kann zwischen drei Chromatierv Verfahren unterschieden werden, die auch in DIN 50939: *Chromatieren von Aluminium* bzw. DIN EN 12487: *Gespülte und nicht gespülte Chromatierüberzüge auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen* beschrieben werden.

Wie Thomas P. Schuman in einem Buch von Kutz[3] beschreibt, ähnelt die Entwicklung von chemischen Konversionsschichten auf Chrom(VI)-Basis mehr einer Kunst als einer Wissenschaft³. Nicht nur, dass die Vorbehandlung edlere Metalle durch Auflösen von unedleren Komponenten an der Substratoberfläche anreichert, sondern außerdem kann zu langes Ätzen (overetching) die Filmbildung unterdrücken. Hinzu kommen weitere verkomplizierende Eigenschaften: Die Chemie der mannigfaltig eingesetzten Additive im Mechanismus ist nicht vollständig verstanden, sodass sie nur schwer ausgetauscht oder kombiniert werden können. Das weiter oben angesprochene Produkt *Alodine*®- Typ: *1200S* besteht zum Beispiel aus einer komplexen Mischung von Chromaten, Fluoriden und Cyaniden. Obwohl die exakte Zusammensetzung geschützt ist, so kann doch von Anteilen von 50-60% CrO_3 , 20-30% KBF_4 , 10-15% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5-10% K_2ZrF_6 und 5-10% NaF ausgegangen werden⁴.

So wurde trotz ihrer langen Geschichte und häufigen Verwendung der Mechanismus des Korrosionsschutzes von chromathaltigen Vorbehandlungen erst vor kurzem zufriedenstellend aufgeklärt. Das Geheimnis des Erfolgs liegt in seinen Transportfähigkeiten und seiner Möglichkeit, in zwei Oxidationsstufen vorzuliegen. Die verschiedenen Oxidationsstufen des Chromats wirken folglich als Team: kathodisch-hemmend wirkt das unlösliche Chrom(III)-oxid als relative inerte, haltbarer Schutz, während Chrom(VI)-Spezies pH-kontrolliert transportabel werden und anodische Oxidations-Potentiale hemmen kann.

³ S.521: Hence, development of the chemical conversion coating can be as much or more of an art form than a science.

⁴Materials Safety Data Sheet for Alodine 1200S, Parker-Amchem, Henkel Corporation Report, Parker-Amchem, Henkel Corporation

Abbildung 1.2: Mechanismus der Schutzfunktion von Chromat-haltigen Konversionsschichten, Abbildung adaptiert aus [3]

1.2.1 Der rechtliche Rahmen als treibende Kraft

Bei Nutzung von chromathaltigen Vorbehandlungen ist zu beachten, dass vor allem Chrom(VI)-oxid sehr giftig ist und sowohl mutagen als auch karzinogen wirkt. Bereits 0,6 g können, wenn oral eingenommen, tödlich sein. Beim Verschlucken sind Verdauungsstörungen, Nierenschäden, Krämpfe und Lähmungen die Folge. Chrom(VI)-oxid ist umweltgefährlich und stark wassergefährdend⁵. Chrom(III)oxid ist hingegen wegen seiner geringen Löslichkeit und herabgesetzten Aufnahme durch den menschlichen Körper nicht so toxisch. Daher wurde die Inverkehrbringung von sechswertigem Chrom durch mehrere EU-Richtlinien und die REACH-Verordnung⁶ und damit umgesetzte deutsche Gesetzestexte eingeschränkt (siehe Tabelle 1.1). Es wurde für RoHS⁷ und WEEE⁸ ein Höchstwert von 0,1 Gewichtsprozent je *homogenen* Werkstoff/Schicht als Konzentrationshöchstwert festgesetzt, dieses gilt allerdings nur für Elektrogeräte.

Im Rahmen von REACH, einer neuen umfassenden, einheitlichen Regelung zum Umgang mit Chemikalien, hat die Europäische-Chemikalienagentur (ECHA) of-

⁵Wikipedia: [http://de.wikipedia.org/wiki/Chrom\(VI\)-oxid](http://de.wikipedia.org/wiki/Chrom(VI)-oxid), Stand: 2012

⁶<http://www.reach-info.de/>

⁷<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0095:DE:NOT>

⁸<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0096:DE:NOT>

Kürzel	Name	EU-Richtlinie	In Kraft getreten:	Beschreibung
RoHS	Restriction of Hazardous Substances	2002/95/EG sowie 2011/65/EU	01.07.2006	Beschränkung der Verwendung gefährlicher Stoffe, nur Elektrogeräte
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment	2002/96/EG	01.07.2006	Abfallwirtschaft, Recyclingsquote, Rücknahme, nur Elektroger.
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals	1907/2006/EG	01.06.2007	Inverkehrbringung von Chemikalien allgemein

Tabelle 1.1: EU-Richtlinien, welche Einschränkungen im Umgang mit Chrom(VI) beinhalten

fiziell 53 Stoffe als “Substances of Very High Concern“ (SVHC - besonders besorgniserregende Substanzen) eingestuft. Diese sind auf der Webseite der ECHA ⁹ in der “candidate list of authorization“ im Juni 2011 veröffentlicht worden, unter welchen sich auch Chromtrioxid befindet. Anzumerken hierbei ist, dass sich REACH auf die *gesamte* Masse des Werkstückes bezieht. Alle anderen Verordnungen (ROHS, WEEE, etc.) beziehen sich auf eine homogene Schicht.

Somit ergibt sich für lackierte Aluminiumbleche mit einer Mindestdicke von z.B. 0,27 mm und einem Auftrag von $25 \frac{mg}{m^2}$ Chromtrioxid, dass der Massenanteil um einen Faktor 400 unter diesen Grenzwert liegt. Mit Chromtrioxid beschichtete Bänder dürften daher problemlos in Verkehr gebracht werden. Trotzdem wurden in

⁹<http://echa.europa.eu>

den letzten Jahren für viele kommerzielle Produkte andere Möglichkeiten in Betracht gezogen.

Der Grund, warum trotz der gesundheitlichen Bedenken für Mensch und Umwelt sowie hohen Kosten für die Entsorgung von Abfällen die chromhaltigen Vorbehandlungen als langfristiger Standard galten, liegt in ihrer außerordentlich gut funktionierenden Konversionschemie, welche auf den meisten Metallen konsistent ist und auch in der industriellen Fertigung werden größere Prozessfehler verkraftet. Das Gegenteil trifft auf die chromfreien Vorbehandlungen zu. Die tolerierbaren Fenster für Prozessbedingungen und ihre Übertragbarkeit auf andere Legierungen sind vielfach geringer.

1.3 Die chromfreie Vorbehandlung

Als Alternative für die Chrom(VI)-haltigen Konversionsverfahren wurden in den letzten 15 Jahren insbesondere an chromfreien Verfahren für die Vorbehandlung von Aluminium geforscht und diese vorgestellt. Viele dieser Vorbehandlungsverfahren haben mittlerweile den Einzug in die Produktion gehalten, sind als Ersatz für die sechswertigen Konversionsschichten geeignet und wurden auch bei den entsprechenden Gütegemeinschaften gelistet. Um jedoch die chromfreien Verfahren zur Anwendung zu bringen, wurden zum Teil wesentliche Einschnitte in den ursprünglichen Prozessablauf in Kauf genommen.

Die Hauptursache für den schlechteren Korrosionsschutz der chromfreien Konversionsschichten ist entweder eine zu dünne oder eine noch zu reaktive Schicht. Ein guter Korrosionsschutz wird nur dann erreicht, wenn die Konversionsschicht dick ist, also eine gute Barrierewirkung gegen korrosive Medien bildet, und wenn die Konversionsschicht aus sehr inerten Substanzen besteht, also Stoffen, die reaktionsträge und möglichst unlöslich in Wasser, Säuren und Laugen sind. Ein Blick in das Periodensystem der Elemente zeigt, dass nur wenige Elemente schwerlösliche Oxide bilden und als Bestandteil von Konversionsschichten in Frage kommen [5]. Viele Elemente sind entweder gasförmig, radioaktiv, sehr giftig oder sie bilden keine schwerlöslichen Oxide und sind als Bestandteil von Passivierungsschichten nicht geeignet. Von den in Frage kommenden Elementen bildet unter anderem Zirkonium (Elementsymbol: *Zr*) schwerlösliche Oxide, so ist kristallines Zirkonia (Zirkondioxid) als stabiler, hochschmelzender Schmuckstein bekannt und wird wegen seiner hohen Brechzahl als günstiger Diamantenersatz produziert¹⁰.

¹⁰<http://de.wikipedia.org/wiki/Zirkonium>

1.3.1 Chemie und Eigenschaften chromfreier Vorbehandlungen

In der Vergangenheit wurde einige chromatfreie Vorbehandlungen vorgestellt, welche sowohl auf Cer-, Zirkonium-, Titan-, Silan- oder Polymerbasis (seltener auch *Mn*, *Mo* oder *V*[6]) oder Mischungen beruhen [7–14]. Die Firma *Chemetall GmbH* stellt die in dieser Arbeit verwendete wasserbasierte Vorbehandlungslösung mit dem Namen Gardobond[®]X her (GBX). Diese Vorbehandlung besteht neben Wasser unter anderem aus Zirkonhexafluorid (H_2ZrF_6) und Polyacrylsäure (PAA). Während Patente aus den 1950er Jahren schon die Verwendung von K_2ZrF_6 nahe legten, konnten allerdings über die Funktion der Komponente keine Aussagen getroffen werden¹¹. Die Funktionsweise der anorganischen und organischen Komponente werden in Abbildung 1.6 vereinfacht schematisch dargestellt. Das Zirkonium bindet sowohl an die nach der Entfettung freiliegenden Aluminiumhydroxylgruppen als auch an das organische Polymer und dient somit als Haftvermittler. Außerdem scheint es entscheidende Eigenschaften zur Steigerung der Hydrophilie der Oberfläche zu besitzen[15]. Allerdings kann auch PAA direkt an das aktivierte Aluminiumhydroxid kondensieren. Da die anschließend aufgetragenen Primer und Lacke ebenfalls organisch sind, ist eine höhere Haftung an der PAA-Komponente als an unbeschichtetem Aluminium zu erwarten. Beide Prozesse werden hier aufeinanderfolgend besprochen, laufen allerdings simultan ab [15, 16].

Abbildung 1.3: Ein typischer Cluster, der entsteht, wenn Zirkonium hydrolysiert wird

Wird Zirkonhexafluorid (H_2ZrF_6) in Wasser gelöst, so entstehen nach Covington [17] und Baes [18] bei höheren Konzentrationen komplexe Strukturen, die einfa-

¹¹Patent: USPTO Nummer: 2851385 Erfinder: Frank Palin Spruance, ausgestellt: 9. Sept.1958

chen einkernigen Strukturen sind nur bei Konzentrationen unterhalb von 10^{-4}M zu erwarten. Vierwertiges Zirkonium neigt zu achtfachen Koordination und zeigt eine hohe Affinität zu Sauerstoff, dies führt zu einem tetrameren Cluster, welcher unter sauren oder basischen Bedingungen unter Ausbildung weiterer Diol-Brücken zu längeren Ketten polymerisieren kann. Daher ist in Abbildung 1.3 ein solcher Cluster aufgeführt.

Abbildung 1.4: Hydroxyl-Kondensation verknüpft die organischen und anorganischen Komponenten der Vorbehandlung

An den reaktiven Hydroxylgruppen des säure-stabilisierten hydroxylierten Zirkoniums kann es nun unter sauren Bedingungen zur Kondensation mit der PAA der Vorbehandlung kommen. Durch wiederholte Verknüpfung steigt der Vernetzungsgrad, während die Löslichkeit und die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, abgesenkt werden, es bildet sich ein Gel.

Im gleichen Zeitraum erniedrigen die freiwerdenden Fluorid-Anionen den pH-Wert an der Aluminium-Oberfläche, das Aluminium-Oxid wird teilweise in die Vorbehandlung gelöst und durch die Hydrolyse aktiviert. Die anschließende Kondensation (Abbildung 1.5) mit dem Vorbehandlungsgel und der Aufnahme gelösten Aluminiumoxids schließen die Reaktion ab. Die vielfältigen Verknüpfungspunkte zwischen Vorbehandlungsschicht, Substrat und Lack gewähren einen optimalen Haftgrund.

Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 1.6 zu finden und kann mit einem beispielhaften Transmissionselektronen-Mikroskopie-(TEM)-Foto verglichen wer-

Abbildung 1.5: Mögliche Reaktion der GBX-Vorbehandlung mit aktiviertem Aluminium-Substrat

den. Es wird klar, dass die vorhandene Aluminiumoxid nicht im TEM sichtbar wird und intermetallische Phasen (Korngrenzen) und Pigmente zusätzliche Komplikationen bedeuten.

Abbildung 1.6: Vergleich der schematischen Übersicht (links) mit der Abbildung einer typischen Vorbehandlungsschicht auf einem Aluminium-Substrat und anschließender Lackierung (rechts)

1.3.2 Das Auftragsverfahren der Vorbehandlung

Die Vorbehandlung wird aus einer sauren wässrigen Lösung aufgebracht, hierzu wird eine Spielart des kontinuierlichen “*roll-to-roll-coating*“-Prozesses [19] genutzt. Während viele Vorbehandlungslösungen aufgesprüht werden und auftretenden Überschüsse wieder aufgefangen sowie abwasserintensive Reinigungsschritte benötigt werden, kann “*reverse-roll-coating*“ als umweltfreundliche und ressourcenschonende Alternative gelten. Durch die Vermeidung der Spülvorgangs wird die Methode auch als “*no-rinse*“-Verfahren beschrieben. Es werden Nass-Filmdicken bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ und Geschwindigkeiten von einigen $100\frac{\text{m}}{\text{min}}$ erreicht.

In diesem Prozess wird das aufzutragende Material zwischen der Auftragswalze (2 - application roller) und der Maßwalze (1 - metering roller) durch einen fein einstellbaren Spalt gepresst und anschließend durch die bandtransportierende Walze (3 - support roller) “abgewischt“. In der Abbildung 1.7 ist ein 3-Rollen-Aufbau gezeigt, es sind jedoch vielfach auch Aufbauten mit vier Rollen im Einsatz.

Abbildung 1.7: Typischer *reverse-roll-coating*-Aufbau mit 3 Rollen

Bekannte Nachteile sind z.B. sogenannte “*ribbing*“-Effekte [20]. Durch die geforderten Prozess-Geschwindigkeiten wird ein Grenzwert überschritten und es kommt zu hydrodynamischen Instabilitäten, welche zu streifenartigen Mustern in Beschichtungsrichtung führen können. Die Streifen können bei kleiner Ausdehnung

durch die Oberflächenspannung ausgeglichen werden oder, bei Streifen-Abständen von einigen Zentimetern, sich durch einen unregelmäßige Dickenauftrag manifestieren.

Kapitel 2

Theorie und Anwendungen der Photoakustik-Spektroskopie

Basierend auf photoakustischen Effekt (auch gemeinhin optoakustischer oder thermoakustischer Effekt genannt), ist die Photoakustische Spektroskopie eine eher ungewöhnliche Form der Spektroskopie. Sie fußt auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung der Analyt-Moleküle und nutzt dabei sowohl Licht, als auch Schall. Daher ist die Photoakustik wortwörtlich die Verbindung zwischen optischer und akustischer Welt. Die absorbierte Energie wird als Druckschwankung in Form von Schallwellen oder gar Schockwellen gemessen. Ein photoakustisches Spektrum besteht daher typischerweise aus einer Auftragung der Intensität der vom Mikrofon detektierten Schallwelle gegen die Anregungswellenlänge oder anderer Parameter, welche mit der eingestrahlten Photonenenergie der modulierten Anregung zusammenhängen.

Die Photoakustik ist eine ernst zu nehmende Quelle für belastbare Rückschlüsse auf die Absorption und die Materialeigenschaften der untersuchten Probe. Auf Grund ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit ist möglich geworden, ein Vielzahl ansonsten unzugänglicher Systeme zu vermessen.

2.1 Historie

Die Grundlage der photoakustischen Spektroskopie (PAS) ist der von *Alexander Graham Bell* im Jahre 1880 entdeckte und von ihm benannte photoakustische Effekt. Bei Experimenten mit seinem Photophon entdeckte er, dass ein rasch unter-

brochener Sonnenstrahl, der auf eine feste Substanz fokussiert wird, einen hörbaren Ton produziert [21]. Der historische Aufbau zur Beschreibung des photoakustischen Effekts ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Als Lichtquelle dient Sonnenlicht, das durch mehrere Linsen (B und D) zuerst auf eine Selenprobe fokussiert wurde. Mit Hilfe eines Prismas (E) konnten einzelne Spektralbereiche des Sonnenlichts zur Anregung verwendet werden.

Abbildung 2.1: Photophon von Bell aus dem Jahr 1880 - adaptiert aus [21]

Mit einer rotierenden Lochblende (Chopper, F) wurde der Lichtstrahl mit einer Frequenz zwischen 500 bis 600 Hz unterbrochen. Die von der Probe aufgenommene Energie wurde in Schallwellen umgewandelt, die mit einem Hörrohr (G) als Empfänger detektiert wurden.

Die Anwendung des photoakustischen Effekts auf Gase erfolgte bereits ein Jahr nach Bells Entdeckung durch Tyndall [22]. Gemeinsam mit Röntgen entdeckte Bell, dass der photoakustische Effekt auch in Flüssigkeiten auftrat. Das Prinzip des elektromagnetischen Schallwandlers war zwar bereits seit 1875 bekannt, der Mangel an Geräten zur Aufzeichnung akustischer Signale [23] verhinderte jedoch eine Anwendung des photoakustischen Effekts in der Analytik. 1938, erst ein halbes Jahrhundert später, erfolgte durch Viengerov die erste systematische Anwendung der Photoakustik in der Analytik. Er konstruierte ein photoakustisches Spektroskop, mit dem es gelang, Absorptionsspektren von Molekülen in der Gasphase aufzunehmen. Als Anregungsquelle wurde die Strahlung eines Entladungsbogens einer Kohlenstoffelektrode verwendet, die durch ein Prisma wellenlängenabhängig aufgeteilt wurde. Dadurch konnten die Gasmoleküle selektiv angeregt werden. 1946 verwendete *Hershberger* Anregungsquellen im Mikrowellenbereich [24]. Damit

wurde erstmals PAS als Analysetechnik in kommerziellen Gassensoren eingesetzt [25]. Mit der Einführung intensiver Lichtquellen und empfindlicher Detektoren, wie z.B. Mikrofone, konnte die PAS zu einer Technik entwickelt werden, die den Anforderungen der modernen Analytik gerecht wird [26]. Ein ebenfalls entscheidender Schritt in dieser Entwicklung wurde 1968 durch *Kerr* und *Atwood*, sowie 1971 durch *Kreuzer* erzielt, die erstmals Laser als Lichtquelle zur Anregung verwendeten [27][28].

Eine spezielle Form der photoakustischen Spektroskopie stellt die Nutzung von akustischen Resonanzfrequenzen der Messzelle dar. Im Resonanzfall wird durch konstruktive Interferenz der Schallwellen in der Messzelle eine stehende Welle ausgebildet. Die akustische Energie aller Schallwellen wird dabei auf die stehende Welle übertragen, wodurch eine starke Signalerhöhung und damit eine Empfindlichkeitssteigerung der Messzelle erzielt wird.

Die von *Dewey*, *Kamm* und *Hackett* im Jahr 1973 eingeführten resonanten Messzellen in der photoakustischen Spektroskopie erlaubten die Empfindlichkeitssteigerung um mehrere Größenordnungen[29][30].

2.2 Prinzip der Photoakustik

Die Photoakustische Spektroskopie (PAS) basiert auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung von Analyt-Molekülen oder Atomen. Trifft Strahlung auf ein Analyt-Molekül, so wird ein Teil der Strahlung ihm absorbiert und das Analyt-Molekül dabei angeregt. Die Wellenlänge der einfallenden Strahlung bestimmt dabei die Photonen-Energie und legt somit die wahrscheinlichen Anregungsprozesse fest. Dabei führen strahlungslose Abregungs-Prozesse (Relaxation, wie Schwingungen oder Kollisionen mit Nachbarmolekülen) zur Erzeugung von thermischer Energie und somit einer lokalen Erwärmung der Probe und ihrer unmittelbaren Umgebung. Wird die Intensität der einfallender Strahlung moduliert, so werden auch die thermische und akustische Welle dieselbe Frequenz und periodisches Verhalten wie die eingestrahlte Modulation zeigen.

Die erzeugte thermische Welle breitet sich nun zur Probenoberfläche aus und erzeugt dort an der angrenzenden Phase (z.B. Luft) ebenfalls eine periodische Temperaturänderung. Das an die Probenoberfläche grenzende benachbarte Medium

entwickelt umgehend eine eigene kurze thermische und eine längere akustische Welle. Die akustische Welle propagiert bis zum Detektor und erzeugt ein Signal. Wird das erzeugte Signal als Funktion der Wellenlänge dargestellt, so erhält man ein quantitatives Spektrum, dessen Signal proportional zum Absorptionsspektrum der Probe ist. Somit wird klar: Das photoakustische Signal ist eine Funktion von zwei Prozessen: Auf der einen Seite ist sie ein Prozess der Absorption von elektromagnetischer Strahlung, dargestellt durch den Absorptionskoeffizienten α und auf der anderen Seite ein Prozess der thermischen Propagation in der Probe, dargestellt durch die thermische Diffusivität D .

2.3 Photoakustik als Methode

Die Photoakustik braucht zwingend eine Strahlungsquelle. Wie *A. B. Bell* kann man hierzu die Sonne oder eine Lampe benutzen.

Die Photoakustik erlebte ihren zweiten Frühling zur leistungsfähigen Methode nach der Entwicklung der ersten Laser. Seitdem leistungsstarke Strahlungsquellen, welche in Pulsdauer und Wellenlänge variiert werden können, kompakt und günstig verfügbar sind, stieg die Anzahl möglicher Anwendungsgebiete. Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über die mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten gewähren.

Photoakustik unterstützt die Gasphasenanalyse - In einer wegweisenden Veröffentlichung aus dem Jahr 1974 konnten *Patel et al.* [31] die neuen Entwicklungen im Bereich der Diodenlaser ausnutzen, um hieraus neuartige Photoakustische Experimente zu konstruieren. Sie konnten typische Verschmutzungen der Atmosphäre wie Schwefeloxide (u.a. SO_2), Aminooxide (NO_2), Kohlenoxide (CO und CO_2), Hydrogensulfide, Ammoniak, Methan und aerosole Partikel (z.B. Russ) detektieren.

Photoakustik analysiert Feststoffe - Eine Hauptanwendung der Photoakustischen Spektroskopie im UV-Vis-Spektralbereich ist die Charakterisierung von halbleitendem Material [32]. Da das Signal von der Photoakustik von der Wärmeleitung des Materials abhängt, lässt sich die Temperaturleitfähigkeit messen. Die

Temperaturleitfähigkeit ihrerseits ist eine Funktion der Struktur und Geometrie des halbleitenden Materials. Ebenso lassen sich Mehrfachsichten mittels tiefen aufgelöster Photoakustik analysieren und hieraus Rückschlüsse über Schichtdicken und Feuchtigkeitsgehalt der einzelnen Lagen auf dem Trägerpapier ziehen.

Elektronentransfer mittels Photoakustik beobachtet - *Cornelio et al.* [33] zeigen in dieser Veröffentlichung von 1995, wie sie den Elektronentransfer zwischen Octaethylporphin und Quinon-Molekülen untersucht haben. Beide Analytmoleküle wurden in einen Polymermatrix eingebettet und die Konzentrationsabhängigkeit experimentell untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Ergebnisse gut zu theoretischen Rechnungen und vorhergegangenen Fluoreszenzmessungen passten.

Photoakustische Spektroskopie zur Untersuchung vom Nanopartikeln als Medikamententräger - In einer Studie [34] aus dem Jahr 2008 nutzen *Morais et al.* magnetische Eisennanopartikel als Transporter für Medikamente. Die Photoakustische Spektroskopie dient hier zur Bestimmung von Partikelgrößeneffekten sowie die Änderung von Eigenschaften bei Beschichtung der Partikel.

Photoakustische Spektroskopie zur Untersuchung des Anteils aromatische Aminosäuren in Proteinen - *Bugs et al.* konnten 2008 zeigen [35], dass sie in der Lage sind, den Anteil aromatischer Aminosäuren innerhalb von sechs wohlbekannten Proteinen in Lösung zu bestimmen. Hierzu nutzen sie die Absorptionsspektren von schwacher ultravioletter Strahlung im Bereich von 240-320 nm, an welchen optische Detektion auf Grund starker Lichtstreuung gescheitert wären.

Untersuchung vom Bindungsverhalten von Ethidiumbromid an DNA - Ethidiumbromid ist ein roter Phenanthridin-Farbstoff, der in der Molekularbiologie zum Nachweis der Nukleinsäuren, DNA und RNA, verwendet wird. Er zeigt allerdings auch Wirksamkeit gegen Trypanosomen, welche als Parasiten Wirbeltiere befallen können. Die Gruppe um *Bugs* [36] konnte zwei unterschiedliche Isobestische Punkte identifizieren, welche zwei unterschiedlichen Wirkorten entspricht. Mit Hilfe der Photoakustik gelang es ihnen, sowohl die Bindungskonstante des

Farbstoffs als auch die Quantenausbeute zu bestimmen.

Tiefenaufgelöste Untersuchungen zur Bestimmung der Wirkorte an Krebszellen - Durch Phasen-sensitive Messungen von Photoakustischen Signalen können Tiefeninformationen einer Probe gewonnen werden. Unter [37] beschreiben *Narayan et al.*, wie mit der Bestimmung der Phasenverschiebung Informationen über die Oberfläche und das Innere einer Tumorzelle, Typ AK-5, gewonnen werden. Bei Behandlung mit dem Krebsmedikament Coralynchlorid wird in Übereinstimmung mit Färbemethoden eindeutig sichtbar, dass das Medikament die Zellwände durchdringen kann und innerhalb der Zelle akkumuliert wird.

2.4 Mechanismus der Photoakustik

Alle modulierten energetischen Strahlen, wie zum Beispiel elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich, Röntgen-, Protonen-, Ionen- oder andere Partikelstrahlen, sind in der Lage, bei der Interaktion mit Materie akustische Pulse zu generieren. Die populärste Methode zur Erzeugung photoakustischer Wellen nutzt eine modulierte Lichtquelle als Erreger.

2.4.1 Modulationsschema

Die Photoakustik kann in zwei Gruppen klassifiziert werden: den **kontinuierlichen** (*engl.* continuous-wave, *kurz:* cw) und in den **gepulsten Betrieb**.

Im **cw-Betrieb** fluktuiert die Intensität periodisch in Form einer Sinus- oder Rechteckfunktion, somit ist die Einschaltdauer (*engl.* duty cycle) nahe 50%. Der kontinuierliche Modus wird häufig für Gasphasenuntersuchungen angewendet, mit Wiederholraten von einigen Hertz bis zu mehreren Kilohertz. Die erzeugten Signale liegen im hörbaren Frequenz-Bereich und werden in der Frequenzdomäne analysiert, hierzu wird häufig das Verfahren der *Lock-In*-Analyse verwendet. Da die Propagation der akustische Welle während der vergleichsweise langen Beleuch-

tungsdauer deutlich schneller ist, müssen die experimentellen Rahmenbedingungen genau beachtet werden. Es kann unter ungünstigen Umständen zu ungewollten Phänomenen, wie z.B. Temperaturerhöhung der Probe und Konvektionsströmen, kommen. Eine sorgfältige Konstruktion der Resonanzzelle ist daher notwendig und kann, unter Ausnutzung von Eigenmoden, zur Erhöhung der Empfindlichkeit beitragen. Wird der kontinuierliche Modus auf Feststoffe angewandt, so ist es möglich, tiefenaufgelöste Informationen zu erhalten. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Diffusion eine Funktion der Frequenz der periodisch eingestrahlt Strahlung ist.

Im **gepulsten Betrieb** liefert eine Hochleistungsstrahlungsquelle einen kurzen Puls, die Einschaltdauer ist somit gering. Da die Einschaltdauer von 1 ns bis zu $1\ \mu\text{s}$ deutlich kürzer sind als Zeitskalen für thermische Diffusionseffekte, können diese Mechanismen vernachlässigt werden. Es folgt eine schnelle adiabatische Expansion einer kurzen Schallwelle. Die erzeugten Signale sind, im Gegensatz zum kontinuierlichen Modus, breitbandig und können bis in den Ultraschallbereich vordringen. Die Photoakustikeffizienz steigt, da durch die niedrige durchschnittlich eingebrachte Heizleistung weder die Probe signifikant geheizt noch Konvektionsströme induziert werden können. Durch die Zeitabhängigkeit der Probenantwort können Störsignale und Artefakte wie Signale von Fenstern und Lichtstreuung leicht eliminiert werden. Außerdem eignet sich die nur gepulste Photoakustik für bildgebende, bzw. tomographische Verfahren.

In dieser Arbeit wurde ein gepulstes Verfahren erfolgreich eingesetzt. Um abzuschätzen, ob Diffusionseffekte eine wichtige Komponente in theoretischen Überlegungen sind, kann davon ausgegangen werden, dass die untersuchte Schicht zu einem großen Teil aus Polyacrylsäure (PAA) besteht. Als Referenzwert für die Temperaturleitfähigkeit kann daher ein Wert für Plexiglas angenommen werden, dieser liegt bei: $a = 1.08 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Außerdem dass die gesamte $d=100\text{ nm}$ hohe untersuchte Schicht vollständig geheizt wird. Hierzu wird die Zeitdauer von einem Laserpuls (circa $t_{\text{Puls}}=7\text{ ns}$) benötigt. Es folgt, dass die Diffusionszeit t_{Diff} durch die Schicht wesentlich langsamer ist als die Pulsdauer des Lasers:

$$t_{Diff} = \frac{d^2}{a} = \frac{(100 \cdot 10^{-9}m)^2}{1.08 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}} \approx 100ns \gg t_{Puls} \quad (2.1)$$

2.4.2 Akustische Kopplung

Die Position des Detektors, welcher die akustische Welle detektiert, unterscheidet zwei grundlegend verschiedene photoakustische Detektionstechniken.

Abbildung 2.2: Detektor 1 im Kontakt mit der Probe entspricht dem **direkten Modus**, Detektor 2 koppelt über Luft im **indirekten Modus**

Im **direkten Modus**, wird, falls die optische Absorption nicht zu groß ist, ein Teil der einfallenden Strahlung die Probe durchdringen und innerhalb des absorbierten Volumens eine akustische Welle erzeugen. Dieser Aufbau ermöglicht Experimente zur Untersuchung der internen Zusammensetzung und Struktur der Probe. Es konnten bereits niedrigste Absorptionskoeffizienten von 10^{-6} cm^{-1} gemessen werden [38].

Im **indirekten Modus** wird die akustische Welle an einer Phasen- oder Materialgrenze durch Wärmeleitung in ein benachbartes Medium gekoppelt. Das Koppelungsmedium ist in den meisten Fällen gasförmig oder flüssig. Das Experiment wird daher häufig in einer abgeschlossenen akustischen Zelle durchgeführt. Leider ist die Auswertung der Daten häufig mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, dazu

gehören die geringe Bandbreite des Mikrofons, die komplexen Mechanismen der Wärmeleitung zwischen Mediatormedium und Probe und Einschränkungen beim Arbeiten mit niedrigen Drücken. Trotz dieser Widrigkeiten und relativ geringen Empfindlichkeit hat sich die indirekte Technik als wertvolles Werkzeug in der Messung von stark absorbierenden und deckenden Proben erwiesen.

Erschwerend kommt hinzu, dass die der größte Anteil des in der Probe erzeugten Schalls an der Probenoberfläche reflektiert wird und gar nicht das Nachbarmedium erreicht. Der Schallreflektionsfaktor r ist über die Schallkennimpedanzen Z_1 und Z_2 der beiden Medien verknüpft. Mit angenäherten Werten für Aluminium und Luft erhält man:

$$r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = \frac{(17 \cdot 10^6 - 428) \frac{Ns}{m^3}}{(17 \cdot 10^6 + 428) \frac{Ns}{m^3}} = 99.99\% \quad (2.2)$$

Dies bedeutet, dass nur 0.01% des Schalls die Probe verlassen und überhaupt detektiert werden können. Dieser Nachteil und die hohe Dämpfung von höheren Frequenzen wie z.B. Ultraschall im GHz-Bereich führen dazu, dass einige Experimente nur im Kontakt (direkter Modus) mit der Probe durchgeführt werden können. Die in der Medizintechnik eingesetzten ULtraschallgele passen dienen als Kontaktvermittler zwischen zwei ebenfalls eher ungünstigen Schallkennimpedanzen und verhindern die Blasenbildung bei der Behandlung.

2.4.3 Photoakustische Prozesse

Die verschiedenen Prozesse, welche bei Bestrahlung einer Probe mit Licht möglich sind, sind unter Abbildungsschema 2.3 dargestellt. Zuerst soll eine Unterscheidung vorgenommen werden, ob eine Phasenänderung bei Bestrahlung eintritt (Verdampfung oder Plasma) oder keine Phasenänderung zu beobachten ist und anschließend, ob die Abhängigkeit zwischen eingestrahlter Laserenergie linear oder von höherer Ordnung ist.

Dielelektrischer Durchbruch - Der dielektrische Durchbruch (*engl.* Break-down) tritt bei Laserenergien um $10^{10} \frac{W}{cm^2}$ auf und ist mit gepulsten und fokussier-

Abbildung 2.3: Mögliche Prozesse zur Erzeugung von Schallwellen nach Lasereinstrahlung, angelehnt an Texte von [39].

ten Lasern einfach zu erreichen. In der Vergangenheit wurden sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten veröffentlicht, im Detail wurden Gase [40–43], Flüssigkeiten [44, 45, 47] und Feststoffe [40, 46] untersucht.

Die durch den dielektrischen Durchbruch entstehende Plasmaquelle produziert eine Schockwelle, welche sich anfänglich mit Überschallgeschwindigkeit im Medium ausbreitet. Betrachtet man die Konversion von optischer in akustische Energie, so ist die Effizienz beim dielektrischen Durchbruch mit bis zu 30% in Flüssigkeiten verglichen mit allen anderen Prozessen mit Abstand am größten. In für das Laserlicht transparenten Medien, wo die gewöhnliche optische Absorption keine Rolle spielt, dominiert der dielektrische Durchbruch die Schallerzeugung.

Verdampfung - Ein zweiter denkbarer Mechanismus bei dem ein Phasenübergang auftritt, ist die explosionsartige Verdampfung von Flüssigkeiten [39, 47, 48] oder Ablation von Feststoffen. Die Ablation von Feststoffen geht gewöhnlich mit Plasmabildung einher. Überschreitet die Laserenergiedichte eine stoffspezifische Schwelle, welche durch thermischen Eigenschaften der Probe vorgegeben wird, wird

Material abgetragen. Der resultierende Rückstoß breitet sich durch das Material als akustische Transiente aus. Die Konversionseffizienz für Flüssigkeiten kann bis 1% erreichen.[47].

Thermische Expansion und Probenauslenkung - Für absorbierende Medien, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, ist die Thermische Expansion der entscheidende Prozess für die Schallerzeugung und basiert auf der vorübergehenden Temperaturerhöhung eines begrenzten Raumes. Als ein Resultat der thermischen Transienten innerhalb des Volumens tritt eine Deformation der Materie (mechanische Auslenkung) ein und die akustische Welle propagiert von der Heizzone weg. Die Konversionseffizienz beträgt 0.01% [49]. Wird die akustische Welle innerhalb des geheizten Materials detektiert, so wird von direkter Photoakustik gesprochen - erwärmt die Heizzone ein anderes Material, wird von indirekter Photoakustik gesprochen (siehe hierzu auch den vorangegangenen Abschnitt 2.4.2).

Strahlungsdruck - Der Strahlungsdruck erhöht sich mit der Reflektivität der Probe. Allerdings lassen sich sogar die abgestrahlten akustischen Wellen von polierten Metalloberflächen ausschließlich mit der Theorie der thermischen Expansion erklären. Der Strahlungsdruck erscheint auch in einfachen Rechnungen vernachlässigbar [50]. Für den Fall, dass ein vollständig absorbierter Laserstrahl mit einer Leistungsintensität I von $10^6 \frac{W}{cm^2}$ auf eine Probe trifft und der Strahlungsdruck definiert ist durch $p_{Rad} = \frac{I}{c}$, ergibt sich mit der Lichtgeschwindigkeit c ein Strahlungsdruck von circa 0.3 mbar im Vergleich zu mehreren Bar resultierend aus dem thermoelastischen Strahlungsdruck.

Elektrostriktion und Magnetostriktion - Die Elektrostriktion wird, häufig angewendet in schwach absorbierenden Flüssigkeiten, durch die Bewegungen von Atomen oder Molekülen hervorgerufen. Die unterschiedliche optische Intensität führt mit der Polarisierbarkeit der Teilchen zu einem Dichtegradienten und letztendlich zu einer akustischen Welle.

Der Effekt wurde detailliert von *Brueck et al.* [51] untersucht und scheint nur unter bestimmten Einschränkungen zum Tragen zu kommen, z.B. für Flüssigkeiten mit einer hohen elektrostriktiven Eigenschaft (flüssiger Stickstoff). Während sich bei der Elektrostriktion elektrisch polarisierbare Teilchen im optischen Feld ausrich-

ten, behandelt die Magnetostraktion magnetische Teilchen.

Brillouin-Streuung - In ähnlicher Weise wie die Elektrostraktion kann in den meisten Fällen auch die Brillouin-Streuung vernachlässigt werden, obwohl, wie Nelson *et al.* [52] zeigen konnten, sichtbare Effekte bei Verwendung von zwei Lasern auftreten. Durch zwei getrennte 100 ps-Laser konnten akustische Wellen im Frequenzbereich von 3 MHz bis 30 GHz erzeugt werden.

2.4.4 Detektoren

Wie bereits vorher erwähnt, muss ein geeigneter Detektor die erzeugten Druckschwankungen unverfälscht wiedergeben und dabei eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen. Im Kontakt mit Flüssigkeiten (Hydrophone) oder festen Proben haben sich piezoelektrische Einheiten durchgesetzt. Die Detektoren bestehen aus Piezokeramiken, welche Ladungsträger bei Druckänderungen erzeugen. Typische Materialien sind Blei-Zirkonat-Titanat (PZT), Lithiumniobat (LiNbO_3) oder Quarzkristalle mit einer typischen Empfindlichkeit R im Bereich von einem bis einigen $\frac{\text{V}}{\text{bar}}$ oder, falls schnellere Antwortzeiten gefordert sind, werden dünne Polyvinylidenfluorid-Folien mit etwas niedrigerer Empfindlichkeit eingesetzt [53]. Für Untersuchungen von Schallwellen in der Gasphase werden kommerzielle Mikrofone erfolgreich eingesetzt. Diese Gruppe umfasst sowohl Miniatur-Elektret-Mikrofone (wie in dieser Arbeit, vorgestellt unter Abschnitt 3.2, z.B. von *Knowles Acoustics* oder *Sennheiser*) mit Empfindlichkeiten um 10 bis 20 $\frac{\text{mV}}{\text{Pa}}$ als auch Kondensator-Mikrofone von *Brüel & Kjær* mit typischen Empfindlichkeiten R um 100 $\frac{\text{mV}}{\text{Pa}}$. Die Empfindlichkeit R hängt häufig nur schwach von der Frequenz ab, es wird in diesem Fall von einem linearen Frequenzgang gesprochen [38].

2.4.5 Theorie der Thermischen Expansion - Druckamplitude

Wie schon im Abschnitt 2.4.3 beschrieben, können verschiedene Mechanismen zur Erzeugung von Schallwellen beitragen. Das in dieser Arbeit genutzte Experiment generiert Schallwellen nahezu ausschließlich über den Mechanismus der Thermischen Expansion.

Kennzeichnend für die Thermische Expansion ist ihr adiabatisches und elastisches Verhalten. Dies bedeutet, dass sich ein einfacher proportionaler Zusammenhang zwischen der optischen Absorption der Probe und der Amplitude der Schallwelle einstellt - siehe hierzu Gleichung 2.16, welche im folgenden Abschnitt hergeleitet werden soll [54]. Die einzelnen Schritte, welche in der Realität zum Teil gleichzeitig ablaufen, sind in Schema 2.4 sequenziell dargestellt.

Abbildung 2.4: Zeitlicher Ablauf nach Laserbestrahlung

Absorption - Die Lichtabsorption in einem Medium kann, falls die Lichtstreuung vernachlässigt werden kann, mit dem *Lambert-Beer'schen-Gesetz* beschrieben werden [55, 56]:

$$A = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon cd} \quad (2.3)$$

Es wird deutlich, dass das Absorptionsmaß (Extinktion) A mit dem dekadischen Logarithmus $\frac{I}{I_0}$ von eingestrahelter Intensität I_0 und transmittierter Intensität I zusammenhängt und mit dem Extinktionskoeffizienten ϵ sowie Konzentration c und Schichtdicke der Probe d verknüpft ist. In der Photoakustik wird der Extinktionskoeffizient typischerweise durch einen Adsorptionskoeffizienten μ_a ersetzt.

Die Umrechnung zwischen Absorptionskoeffizienten und Extinktion erfolgt nach folgender einfacher Beziehung:

$$\mu_a = \ln \frac{1}{d} A \approx 2.3 \frac{1}{d} A \quad (2.4)$$

Wird diese Abhängigkeit in die Gleichung 2.3 eingesetzt, die Intensitäten in Energie umgewandelt und anschließend der Ausdruck in den natürlichen Logarithmus transformiert wird, erhält man für die transmittierte Energie E_t :

$$E_t = E_0 e^{-\mu_a d} \quad (2.5)$$

In der Literatur häufig genutzt wird außerdem die optische Eindringtiefe δ , die als Kehrwert des Absorptionskoeffizienten μ_a definiert ist. Legt die eingestrahlte Welle eine Strecke $d = \delta$ im Medium zurück, so wird ihre Intensität auf den Anteil von $\frac{1}{e} \approx 37\%$ gesunken sein:

$$\delta = \frac{1}{\mu_a} \quad (2.6)$$

Energieerhaltung - Durch die Energieerhaltung als Summe von absorbierter und transmittierter Energie $E_0 = E_a + E_t$ muss unter Vernachlässigung von Streuung für Gleichung 2.5 gelten:

$$E_a = E_0(1 - e^{-\mu_a d}) \quad (2.7)$$

Gilt für $\mu_a d \ll 1$, lässt sich Gleichung 2.7 als Taylor-Reihe entwickeln. Unter Vernachlässigung der quadratischen und höheren Glieder ergibt sich ein linearer Zusammenhang:

$$E_a \simeq E_0 \mu_a d \quad (2.8)$$

Die lineare Näherung gilt nur gut für $\mu_a < 0.1$, bei größeren Wegstrecken oder starken Absorptionen werden zu hohe Werte für die absorbierte Energie E_a ausgegeben. Dominiert die strahlungslose Relaxation, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die gesamte absorbierte Energie E_a in thermische Energie E_{th} umgewandelt wird:

$$E_a = E_{th} \quad (2.9)$$

Temperaturerhöhung - Die durch die eingestrahlte Heizleistung resultierende Temperaturerhöhung ΔT lässt sich über die Wärmekapazität des bestrahlten Mediums C_P , sowie Dichte ρ und Volumen V berechnen:

$$\Delta T = \frac{E_{th}}{C_P \rho V} = \frac{E_a}{C_P \rho V} \quad (2.10)$$

Volumenexpansion - Die daraus resultierende Volumenexpansion ist definiert durch den stoffspezifischen Volumenausdehnungskoeffizienten β , welcher proportional bei Temperaturerhöhung ΔT das Volumen V_0 vergrößert:

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \quad (2.11)$$

Das Volumen vor der Bestrahlung entspricht den Volumen im thermischen Gleichgewichtszustand. Die Erwärmung soll adiabatisch erfolgen, d.h. die gesamte eingestrahlte Energie wird in eine Temperaturerhöhung und anschließend vollständig eine Volumenausdehnung umgewandelt. Unter der Annahme, dass der Laserpuls im Vergleich zur Wärmediffusion hinreichend kurz ist, kann ein Wärmetransport aus dem bestrahlten Volumen heraus ausgeschlossen werden.

Druckerhöhung - Die adiabatische Volumenausdehnung an der Phasengrenze erzeugt schließlich im angrenzenden Medium eine Druckwelle, die sich mit der Schallgeschwindigkeit c_0 ausbreitet. Die abhängige proportionale Druckerhöhung hängt linear mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten β , der Dichte ρ und der Temperaturerhöhung ΔT zusammen [57]:

$$\Delta p = c_0^2 \rho \beta \Delta T \quad (2.12)$$

Amplitude des photoakustischen Signals - Das Volumen kann durch die bestrahlte Fläche F_S und die Eindringtiefe d substituiert werden. Anschließen-

des Einsetzen der Temperaturerhöhung ΔT in Gleichung 2.10 führt zu folgendem Ausdruck, welcher nun nicht mehr von der Dichte ρ abhängig ist:

$$\Delta p = \frac{1}{F_S d} \frac{c_0^2 \beta}{C_P} E_a \quad (2.13)$$

Bis auf die absorbierte Energie E_a sind alle Parameter bekannt. Das Einsetzen des allgemeinen Ausdruck der absorbierten Energie aus Gleichung 2.7 führt zu:

$$\Delta p = \frac{1}{F_S d} \frac{c_0^2 \beta}{C_P} E_0 (1 - e^{-\mu_a d}) \quad (2.14)$$

Während die lineare Näherung aus Gleichung 2.8 folgende, von der Schichtdicke d unabhängige, Form ergibt:

$$\Delta p = \frac{1}{F_S} \frac{c_0^2 \beta}{C_P} E_0 \mu_a \quad (2.15)$$

Der Kehrwert der bestrahlten Sensorfläche $\frac{1}{F_S}$ ist in vielen Experimenten eine Konstante und hängt allein von der Geometrie ab. Man erhält einen einfachen Ausdruck, der alle relevanten Parameter der Druckamplitude enthält:

$$\Delta p \propto \frac{c_0^2 \beta}{C_P} E_0 \mu_a \quad (2.16)$$

Die maximale Amplitude Δp (und nicht ihre zeitliche Entwicklung) hängt, bei konstanter Sensorgeometrie, somit nicht nur vom häufig interessierenden Absorptionskoeffizienten μ_a , sondern auch vom Ausdehnungskoeffizienten β , der Schallgeschwindigkeit c_0 , der Wärmekapazität C_p und einstrahlter Energie E_0 ab. Zur Bestimmung von Absorptionen oder Absorptionskoeffizienten ist es daher absolut notwendig, alle anderen Parameter konstant zu halten oder gleichzeitig zu bestimmen.

2.4.6 Theorie der Ausbreitung von Schallwellen

In Gasen und Flüssigkeiten pflanzt sich der Schall nur in Longitudinalwellen fort, d.h. die Schwingungsrichtung der einzelnen Mediumteilchen ist dabei identisch mit Ausbreitungsrichtung des Schalls.

Unter Annahme einer punktförmigen Schallquelle erfolgt die Schwingungsanregung gleichmäßig nach allen Seiten des materialerfüllten Raumes. Das bedeutet, dass alle Teile, die die gleiche Entfernung von der Schallquelle haben, d.h. auf einer Kugeloberfläche liegen, deren Mittelpunkt die Schallquelle ist, sich im gleichen Erregungszustand (Verdichtung oder Verdünnung) oder in gleicher Phase befinden. Die Schallausbreitung im dreidimensionalen Raum - dazu gehört auch das Kugelschallfeld - wird durch die allgemeine Form der Wellengleichung beschrieben, sie lautet für den Schalldruck p in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit den Koordinaten x, y , und z :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = \nabla^2 p = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.17)$$

Ebene Wellen - Bildet die Schallquelle parallele Phasenflächen, die sich entlang ihrer Flächennormalen ausbreiten, wird von ebenen Wellen gesprochen. Die allgemeine Lösung kann in vereinfachter Form für Ebene Wellen in reduziert werden. Die z -Achse wird gemeinhin als Ausbreitungsrichtung definiert, damit ergibt sich die vereinfachte Wellengleichung für ebene Wellen:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.18)$$

und die Lösung der Wellengleichung für ebene Wellen:

$$p(z, t) = f_1(z - c_0 t) + f_2(z + c_0 t) \quad (2.19)$$

f_1 und f_2 sind beliebige Funktionen, welche sich zweifach differenzieren lassen und so können sie im Fall einer harmonischen Schwingung durch Cosinusfunktionen ersetzt werden. Unter Zuhilfenahme der Eulerschen Formel ergibt sich folgender Ausdruck:

$$p(z, t) = \Delta p e^{i\omega t - \frac{z}{w}} \quad (2.20)$$

Kugelwellen - Isotrope Wellen, welche sich von einem Punkt ausbreiten, werden als Kugelwellen beschrieben. Ihre Beschreibung vereinfacht sich, wenn das kartesische Koordinatensystem verlassen und stattdessen Polarkoordinaten verwendet werden. Die Definition einer Kugelwelle besagt, dass bei gegebenen Radius r bei jeder beliebigen Kombination aus φ und Θ der Druck p gleich groß ist. Hierbei ist r der Radius, φ der Azimutwinkel und Θ der Polwinkel:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.21)$$

Die Lösung der Differentialgleichung für Kugelwellen mit der Dichte ρ und Schallgeschwindigkeit c_0 des Mediums und $\dot{Q}$ als zeitliche Ableitung des verdrängten Volumens ist gegeben durch:

$$p(r, t) = \frac{\rho \dot{Q}(t - \frac{r}{c_0})}{4\pi r} \quad (2.22)$$

Die Form der akustischen Wellen hängt unmittelbar von der Form der Schallquelle ab. Die Schallquelle der Photoakustik stellt in erster Näherung (ohne Wärmeleitung) direkt das bestrahlte Probenvolumen dar. Form und Größe des Volumens hängen, wie in dieser Arbeit, von den optischen Parametern der Probe sowie dem eingestrahlten Laserlicht ab. Eine ebene, zweidimensionale Schallquelle führt zur Ausbildung ebener Wellen, linienförmige Quelle erzeugen Zylinderwellen, während punktförmige Schallquellen Kugelwellen anregen.

Um zu klären, welche Form der Wellen für eine theoretische Beschreibung in dieser Arbeit verwendet werden sollte, bietet sich eine einfache Klassifizierung an:

schwache Absorption	große Eindringtiefe	$\mu_a r_s \ll 1$	Zylinderwelle
hohe Absorption	F_s kleiner als F_d	$\mu_a r_s \approx 1$	Kugelwelle
hohe Absorption	F_s größer als F_d	$\mu_a r_s \gg 1$	Ebene Welle

Ist die Absorption schwach, so ist die Eindringtiefe groß und es bilden sich Zylinderwellen aus, die sich senkrecht zum Anregungsstrahl ausbreiten. Mit stei-

gendem Absorptionskoeffizienten μ_a nimmt die optische Eindringtiefe ab und das bestrahlte Volumen nähert sich einer flachen Scheibe an. Ist die bestrahlte Fläche F_s sehr viel kleiner als die Fläche des Detektors, so kann die Form einer Kugelwelle angenähert werden. Mit zunehmender bestrahlter Fläche erfasst der Detektor einen immer kleiner werdenden Teil der sphärischen Phasenflächen. Die detektierten Druckwellen können demnach einer ebenen Welle angenähert werden.

Kapitel 3

Experimentelles

Abbildung 3.1: Messkopf des Experiments

Das Experiment gehört zur Klasse der Aktionsspektroskopie und ist ein typischer Anregungs-Detektions-Aufbau aus der gepulsten Photoakustik. Es wurde ein kompakter staubdichter kabelschleppgeeigneter Aufbau mit Aussenmassen von 600x230 mm unter Integration möglichst aller empfindlichen Komponenten entwi-

ckelt. Das eigentliche Herzstück der Anlage ist der sich aus zwei Bestandteilen zusammensetzende Messkopf (Abbildung 3.1): Der erste Bestandteil dient der Erzeugung ultravioletter Strahlung, der zweite Bestandteil analysiert im Anschluss zeitaufgelöst die erzeugten Signale.

Die Chemikalien im Ergebnisteil wurden entweder wie die *GBX*-Vorbehandlung direkt vom Industriepartner bezogen oder, wie im Fall der Polyacrylsäure und Hexafluorozirkonsäure bei Sigma-Aldrich¹ in höchstmöglicher Reinheit bestellt. Das zur Verdünnung benutzte Wasser wurde über eine MilliQ-Anlage der Firma Millipore² demineralisiert und gefiltert.

3.1 Lasersystem

Abbildung 3.2: Optischer Aufbau

Das in dieser Arbeit vorgestellte Lasersystem besteht aus einem gepulstem Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Laser) der Firma *Quantel Laser Typ Ultra 100*, welcher mit einer Blitzlampe gepumpt wird. Direkt im Anschluss findet eine Frequenzvervielfachung statt, sodass die Wellenlänge von 1064 nm auf 213 nm sinkt. Die Ausgangsenergien sind ca. 60 mJ für 1064 nm und

¹<http://www.sigmaaldrich.com/>

²<http://www.millipore.com/>

ca. 4 mJ für 213 nm.

Der optische Aufbau ist auf eine möglichst geringe Anzahl optischer Bauteile optimiert, dies verringert nicht nur die Kosten, sondern ebenfalls den Justage- und Wartungsaufwand. Direkt nach Pump-Laser (A) ist die Verfünfachung (B) angekoppelt, eine doppelte Wellenlängenabtrennung unter 45° Winkel (C) trennt im Anschluss die nicht benötigten Wellenlängen ab. Ein variabler Abschwächer (D) erlaubt die stufenlose Reduzierung der Laserenergie. Nach einem weiteren Spiegel (E) ist ein Strahlteiler (G) verbaut, der $\frac{2}{3}$ der eingestrahlen Energie zum den Energiedetektor (F) und $\frac{1}{3}$ der Energie über die Detektionseinheit (H) zur Probe (I) lenkt.

Im Allgemeinen sind jedoch auch alle anderen Wellenlängen geeignet, photoakustische Experimente zu erlauben (s. Abschnitt auch 2.4). Die ausgewählte Wellenlänge hängt gewöhnlich mit der Absorption der zu untersuchenden Probe zusammen, daher wurde für diese Arbeit ein Lasersystem im ultravioletten Spektrum gewählt. Ebenfalls denkbar wären Excimer-Laser, wie z.B. ArF-Laser bei 193 nm. Diese Laser lassen sich allerdings in einem industriellen Umfeld schwerer einsetzen, da sie für ihren Betrieb fortwährend giftige oder hochgiftige Gasgemische benötigen.

3.2 Detektion des Schallsignals

Das Signal wird über ein handelsübliches Elektret-Mikrofon detektiert, Typ *Knowles Electronics FG-23329*. Es besitzt eine lineare Kennlinie (siehe Abbildung A.1) im Bereich des menschlichen Hörvermögens und zeigt ausreichende Empfindlichkeit für Ultraschallsignale. Eine verlässliche Kalibrierung der Empfindlichkeit im Ultraschallbereich nach herkömmlicher Weise ist nicht gegeben, eine direkte Wandlung der ausgegebenen Spannung in Schalldrücke entfällt daher.

In Abbildung 3.3 ist die Detektionseinheit (H) aus Abbildung 3.2 vergrößert zu sehen: Der unfokussierte Laserstrahl fällt im rechten Winkel auf die Probe, die resultierende Schallwelle wird über die Umgebungsluft in ein Edelstahlröhrchen bis zum innenliegenden Mikrofon geleitet. Es handelt sich somit nach Abschnitt

Abbildung 3.3: Detektionsanordnung des Mikrofons

2.4.2 um eine **indirekte Detektion**, als Kopplungsmedium dient Umgebungsluft. Dieser Aufbau gewährleistet größtmöglichen Schutz vor Verschmutzung, elektromagnetischer Störstrahlung und mechanischem Stress. Da vorwiegend schnell bewegte Proben im Geschwindigkeitsbereich von einigen $100 \frac{m}{min}$ vermessen werden sollten, ist eine direkte Anordnung des Detektors nicht möglich.

Da Umgebungsgeräusche durch einen geeigneten Filter eliminiert werden mussten, wurde ein kleines elektrisches Modul entwickelt, welches sowohl die Selektion des Schallsignals als auch die Impedanzwandlung des Energiedetektors vornimmt. Das elektrische Bauteil ist unter Abschnitt **4.1.6** detailliert vorgestellt. Das gefilterte Signal wird durch einen rauscharmen Verstärker der Firma *Femto* Typ *HVA-S* um 40 dB/Faktor 100 verstärkt.

Die A/D-Wandlung des Signals übernimmt eine vier-kanalige PCI-Karte von *AD-Link* Typ *PCI-9812* mit einer Taktrate von 20 MHz bei 12bit-Auflösung. Die vier

verbauten Kanäle erlauben die simultane Auswertung von Messsignal und Laserenergie von zwei getrennten Messsystemen, z.B. von Ober- und Unterseite einer Probe.

3.3 Analyse der detektierten Signale

Abbildung 3.4: Zeitlicher Ablauf der A/D-Wandlung

Mit der steigenden Signal-Flanke des Güteschalters (Q-Switch) des Lasers startet die A/D-Wandlung der Signale und legt somit den Zeitpunkt t_0 fest. Je Messkopf werden zwei Komponenten in jeweils einem eigenen Kanal ausgewertet: Zum einen das Messsignal, zum anderen die Laserenergie. Da die Aufnahme mit einer Datenrate von 20 MHz erfolgt, ergibt sich als Abstand d zwischen zwei Punkten ein Zeitintervall von 5 ns und bestimmt damit die Zeitauflösung der A/D-Wandlung. Wird das Zeitintervall mit der Anzahl N_{Probe} der bis zum Zeitpunkt t_{Probe} aufgenommen Datenpunkte multipliziert, lässt sich der Zeitdifferenz ermitteln, welche seit dem Zeitpunkt t_0 vergangen ist.

$$\frac{1}{20 \text{ MHz}} = d = 5 \text{ ns} \quad (3.1)$$

$$d \cdot N_{Probe} = t_{Probe} \quad (3.2)$$

$$v \cdot t_{Probe} = s \quad (3.3)$$

Der Abstand der Probe errechnet sich aus der Laufzeit zwischen der Erzeugung der Schallwelle bis zum Eintreffen am Mikrofon. Hierzu wird der Zeitpunkt des Maximalwerts der Spannung (Peak-Spannung) innerhalb des untersuchten Zeitfensters ermittelt und mit der Schallgeschwindigkeit $v = 344 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ multipliziert. Für

einen typischen Messabstand von $s = 40 \text{ mm}$ ergeben sich typische Laufzeiten von circa $120 \mu\text{s}$.

Abbildung 3.5: Prozess zur Konvertierung der arbiträren Signale in aussagekräftige Werte

Während der Erprobungsphase im industriellen Umfeld zeigte sich schnell, dass das Triggersystem und die Detektion der Messwerte auch ungewöhnliche Zustände zuverlässig erfassen müssen. Dies kann Störungen auf den analogen Eingangskanälen, Ausfälle einzelner Komponenten sowie die Überschreitung vorgegebener Grenzen einzelner Parameter (Abstand, Laserenergie, Signalstärke) betreffen. Das Logiksystem hinter der eigentlichen Datenerfassung wurde um eine Vielzahl von Abfragen erweitert und die Normierung auf Abstand (siehe dazu auch Abbildung 4.3) und Energie (Abbildung 4.6) sowie die anschließende Konvertierung in in Schichtauflage integriert.

3.4 Die Integration als Messmittel bei der Fa. Novelis

3.4.1 Überblick

Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Messsystems

Im Rahmen eines Industrie-Kooperationsprojektes wurden zwei Messsysteme konstruiert und aufgebaut; je ein Messsystem (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2) bestimmen den Bedeckungsgrad für die Oberseite und die Unterseite eines vorbehandelten Aluminiumbandes. Zusätzlich zu den eigentlichen Messsystemen wurde zusätzlich für jeden Messkopf jeweils eine eigene Traversierung samt Energiekette (Abschnitt 3.4.2), ein Probesteller (Abschnitt 3.4.3) sowie eine Software (Abschnitt 3.4.4)

entwickelt, um den Anforderungen eines sicheren, flexiblen, zuverlässigen und voll-automatisierten Messmittels gerecht zu werden.

3.4.2 Traverse und Energiekette

Traverse - Die Traverse mit einer Gesamt-Traversierlänge von 3200mm wurde von der Firma *RK Rose+Krieger GmbH* bezogen, Typ *LE RK DuoLine Z 80x160 Z A KSF* bezogen. Das zugehörige Steuerungsmodul für die Servomotoren mit angeflanschem Encoder entspricht dem Typ *Compax3 I12T11* der Firma *Parker Hannifin Corporation*. Es wurden zwei Einheiten bezogen und installiert.

Die Verfahrgeschwindigkeiten von $200 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ sorgen für kurze Fahrtzeiten und ermöglichen kürzere Messzyklen. Die im Aluminiumprofil der Traverse integrierten induktiven Endschalter erlauben Referenzfahrten. Zusammen mit den Encoder wird ein driftfreier Positionierbetrieb gewährleistet. Die Referenzfahrt wird automatisch bei jeder Fahrt zur Parkposition ausgelöst.

Energiekette - Der Kabelschlepp wurde durch eine Energiekette der Firma *igus* - Typ *Serie 2600 IR* mit einer Gesamtlänge von 3360 mm realisiert. Durch die fortwährende mechanische Belastung wurden spezielle kabelschleppgeeignete Anschlussleitungen ausgewählt. Diese Leitung sind anstatt mit einer Drahtseele mit einem Litzengeflecht ausgestattet und halten auch mehrere Millionen hintereinander folgende Biegebewegungen aus. Der Zuleitungs-Typ *Data700C* der Firma *Kabelschlepp* liefert sowohl die ± 15 -Volt-Stromversorgung für die elektrischen Komponenten als auch die außerordentlich wichtige Masseverbindung zur Entkopplung von Elektrosmog. Der Typ *Koax700C* wird als Signalleitung mit einer Impedanz von 50Ω verwandt. Für die hochspannungstragende Laserzuleitung wurde eine spezielle Flachbandvariante von *Quantel* bezogen, die Kühlwasserversorgung des Laserkopfes erfolgt durch handelsübliche geflechtverstärkte Schlauchleitungen. Alle Zuleitungen besitzen eine traversenbedingte Mindestlänge von zehn Metern.

3.4.3 Probenteller

Zur Untersuchung verschiedener Probeneigenschaften und Abhängigkeiten wurde ein Probenteller gebaut. Diese eigenständige Struktur kann beliebig in horizontaler oder vertikaler Ausrichtung innerhalb des Sicherheitsbereiches positioniert werden. Der Probenteller nimmt bis zu sieben einzelne runde Metallscheiben mit einem Durchmesser von 40 mm auf. Über zwei unabhängige Rotationen (siehe schwarze Pfeile in Abbildung 3.7) kann sowohl die gerade zu vermessende Proben gedreht, als auch die Proben untereinander ausgetauscht werden. Eine Heizung ermöglicht die Simulation von erhöhten Probentemperaturen.

Abbildung 3.7: 3D-Ansicht des Probentellers

3.4.4 Software

Das Auswertungs- und Steuerungsprogramm für die A/D-Karte sowie andere Kontrollaufgaben wie Traversensteuerung, Lasersteuerung, Freigabe des Sicherheitsbereiches und Kommunikation mit dem Industrieprozess teil wurde in *National Instruments - Labview 2009* geschrieben und übernimmt ein Windows-PC im 19-Rack-Format.

Abbildung 3.8: Anschluss- und Steuerungsschema

Durch die hochvernetzte Vollautomatisierung unter Berücksichtigung vieler Komponenten ist die Anforderung an ein Messprogramm beträchtlich. Aus diesem Grund sollen hier die einzelnen Funktionen der Unterprogramme näher erläutert werden.

In der Tabelle 3.1 sind einige externe Schnittstellenparameter aufgezeigt. Diese werden selbstständig vom Programm regelmäßig erhoben und bei Bedarf werden weitere Schritte eingeleitet. Viele Parameter sind ausschließlich zum sicheren Betrieb oder zum Betrieb im industriellen Umfeld notwendig, die eigentliche Messwert-Aufnahme benötigt weniger als 10 % des Programmcodes.

Programmteil	Parameter	Typ. Werte	Einheit
Hauptprogramm	Geeichtes Signal	0 - 20	mg/m ²
	Rohsignal - 12 bit	4 - 100	mV
	Proben-Abstand	40 ± 2	mm
Laserprogramm	Temp HG (Harmonic Gen.)	50 - 60	°C
	Laserenergie	0,7 ± 0,1	mJ
	Temp CG (Cooling Group)	35,0 - 37,5	°C
	Temp CG (Charging Sys.)	25 - 40	°C
	Laser QSwitch-Delay	200 - 140	µs
	Laser Flash Counter	0 - 50 Mio.	Shots
	Laser Blitzlampe	Ein - Aus	IO
	Laser QSwitch	Ein - Aus	IO
	Laser Störung	Fehlermeldung	Fließtext
Motorsteuerung	Ist Position	0 - 3200	mm
	Soll-Position	0 - 3200	mm
	Endschalter-Parkposition	Ein - Aus	IO
	Motorsteuerung Störung	Fehlermeldung	Fließtext
D/A-Kommunikation	Anfrage Sicherheitsbereich	Ein - Aus	IN
	Freigabe Messsystem	Ein - Aus	IN
	Band steht	Ein - Aus	IN
	Freigabe Sicherheitsbereich	Ein - Aus	Out
	Messsystem Störung	Ein - Aus	Out
	Traverse 1 in Parkposition	Ein - Aus	Out
	Traverse 2 in Parkposition	Ein - Aus	Out
TCP - Prodavis	Bandaten	Dicke,Breite,etc.	Fließtext
	Messwerte	0 - 20	mg/m ²
Probenteller	Probenposition	1 - 7	Nummer
	Drehung Mess-Teller	Ein - Aus	IO
	Temperatur	22 - 70	°C

Tabelle 3.1: Schnittstellenparameter der Software - Auszug - nicht vollständig

Das **Haupt-Programm** wertet alle wichtigen Betriebsparameter aus, justiert gegebenenfalls nach und meldet bei Überschreitung von Grenzwerten die Störung. Es koordiniert die einzelnen Unterprogramme und bildet somit die eigentliche Intelligenz des Messsystems. Es überwacht den Sicherheitsbereich und die Kalibrierung mitsamt der Eichparameter, es erstellt die grafische Ausgabe und weist die Protokollierung an.

Das **Laserprogramm** steuert den Laserstatus, jeweils aufgedoppelt für beide Laser, es überwacht die Lasertemperatur sowie die Blitzlampenschuss. Um Schäden zu vermeiden, sollte unterhalb einer Temperatur von 35 °C die Blitzlampe nicht gestartet werden, dies wird somit verhindert. Nach einer Überschreitung von 50 Millionen Schuss wird eine Servicemeldung zum Austausch der Blitzlampe ausgegeben. Bei ungewollten Abbruch der Kommunikation und sonstigen Fehlermeldung wird die Messung unterbrochen und die Messgeräte in die Parkposition gefahren.

Die **Motorsteuerung** kontrolliert die Traversen. Es sind mehrere Bewegungssätze zur Anfahrt von Positionen und Endschaltern innerhalb des EEPROMS der Motorsteuerung abgelegt, die können gezielt angesteuert werden. Da die Messwerte 100 mm vom Rand eines Bandes erfolgen sollen, werden die Randpositionen bei sich ändernder Bandbreite (mitgeteilt vom Prodavis-Modul) angepasst. Wird eine Anfrage des Sicherheitsbereiches detektiert oder steht das zu beschichtende Band, wird die Parkposition angefahren. Hierzu wird kein normaler Bewegungssatz genutzt, sondern es wird eine Maschinennullfahrt/ Kalibrierung genutzt, um langfristige Drifts zu minimieren.

Die Kommunikation mit dem industriellen Beschichtungsprozess geschieht über zwei getrennte Wege. Zum einen wird mit der **D/A-Kommunikation** auf 24 V-Basis Ein-Aus-Zustände übermittelt. Dies kann eingehende Signale wie die Anfrage auf den Zutritt zum Sicherheitsbereich, den Bandstillstand oder auch die Freigabe des Messsystems betreffen, sowie auch abgehende Signale wie Rückmeldungen zur Traversenposition, Freigabe des Sicherheitsbereichs oder Betriebs- und Störmeldungen. Zum anderen werden Informationen über eine Netzwerkschnittstelle des

Betriebsdatenerfassungssystem (BDE) **Prodavis** Banddaten wie Dicke, Breite, Legierung, Geschwindigkeit und Vorbehandlungsart mitgeteilt und die gemessenen Werte gemeldet.

Zur nachträglichen Eichung lässt sich der **Probenteller** an der Unterseite steuern. Der Probenteller ist innerhalb des Sicherheitsbereichs angebracht. Die Probenposition lässt sich mit einem Schrittmotor fernsteuern, sodass die Messung bei laufendem Laser nicht unterbrochen werden muss.

3.4.5 Sicherheitsaspekte

Das Messsystem enthält zwei potenzielle Gefahrenquellen: Die **Traverse** als kraftbetriebenes Arbeitsmittel (Motor als Kraftmaschine, Getriebe und Kupplung als Kraftübertragungsmaschine) und den **Laser**, als Quelle von starker elektromagnetischer Strahlung.

Abbildung 3.9: Abfrageprozedur zur Freigabe des Sicherheitsbereiches

Der Sicherheitsbereich ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Zur Wartungsarbeiten, wie z.B. Austausch der Blitzlampe, Reinigen von Optiken oder Bestückung des Probentellers zur Messung von Offline-Proben kann es nützlich sein, bei laufendem

Produktionsbetrieb den Sicherheitsbereich zu betreten. Außerhalb des abgesperrten Bereiches befindet sich ein Anforderungstaster, mit welchem das Betreten des Sicherheitsbereich eingeleitet wird. Damit die Tür freigegeben und der Sicherheitsbereich betreten werden kann, müssen nach Schema 3.9 die Laser in Parkposition ausgeschaltet sein und die Endstufen der Motorsteuerungs-Antriebe stromlos sein. Während im Sicherheitsbereich gewartet wird, läuft das Hauptprogramm weiter, sodass ein minimaler Zeitverlust gewährleistet ist. Die Zugangsanfrage unterbricht lediglich den automatischen Messzyklus, alle anderen Softwarekomponenten laufen weiterhin.

Es wurde eine Beurteilung des Lasers nach DIN EN 60825-1 (VDE 0837 Teil 1): *Sicherheit von Lasereinrichtungen; Teil 1: Klassifizierung von Anlagen, Anforderungen und Benutzer-Richtlinien* durchgeführt. Der eingesetzte Laser liefert außerhalb des geschlossenen Gehäuses eine Wellenlänge von 213 nm bei einer Energie von 500 μ J. Mit einer Repetitionsrate von 20 Hz ergibt sich eine Leistung von 10 mW. Die Wellenlänge im UV-C-Bereich kann Wirkungen am Auge und an der Haut auslösen. Da für wiederholt gepulste Strahlung (die Pulsdauer entspricht 7 ns) unterhalb von 400 nm nur wenige Daten existieren, ist die Benutzung nur unter restriktivsten Anforderungen gestattet. Nach einer Risikoanalyse wurde nach DIN EN 12 254 eine umlaufende Bande aus 2 mm dickem Stahlblech innerhalb des Sicherheitsbereichs auf Laserhöhe installiert, um die Gefährdung durch direkte oder Streustrahlung zu minimieren.

Kapitel 4

Ergebnisse

Das folgende Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte: Im ersten Unterkapitel werden die Eigenschaften des Schallsignals genauer untersucht, in den folgenden beiden Kapiteln wird die *GBX*-Vorbehandlung im Hinblick auf wertvolle Abhängigkeiten und Zusammenhänge untersucht, sowohl mit makroskopischen wie auch mit mikroskopischen, bzw. atomaren Mitteln.

4.1 Validierung und Charakterisierung des Schallsignals

In einem idealen Experiment ohne störenden Umgebungslärm ist hier ein typisches Rohsignal des Mikrofons ohne Vorsatz eines Röhrchens oder anderer Komponenten gezeigt. Die Amplitude und Form des Mikrofonsignals hängen, neben dem eigentlichen Messsignal, direkt von der Probe abgestrahlten Schallwelle noch von weiteren Faktoren ab. Diese Parameter sind für eine möglichst genaue Messung konstant zu halten oder zu eliminieren.

In Abbildung 4.1 ist das Mikrofonsignal eines einzigen starken Laserpulses auf einer stark absorbierenden Oberfläche in einem Abstand von circa 15 cm dargestellt. Das auslösende Ereignis zum Zeitpunkt $t = 0$ s ist der Laserpuls. In einer ruhigen Umgebung, wie hier gezeigt, ist die Basislinie glatt und nach circa $50 \mu\text{s}$ beginnt das Messsignal. Nach einem steilen Anstieg und einem Zwischenminimum

Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf eines Rohsignal eines einzigen Laserpulses und die zugehörige Fourier-Transformation

wird die höchste positive Amplitude erreicht, im Anschluss schwenkt das Signal in den negativen Spannungsbereich und schwingt dann oszillierend aus.

Das Fourier-Transformierte Spektrum im rechten Teil der Abbildung 4.1 zeigt zwei Hauptkomponenten: Die häufigen langsamen Komponenten unterhalb von 150 kHz rühren von den Ausschwingern her, das Maximum um 300 kHz resultiert aus den schnellen Transienten des ersten Doppelmaximums. Ein geeigneter Filter sollte daher die schnellen Frequenzen gezielt isolieren, eine mögliche Lösung ist in Abschnitt 4.1.6 dargestellt.

Um die Größenordnung der schnellen Drucktransienten abschätzen zu können, lässt sich das Übertragungsmaß des Mikrofons aus dem Datenblatt entnehmen. Hierzu wird oft als Referenz die Hörschwelle angenommen, sie liegt bei 0 dB SPL, bzw. 2×10^{-5} Pa. Hierbei ist zu beachten, dass die Angaben aus dem Datenblatt dem amerikanischen Übertragungsfaktor (dB re $1 \frac{V}{dyn/cm^2}$) zugrunde legen und nicht die bei uns übliche Maßeinheit $\frac{mV}{Pa}$.

Der angegebene Wert für den Feldbetriebsübertragungsfaktor von -53 dB re $1 \frac{V}{0.1 Pa}$ gilt allerdings streng genommen nur für den abgedruckten Frequenzbereich bis 10 kHz, in den meisten Fällen folgt bei danach ein Abfall. Um eine Abschätzung

vorzunehmen, kann näherungsweise von einer gleichbleibenden Empfindlichkeit bis in den Ultraschallbereich hinein ausgegangen werden.

Berücksichtigt man neben der Empfindlichkeit von $-53 \text{ dB re } 1 \frac{\text{V}}{0.1 \text{ Pa}}$ die nachfolgende Verstärkung um den Faktor 100 (entspricht 40 dB), entspricht dies einer Gesamtempfindlichkeit von $-13 \text{ dB re } 1 \frac{\text{V}}{0.1 \text{ Pa}}$, beziehungsweise $2240 \frac{\text{mV}}{\text{Pa}}$. Die detektierten Signale im Abstand von 40 mm liegen im Bereich von 50 mV, ein typischer Puls besitzt also eine maximalen Schalldruck von 22 mPa oder 220 nBar.

4.1.1 Vergleich des Mikrofons mit einem Piezofilm

Abbildung 4.2: Vergleich der Signalform des eingesetzten Mikrofons mit einem PVDF-Film

Ein Vergleich eines typischen Mikrofonsignals mit einem Piezofilm aus PVDF (rechteckiges Format, 1.5 x 3.0 cm) ist in [Abbildung 4.2](#) dargestellt. Piezofilme sind besonders schnelle Sensoren mit korrekter Wiedergabe von Signale bis in

den Gigahertz-Bereich hinein. Allerdings führt die ungünstige Schallkennimpedanz zur ineffizienten Kopplung über Luft im indirekten Modus (Erklärung in Abschnitt 2.4.2). Daher werden Piezofilm-Sensoren häufig im direkten Kontakt mit einem Festkörper eingesetzt. Zum besseren Verständnis und zum Ausschluss von Mikrofon-Artefakten wurde trotzdem eine Messung durchgeführt.

Hierzu wurde das Lasersystem auf die volle Energie eingestellt (4 mJ) und unfokussiert auf eine schwarz eloxierte Aluminium-Probe gestrahlt. Der Filmsensor benötigt, trotz der maximalen Laserenergie, eine Verstärkung von 60 dB, um Signale im Millivolt-Bereich zu generieren. Die Sensoren wurden im Abstand von einigen Zentimetern möglichst coaxial auf die Probe gerichtet. Zur besseren Übersicht wurde die Intensitäten zeitlich auf den ersten Peak synchronisiert und deren Amplituden normiert.

Deutlich ist die unruhige Basislinie des Films zu erkennen. Da Piezofilme auf Laserlicht ebenfalls mit Ladungstrennung reagieren, werden sie auch als Pyrodetektoren zur Bestimmung von Laserenergien eingesetzt. Die Reflektion des Laserpulses an der Probe führt zu einem starken Signal direkt nach dem Laserpuls, die Ausläufer dieses Pulses halten lange an und führen zur unruhigen Basislinie. Diese unvorteilhafte Eigenschaft zusammen mit der geringeren Empfindlichkeit disqualifizieren Piezofilme für das Messsystem. Die Ähnlichkeit beider Signalformen kann als Hinweis verstanden werden, dass die Mikrofoneometrie und damit auch die Antwort auf schnelle Drucktransienten die Signalform nicht maßgeblich verfälschen und somit die realen Verhältnisse korrekt wiedergegeben werden.

4.1.2 Schallsignal - Abhängigkeit vom Abstand

Abbildung 4.3: Änderung des Messsignals mit dem Abstand und geeignete Optimierung durch Normierung mittels $\frac{1}{\text{Abstand}}$

Ist der Zeitpunkt des auslösenden Ereignisses, in diesem Fall der Laserpuls, bekannt, so kann aus der Zeitdifferenz zwischen dem Startereignis und dem Eintreffen der Schallwelle mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit des Träger-Mediums der Abstand zur Probe bestimmt werden.

Da der Schalldruck einer Kugelwelle mit dem Abstand mit $\frac{1}{r}$ abnimmt, d.h. die Amplitude des Messsignals halbiert sich je Entfernungsverdopplung, kann eine Normierung der Signalamplitude zur Stabilisierung des Signals beitragen. Dies setzt voraus, dass die zu untersuchende Probe im Anregungszeitfenster sich nicht auf die Quelle zu oder von ihr weg bewegt. In diesem Experiment ist diese Näherung mit einer Anregungsdauer des Laserpulses von 7 ns gegeben und somit gut erfüllt.

In Abbildung 4.3 wurde der Abstand einer Edelstahl-Probe zum Mikrofon verändert. Wie in Abschnitt 2.4.6 diskutiert, findet sich eine reziproke Proportionalität zwischen Abstand und maximaler Schallintensität. Nachdem sichergestellt wurde, dass sich die Form der Spektren nicht ändert, sondern lediglich die zugehörigen Amplituden (Spektren zeitlich ineinander geschoben, linke Auftragung), wurde die maximale Amplitude gegen den Abstand aufgetragen (rechte Auftragung). Der Abfall des Signals lässt sich, bis auf Abstände kleiner als 25 mm, gut mit einer Hyperbel anpassen. Dies ermöglicht es, mittels einer Ausgleichsrechnung die Am-

plitude auf den Abstand zu normieren. Die erhaltenen Werte sind unabhängig vom Abstand, Schwankungen in der Detektor-Probe-Distanz oder langsame Vibrationen können somit automatisch erfasst und ausgeglichen werden.

Die Abweichungen bei kleinen Abständen sind mit der Detektionsgeometrie (siehe Abbildung 3.3) zu erklären: Da Laser und Mikrofon nicht vollständig coaxial ausgerichtet sind, wirkt sich die Winkelabhängigkeit (siehe folgender Abschnitt) mit geringer werdendem Abstand zunehmend aus.

4.1.3 Schallsignal - Abhängigkeit vom Winkel

Abbildung 4.4: Aufbau zur Winkelabhängigkeitsmessung

Neben der Abstandsabhängigkeit zur Signalquelle ist für das spätere Messsystem auch die Winkelabhängigkeit ein entscheidender Parameter. Im späteren Online-Prozess sind Wölbungen, Neigungen und Vibrationen der Probe nicht ausgeschlossen. Ein möglichst geringer Fehler und höchste Toleranz gegenüber solchen Störungen sind wünschenswert.

Neben der Winkelabhängigkeit der abstrahlenden Signalquelle kann die Winkelabhängigkeit (Richtcharakteristik) des Mikrofons Auswirkungen auf die Signalform haben, diese beiden Effekte sind getrennt zu betrachten. Da der Hersteller keine Angaben zur Richtcharakteristik macht, wurde das Mikrofon für alle Untersuchungen und auch im späteren Messaufbau direkt auf die abstrahlende Fläche gerichtet (Haupttrichtung, 180°) und die Richtcharakteristik des Mikrofons kann vernachlässigt werden. Variiert wurde der Winkel α , das Mikrofon beschreibt dabei eine Kreisbahn mit einem Radius von 30 mm. Bei

Abbildung 4.5: Änderung des Messsignals (Spektrenform: links und maximale Amplitude: rechts) mit dem Winkel des Mikrofons zur Probenoberfläche, Abstand: 30 mm, Energie (213 nm): 1.6 mJ, Edelstahl-Probe

Betrachtung der Spektren im linken Bereich der Abbildung 4.5 fällt sofort auf, dass anders als bei der reinen Abstandsänderung (siehe Abbildung 4.3), sich nicht

nur die Amplitude, sondern ebenfalls die Spektrenform verändert. Bei kleineren Winkel verschwinden die ersten beiden Maxima und die Signalflanken werden flacher, das Spektrum enthält weniger schnelle Frequenzanteile. Gezeigt sind die Spektren für ein Mikrofon mit Röhrchen-Aufsatz, eine ähnliche Betrachtung lässt sich allerdings auch ohne Röhrchen beobachten.

Der Resonanz-Filter aus Abschnitt 4.1.6 ist auf eine mittlere Frequenz von 280 kHz abgestimmt, dies entspricht der schnellen Anstiegs-Flanke der höchsten Amplitude. Folglich nimmt die Empfindlichkeit der Winkelabhängigkeit bei eingeschaltetem Filter stark zu und stellt damit eine negative Eigenschaft des Sensorsystems dar. Es gilt hier, einen Kompromiss zwischen Artefakt-Bildung und optimalen Filtereigenschaften zu bilden.

Während der Online-Messung konnte gezeigt werden, dass zum einen die Bandoberfläche in der Nähe einer Umlenkrolle nur geringe Winkelabweichungen zeigt, zum anderen, dass bei der Mittlung von 100 Messwerten diese Abweichungen weit innerhalb der Toleranz liegen und folglich vernachlässigt werden können.

4.1.4 Schallsignal - Abhängigkeit von der Laserenergie

Nach der Formel 2.16 aus Abschnitt 2.4.5 wird für die reine thermische Expansion eine lineare Abhängigkeit zwischen der eingestrahlten Energie E_0 und der maximalen Druckamplitude Δp erwartet. Dieses ist, nach Abbildung 4.6, in guter Näherung für das Experiment in einem Energiebereich bis 1 mJ erfüllt.

Diese lineare Abhängigkeit gilt allerdings nur für photoakustische Prozesse, in

Abbildung 4.6: Abhängigkeit des Signal von der Laserenergie

denen die thermische Expansion maßgeblichen Anteil an der Druckerzeugung hat. Nach Abbildung 2.3 sind noch andere Prozesse möglich, welche bei Änderung der untersuchten Probe oder starker Fokussierung des Lasers zu nicht-linearen Effekten und/oder Phasenänderungen der Materie führen können.

Es konnte gezeigt werden, dass die GBX-Vorbehandlung zu nicht-linearen Verhalten oberhalb einer Laserenergie von 1 mJ neigt. Daher wird für das Messsystem eine Pulsenergie von 400 μJ gewählt. Dieser Wert erlaubt einen Kompromiss zwischen einem ausreichenden Abstand zum nichtlinearen Bereich und einem nutzbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.

4.1.5 Schallsignal - Abhängigkeit von der Probentemperatur

Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des PA-Signals um

Mittels des beheizten Probentellers können bis zu sieben Proben auf bis zu 60 Grad erhitzt und offline vermessen werden. Ein typischer Verlauf ist in [Abbildung 4.7](#) gezeigt. Das detektierte Maximum des Schallsignals hängt stark von der Probentemperatur ab. Wird die Probentemperatur um 20 Kelvin angehoben, fällt das Signal um $\frac{1}{3}$. Eine Online-Normierung mit der Probentemperatur ist möglich, allerdings lässt sich die Temperatur eines unbeschichteten Aluminium-Bandes nur sehr schwer und mit nur geringer Genauigkeit berührungslos messen.

4.1.6 Eliminierung von Hintergrundgeräuschen

Es zeigte sich, dass einfache Filter wie z.B. ein Bandpass- oder Hochpass-Filter keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten. Das Frequenzspektrum des Hintergrundgeräusches bei der Firma *Novelis* ist im laufenden Produktionsbetrieb außerordentlich breitbandig. Vermutlich als elektromagnetische Störungen durch schlechte Abschirmung oder unzureichende Erdung werden Frequenzen bis 800 kHz empfangen. Außerdem erzeugen pneumatisch gesteuerte Ventile laute Transienten,

welche vom Mikrofon mit einem Frequenzspektrum bis weit in den Ultraschallbereich aufgezeichnet werden können.

Der entwickelte Filter ist ein schmalbandiger offener Reihenschwingkreis, seine

Abbildung 4.8: Abstimmung des Resonanzfilterverhaltens

Charakteristik ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es wurde eine Einstellung des Potentiometers gewählt, die einem Maximum des Schwingkreises von 280 kHz entspricht. Diese Frequenz entspricht ungefähr der ersten beiden steilen Flanken des rohen Mikrofonssignals, siehe auch Abbildung 4.1.

Die resultierende Form des gefilterten Graphs lässt sich in Abbildung 4.9 betrachten: Die ursprünglichen langsameren und schnelleren Frequenzkomponenten des Rohsignals sind vollständig unterdrückt. Es verbleiben nur die für die entscheidenden Komponenten um 280 kHz. Nach 20 μs ist das Hauptsignal abgeklungen, nach circa 60 μs ist die Basislinie wieder flach. Dies würde theoretische Abtastraten von bis zu 10 kHz erlauben.

Das Resultat der Fourier-Transformation ist in Abbildung 4.9 dargestellt und zeigt deutlich kleine Frequenzunterschiede in den Mikrofonquellsignalen auf (Nebenmaxima im Bereich von 280 kHz).

Abbildung 4.9: Form eines gefilterten Signals bei Vollausschlag von Potentiometer R2 und die dazugehörige Fourier-Transformation des gefilterten Signals

4.2 Die Verwendung als Online-Messmittel

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Integration eines Online-Messsystems in einen bestehenden Industrie-Prozess. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass der hier beschriebene Prototyp eine ausreichende Genauigkeit im Hinblick auf die Bestimmung des Zirkonium-Gehaltes der *GBX*-Vorbehandlung liefert.

Wie in Abschnitt 4.4.6 gezeigt, liegt die Genauigkeit der Bestimmung des Zirkongehalts mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse im Bereich von $\pm 1.5 \frac{mg}{m^2}$. Da die hier vorgestellte Methode nicht quantitativ arbeitet und somit referenziert werden muss, kann die Gesamtgenauigkeit nicht höher sein als die Eichung selber. Der Fehler bei wiederholter Messung des Messsystems selber liegt innerhalb eines kurzen Zeitraumes unterhalb von 10%.

In Abbildung 4.11 ist die Abweichung des vom Messgerät bestimmten Zirkongehalts im Vergleich zur Referenzmessung gezeigt. Die über 1000 Datensätze, welche über einen Zeitraum von zwei Monaten aufgenommen wurden, sind gegenüber der Prozessgeschwindigkeit aufgetragen.

Abbildung 4.10: *Obere Reihe:* Direktes Mikrofonsignal des Umgebungslärms mit einem schwachen Bandpass unterhalb 25 kHz innerhalb des Verstärkers ohne weitere Unterdrückung von Störsignalen, *Untere Reihe:* Gefiltertes Rohsignal - Basislinie ohne Laserpuls-Anregung - und dazu gehörige Fouriertransformation

Abbildung 4.11: Die Genauigkeit der Zirkonium-Gehalts-Bestimmung, Schraffur: Genauigkeit der Referenz, Grün: akzeptables Prozessfenster

Die Ungenauigkeit der RFA-Referenz ist als schraffierte Fläche eingefügt, das akzeptable Fenster der Abweichung ist in grün unterlegt. Da die übermittelten Prozessgeschwindigkeiten immer wiederkehrende diskrete Werte sind, überlagern sich vielfach die korrekt gemessenen Werte. Innerhalb des Fehlerintervalls von $\pm 2.5 \frac{mg}{m^2}$ liegen 76 % der Werte. Es ist keine Abhängigkeit von der Messposition zu erkennen (rechts entspricht der Antriebsseite).

Auffällig ist eine klare Abhängigkeit des Messwerte von der Bandgeschwindigkeit. Bei langsamen Bändern wird sehr häufig der Zirkongehalt zu hoch bestimmt, da langsame Bänder trotz gleichem Referenzwert mehr Signal erzeugen. Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht ermittelt werden. Nimmt man eine empirische exponentielle Abhängigkeit an, lässt sich die Eichung mit der Geschwindigkeit ver-

knüpfen. Die nun erhalten Werte sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Es liegen nun 87 % der Werte innerhalb des Fehlerintervalls von $\pm 2.5 \frac{mg}{m^2}$.

Abbildung 4.12: Genauigkeit der Zirkonium-Gehalts-Bestimmung, wenn die Bandgeschwindigkeit berücksichtigt wird, Grün: akzeptables Prozessfenster

4.2.1 Die 1-Punkt-Kalibrierung

Zur Verringerung der Effekten von Langzeit-Drifts, welche durch die schleichende Veränderung der elektrischen und optischen Komponenten ausgelöst werden können, wurde das Signal der GBX-Vorbehandlung mittels einer Edelstahl-Probe referenziert. Gleichzeitig wird die Laserenergie überprüft und falls nötig, automatisch nachjustiert. Messungenauigkeiten durch Schwankungen in allen beteiligten Komponenten können minimiert werden. Mögliche Auslöser der Schwankungen sind die Veränderungen der Umgebungstemperatur, elektromagnetische Störungen, Abnut-

zung der Blitzlampe sowie Reduzierung der Empfindlichkeit des Mikrofons.

Abbildung 4.13: Signalstärke der Referenzprobe aus Edelstahl, erhalten aus der Selbstkalibrierung über einen Zeitraum von 6 Wochen

Hierzu wurde eine Edelstahl-Probe im Abstand des sonstigen Bandabstandes in der Parkposition montiert. Bekommt das Messsystem eine längere Pause, typischerweise angekündigt durch einen Bandstillstand, fährt es selbstständig in Parkposition. Liegt die letzte Kalibrierung länger als eine Stunde zurück, wird sie erneut ausgeführt: Die Laser werden gestartet und nach dem Verstreichen eines Stabilisierungszeitraums von 30 Sekunden werden 100 Pulse der Edelstahlprobe aufgenommen. Die Größenordnung des Edelstahlsignals liegt in der Größenordnung einer erfolgreichen Beschichtung mit *GBX*-Vorbehandlung.

Hierbei setzt man voraus, dass das Verhältnis von Referenzprobe zu einer definierten Schichtauflage sich nicht ändert. Ist das Signal der Referenzprobe aus unbekannten Gründen doppelt so hoch wie zuvor, wird die zuvor angenommene

Steigung zur Bestimmung der Schichtauflage (Einheit: $\frac{mV \cdot m^2}{mg}$) ebenfalls verdoppelt. Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Photoakustiksignal und Zirkonium-Gehalt kann eine selbsttätige Kalibrierung durchgeführt werden. Das Messsystem überwacht seinen Zustand somit selbst und kann gegebenenfalls eine Warnmeldung ausgeben.

4.3 Makroskopische Experimente zur Vorbehandlung

Die Vorbehandlung und ihre Funktionsweise wurden in Abschnitt 1.3 einleitend beschrieben. Im industriellen Verfahren wird die zirkonhaltige GBX-Vorbehandlung mit einem Zirkongehalt von $1.6 \frac{g}{L}$ mit einem pH-Wert um 1 eingesetzt. Bei einem gewünschtem optimalen Ziel-Auftrag von $7 \frac{mg}{m^2}$ entspricht das ungefähr einem Volumenauftrag von $4.4 \frac{mL}{m^2}$. Eine gleichmäßige Schichtdicke vorausgesetzt, ergibt sich eine nasse Schichtdicke von $4.4 \mu m$.

Nimmt man an, die Dichte einer hypothetischen Schicht aus reinem Zirkon entspräche der Dichte von Zirkonoxid ($6 \frac{g}{cm^3}$), wäre bei einem Ziel-Auftrag von $7 \frac{mg}{m^2}$ die Schicht circa 1.5 nm hoch. Die in der Realität erzielten Schichtdicken liegen um 20 bis 40 nm.

In einer gravimetrischen Untersuchung wurden 1 mL (Dichte um $1.0 \frac{g}{mL}$) Vorbehandlung verdampft, der Rückstand wog 15 mg. Das heisst, der Zirkongehalt (Konzentration $1.6 \frac{g}{L}$) liegt im trockenen Zustand bei ungefähr 10 %.

4.3.1 Absorptionsspektrum der Vorbehandlung

Das Auftragen von gleichmäßigen Schichten in der Größenordnung von einigen Mikrometern sind im Labormaßstab manuell nicht einfach herzustellen. Da Aluminium für sichtbare und ultraviolette Strahlung nicht transparent ist, lässt sich das fertige Industrie-Produkt nicht einfach in Transmission analysieren. Die typischen Aluminium-Bleche sind zu rau, um sie in einem Spektrometer mit Reflektionsaufsatz direkt zu untersuchen.

Stattdessen wurden die Spektren der Vorbehandlung an einen UV-Vis-Spektrometer, Typ: *VARIAN Cary 5* in Transmission von flüssiger Vorbehandlung, getrockneter Vorbehandlung auf CaF_2 -Substraten sowie auf vorher polierten Aluminiumproben in Reflektion gemessen. Die GBX-Vorbehandlung wurde hierzu unverdünnt aufgetropft, möglichst gleichmäßig verteilt und luftgetrocknet.

In Abbildung 4.14 ist die Spektrenform von verdünnter, flüssiger GBX-Vorbehandlung aufgezeigt. Alle Spektren sind auf einen Maximalwert von 1 normiert. Im Bereich der Laserwellenlänge von 213 nm sind flüssige, luftgetrocknete und einmalige aufgeheizte Probe weitgehend identisch. Die Abweichungen der polierten

Abbildung 4.14: UV-Spektren der GBX-Vorbehandlung auf verschiedenen Substraten

Aluminium-Probe könnten entweder von einer veränderten Vorbehandlungschemie oder ein durch niedriges Signal bei fehlerhafter Basislinien-Subtraktion herrühren.

4.3.2 Absorptionskoeffizient der Vorbehandlung

Substanz/ Lösung	Schicht- dicke [μm]	Absor- banz	pH- Wert	ungefährer Anteil [%]	Absorptions- koeffizient [cm^{-1}]
GBX	$0,8 \pm 0,2$	3,17	1 - 2	100	$9,1 \pm 3,0 \cdot 10^4$
PAA (35%)	$1,7 \pm 0,1$	0,47	2 - 3	50	$6,4 \pm 0,4 \cdot 10^3$
H ₂ ZrF ₆ (50%)	-	-	0	10	-

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten bei 213 nm wurden 10 μL GBX-Vorbehandlungslösung kreisförmig auf einem planem CaF₂-Substrat aufgebracht und an Luft getrocknet. Mittels einer Lochblende wurde ein mittlerer, gleichmäßig beschichteter Bereich ausgewählt und die Absorption wurde in Transmission bestimmt. Anschließend konnte der getrocknete Fleck in einem Profilometer, Typ: SLOAN DEKTAK 3ST, untersucht werden.

In Abbildung 4.15 finden sich links die UV-Spektren und im rechten Seitenabschnitt die Höhenprofile. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten von reiner Hexafluorozirkoniumsäure und Zirkondioxid schlagen fehl, weil sie nach dem trocknen deckende Rückstände hinterlassen und daher nicht in Transmission gemessen werden könnten. Wie in [58] beschrieben, besitzt Zirkoniumoxid starke Absorptionen unterhalb von 230 nm. Alle anderen Proben wurden auf den Einfluss der Trocknungstemperatur untersucht. Während sich das Maximum des reinen Polyacrylsäure durch die Erhitzung über die Glasstemperatur von 230 auf 211 nm verschiebt, tritt dies bei der kompletten GBX-Vorbehandlung nicht. Zusammen mit der ungeklärten GBX-Absorptionen um 280 nm wird klar, dass die GBX-Vorbehandlung zu einem Anteil von circa 50% aus Polyacrylsäure und 10% H₂ZrF₆ (Produktionskontrolle durch RFA-Analyse) besteht. Die anderen Komponenten (vermutlich Tannine) und ihre Wirkungen (vermutlich zur Quervernetzung zwischen Makromolekülen) und ihr Einfluss auf die Signalbildung sind nicht genau bekannt.

Obwohl der PAA-Anteil an der Vorbehandlung wahrscheinlich um den Faktor 5 größer und die Absorption bei 213 nm somit fasst ein Drittel ausmachen sollte, zeigt das Photoakustische Signal keine Auswirkungen bei Verringerten Polyacrylsäure-Anteilen.

4.3 Makroskopische Experimente zur Vorbehandlung

Abbildung 4.15: Links: UV-Spektrum eines getrockneten Tropfen der Substanz auf einem transparenten CaF_2 -Substrat, in Transmission gemessen, rechts: Höhenprofil zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten

4.4 Mikroskopische Untersuchungen der Vorbehandlung

Zum tieferen Verständnis des Mechanismus der Schallausbildung der Vorbehandlung wurden in Zusammenarbeit mit der Firma *Innoval Technology Ltd* verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Mit vielfältigen Methoden, wie bildgebender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Abschnitt 4.4.1), Infrarotspektroskopie (FTIR, Abschnitt 4.4.2), Glimmentladungsspektroskopie (GDOES, Abschnitt 4.4.3), Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, Abschnitt 4.4.4), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, 4.4.5) sowie mit der werksinternen Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, Abschnitt 4.4.6) wurde einzelne Proben vermessen und in einen gemeinsamen Kontext gesetzt.

Es wurde unter anderem festgestellt, dass die enthaltenen Zirkon-Verbindungen entscheidende Anteile an der Signalbildung beitragen. Eine Zusammenfassung der einzelnen Untersuchung findet sich unter Abschnitt 5.

Genauer untersucht wurden die Einflüsse der Legierung, der Trocknungstemperatur und der Anteil des Polyacrylsäure-Polymers. Es wurde folgende Proben von Chemetall angefertigt:

Nummer	Ziel Zr-Auftrag [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs- temperatur [°C]	Legierung 5333 - AA 5006	Legierung 3159 - AA 3005
1	0 - Nur gesäubert		60	5333/0	3159/0
2	5	Standard	60	5333/2	3159/2
3		niedrig	60	5333/3	3159/3
4	10	Standard	60	5333/4	3159/4
5			200	5333/5	3159/5
6	15	Standard	60	5333/6	3159/6
7		niedrig	60	5333/7	3159/7
8		Standard	200	5333/8	3159/8
9		niedrig	200	5333/9	3159/9

Proben, die mit TEM, FTIR und GDOES analysiert wurden
Proben, die zusätzlich noch mit XPS analysiert wurden

Abbildung 4.16: Nummerierte Probenliste mit Parameter-Matrix (Zusammensetzung von typischen Legierungen im Anhang, siehe Abbildung A.4)

4.4.1 TEM cross-section

Die vom Transmissionselektronenmikroskop der Firma *LEO* Typ *922 Omega* erzeugten Aufnahmen der Mikrostruktur wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV mit einer Auflösung von 0.34 nm durchgeführt. Es wurden mehrere Schnitte je Probe durchgeführt, um eine repräsentative Gruppe zu erhalten, die im folgenden gezeigten Aufnahmen sind eine kleine Auswahl. Da die Substrate nicht ausschließlich an einer industriellen Anlage beschichtet wurden, sondern zum Teil Labormuster sind, sind direkte Rückschlüsse auf die Produktion nur unter Vorbehalt zu ziehen.

Grundlegende Eigenschaften - Deutlich ist in Abbildung 4.17 die Vorbehandlungsschicht zu erkennen. Diese ist im Allgemeinen unter 100 nm dick und durchgehend über die gesamte Proben-Oberfläche, unbeschichtete Stellen sind nicht zu beobachten. Lediglich nicht entfettete Stellen sowie Hohlräume unter der Vorbehandlung sind auszumachen.

Abbildung 4.17: Direkter Vergleich zweier Proben der Legierung 3005, beschichtet mit einem standardgemäßen Anteil von Polyacrylsäure, getrocknet bei 60°C

Beim Vergleich zweier Proben (beide Bilder oben: 5 $\frac{mg}{m^2}$ und unten: 10 $\frac{mg}{m^2}$), welche sich nur durch die Beschichtungsmenge unterscheiden, wird klar, dass die Beschichtungsdicke *innerhalb* einer Charge ungefähr proportional zum Zirkongehalt ist. Dies kann jedoch bei Betrachtung einer Beschichtungsanlage unter längeren

Zeiträumen aus bisher nicht geklärten Gründen stark unterschiedlich sein.

Kein direkte Korrelation mit RFA - Als Gegenbeispiel sei hier zwei Proben einer anderen Messreihe aufgeführt (siehe Abbildung 4.18). Während beide Proben einen nominellen Zirkonanteil von $8.5 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2}$ besitzen und somit eine typische Schichthöhe von circa 25 nm besitzen sollten, zeigt Probe 1 eine deutlich geringere, Probe 2 eine deutlich höhere mittlere Schichthöhe.

Abbildung 4.18: Die Schichthöhe korreliert nicht zuverlässig mit dem Zirkonauftrag, Zirkongehalt ist bei beiden Proben $8.5 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2}$

Veränderung des organischen Anteils - In Abbildung 4.19 sind jeweils zwei Abbildungen unterschiedlicher Proben dargestellt, welche sich nur durch den Anteil des organischen Füllmaterials, hier Polyacrylsäure (PAA), unterscheiden. Die Verringerung der Schichthöhe auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes entspricht den Erwartungen.

Abbildung 4.19: Direkter Vergleich zweier Proben der Legierung 3005, beschichtet mit einem varrierenden Anteil von Polyacrylsäure, getrocknet bei 60°C

Dichtegradienten der Vorbehandlungsschicht - Neben den häufiger auftretenden Verunreinigungen ist sowohl in Abbildung 4.19 wie auch explizit in Abbildung 4.20 das sogenannte „High-Density-Layer“ zu beobachten: Direkt an der Oberfläche beim Übergang zwischen Substrat und Vorbehandlung zeigt sich eine sehr feine dunkle Linie. Die dunklere Färbung der Schnittstelle im Gegensatz zum umgebenden Material deutet vermutlich auf eine erhöhte Ansammlung von Zirkon hin. Sie tritt nur lokal und nicht durchgehend auf. Ebenso lässt sich manchmal eine leichtere Schicht direkt an der Vorbehandlungsoberfläche beobachten. Dies könnte auf einen höheren organischen Anteil hindeuten. Beide Phänomene lassen sich mit der chemischen Struktur der Vorbehandlung (Abschnitt 1.3.1) erklären: Während das Zirkon vorzugsweise mit der Aluminium-Substrat-Seite reagiert, nimmt der Anteil der organischen Komponente mit zunehmenden Abstand zum Substrat zu. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausfällung der anorganischen Komponenten, durch eine Zunahme des pH-Wertes direkt an der Oberfläche [59].

Abbildung 4.20: Typische Erscheinung des „High-Density-Layer“,

Einfluss der Trocknungstemperatur - Wird die Trocknungstemperatur von 60°C auf 200°C erhöht, so tritt keine signifikante Verringerung der Schichtdicke auf (Abbildung 4.21).

Abbildung 4.21: Typische Erscheinung einer Probe bei erhöhter Trocknungstemperatur, Vergleich hierzu Probe AA3005-6 in Abbildung 4.19

4.4.2 FTIR

Die Infrarot-Messungen wurden an einem *Bruker IFS66*-FTIR-Spektrometer durchgeführt. Da die Aluminiumsubstrate für Infrarotstrahlung undurchlässig sind, ist das Spektrometer zur Untersuchung der Vorbehandlung auf der Oberfläche mit einem *Specac Golden Gate Diamond ATR*-Modul ausgerüstet, welches die Analyse des am Substrat reflektierten Strahls erlaubt. Die Spektren wurden je Probe an drei verschiedenen Stellen im Wellenzahlbereich von 4000 - 500 cm^{-1} aufgenommen und gemittelt.

Obwohl Daten für beide Legierungen aufgenommen wurden, ist hier ausschließlich die Legierung 3159 ausführlich vorgestellt, da die Legierung 5333 sich nicht grundsätzlich verschieden verhält.

Da die FTIR-Methode Schwingungen zwischen Atomen und Atomgruppen detektieren kann, eignet es sich zur Identifikation und Strukturaufklärung unbekannter Proben. In diesem Zusammenhang wurde besonders nach einer Absorptionsbande gesucht, welcher ausschließlich vom Zirkonium-Anteil abhängt. Ein solcher Peak konnte nicht gefunden werden, alle Banden zeigen Abhängigkeiten von

Abbildung 4.22: FTIR-Übersichtsspektrum aller untersuchten Proben der Legierung 3159 im gesamten Wellenzahlbereich zwischen 4000 - 500 cm^{-1}

Polyacrylsäure-Anteil. Allgemein zeigen die Proben mit höchstem Zirkoniumgehalt erzeugen tendenziell auch die höchsten Absorbanzen, aber Proben mit dem nominell gleichen Zirkonium-Gehalt besitzen nicht die gleichen Intensitäten.

In Abbildung 4.22 ist ein Überblick über alle Proben und den gesamten Frequenzbereich gegeben. Freie Endgruppen der Polyacrylsäure wären bei 900, 2975 und 3080 cm^{-1} zu beobachten, allerdings ist der Polymerisierungsgrad zu hoch und die Doppelbindung daher nicht sichtbar im Spektrum. Deutlich zu erkennen sind die freien gesättigten Carbonsäure-Gruppen des Polyacrylsäure-Polymers um 1710 cm^{-1} . Die Carbonsäure-Gruppen liegen außerdem sehr häufig als Salz (deprotonierte Säure, konjugiert) (1600 cm^{-1}) vor. Nach [60] könnten Banden bei 1450 und (1560 cm^{-1}) Zr-O-C-Bindungen anzeigen, diese Banden würden aber von der Carboxylat-Gruppe versteckt.

Unklar ist allerdings die Zuordnung der Banden um 900 und 1100 cm^{-1} . Der Peak um 900 cm^{-1} könnte einer Schwingung von Aluminium-Oxid entsprechen,

denn er ist bei der Nullprobe am größten. Er verringert seine Intensität mit zunehmender Schichtdicke, weist keine Abhängigkeit vom Polyacrylsäure-Anteil auf und verringert seine Intensität mit steigender Trocknungstemperatur.

Abbildung 4.23: Gute Korrelation einiger ausgewählter Banden bei ausschließlich variiertem Vorbehandlungs-Auftrag und ansonsten gleichen Prozess-Bedingungen

In Abbildung 4.23 sind die FTIR-Spektren aller Proben mit einem normalen Anteil von Polyacrylsäure (PAA) und ihre zugehörigen Intensitäten der höchsten Bande bei 1610 cm^{-1} aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Folglich kann mit der FTIR-Methode, falls Trocknungstemperatur und PAA-Anteil konstant oder bekannt sind, über die Intensitäten des Organik-Anteils Rückschlüsse auf den Zirkonium-Gehalt gezogen werden.

Bei Variation der Trocknungstemperatur werden die Banden der OH-Streckschwingung und die der Aluminium-Oxide stark reduziert. Bei Verringerung des PAA-Anteils verringert sich die Absorbanz aller Banden. Das könnte ein Hinweis auf dünnere Schichten sein. Die Bandenintensitäten sind auf bei nominell hohen Zirkongehalten niedrig und werden daher vermutlich allein durch die organischen Anteile

Abbildung 4.24: FTIR-Spektren zur Verdeutlichung des Einfluss der Trocknungstemperatur und des PAA-Anteils

bestimmt. Der Abfall der Bandenintensität der stark beschichteten Proben auf das Niveau der schwachbeschichteten Proben kann als Hinweis auf eine Verringerung um $\frac{2}{3}$ gedeutet werden.

4.4.3 GDOES

Die Glimmentladungsspektroskopie (*engl.* Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOS/GDOES) bezeichnet ein spektroskopisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Metallen und anderen auch nichtmetallischen Feststoffen. Im Gegensatz zur Funkenspektrometrie lassen sich bei GDOES-Spektroskopie auch Analysen von Schichtaufbauten durchführen. Diese besondere Spektroskopieform kann zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Elementen eingesetzt werden, und ist damit ein Teilbereich der Analytischen Chemie ¹. GDOES kann elementspezifisch die Schichtstruktur einer metallischen Probe analysieren. Durch die Verfolgung der Spuren von Elementen, welche charakteristisch für die Vorbehandlung sind, können detaillierte Informationen gewonnen werden. In Tabelle

¹<http://de.wikipedia.org/wiki/Glimmentladungsspektroskopie>

Tabelle 4.1: Tabelle der gemessenen Element-Integrale mit GDOES

Nummer	GDOES-Integrale der Elemente					
	Al	C	F	Mg	Mn	Zr
3159/0	999	1,48	0,03	0,68	4,48	2,62
3159/2	1129	2,06	0,02	0,75	5,23	5,36
3159/4	1129	1,95	0,03	0,74	5,22	7,45
3159/6	1180	1,55	0,02	0,79	5,47	8,72
3159/7	1142	1,06	0,02	0,75	5,23	7,88
3159/8	1139	2,03	0,02	0,77	5,18	9,55
5333/8	1154	1,75	0,03	2,22	2,79	8,80

4.1 sind einige Elemente ausgewählter Proben aufgeführt. Lässt man die Proben mit niedrigem PAA-Anteil ausser Acht, sind die Schwankungen von Aluminium, Fluor und Kohlenstoff sehr gering. Die Unterschiede der Signale von Mangan und Magnesium werden von der Legierungszusammensetzung von 3159 und 5333 bestimmt. Die für diese Arbeit interessierende Menge von Zirkon variiert allerdings. Zur besseren Übersicht in der Abbildung 4.26 wurden die Intensitäten der Spuren

Nummer	Ziel Zr-Auftrag [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs-temperatur [°C]	Legierung 5333 - AA 5006	RFA- Novelis [mg/m ²]	GDOES - integr. Fläche von Zirkon	Legierung 3159 - AA 3005	RFA- Novelis [mg/m ²]	GDOES - integr. Fläche von Zirkon
1	0 - Nur gesäubert		60	5333/0	0	2,4	3159/0	0	2,5
2	5	Standard	60	5333/2	6,2	5,3	3159/2	5,8	5,9
3		niedrig	60	5333/3	6,5	5,2	3159/3	6,9	5,5
4	10	Standard	60	5333/4	12,2	7,5	3159/4	11,0	7,7
5			200	5333/5	11,7	7,3	3159/5	14,6	7,4
6		Standard	60	5333/6	14,6	9,8	nicht mögl.	17,6	10,2
7		niedrig	60	5333/7	17,6	8,5	3159/7	15,6	10,2
8	15	Standard	200	5333/8	17,0	8,6	3159/8	18,7	8,8
9		niedrig	200	5333/9	14,9	8,7	3159/9	20,1	9,2

Abbildung 4.25: Zirkonium-Integrale der Intensitäten des GDOES-Signals für das komplette untersuchte Probenset

von Aluminium und Zirkonium normiert und gegen die Schichtdicke aufgetragen. Nach 50 nm wird nach einem steilen Anstieg die maximale für Zirkonium erreicht und fällt anschließend langsam ab. Auch in der TEM-Analyse wurde ein mittlerer Wert um 50 nm bestimmt. Die GDOES-Messung mittelt über einen Durchmesser von circa 3 mm, eine hohe räumliche Auflösung ist daher nicht gegeben.

Abbildung 4.26: Abhängigkeit der GDOES-Signale von Aluminium und Zirkon - der Probe 5333-8

Abbildung 4.27: Gute Korrelation der GDOES-Signale mit RFA-Daten

Trägt man die gewonnen integrierten Signale als Hinweis für die aufgetragene Zirkonium-Menge gegen die Referenzdaten der RFA-Methode (Daten in Tabelle 4.25 aufgeführt) auf, so erhält man eine gute lineare Abhängigkeit, dargestellt in nebenstehender Abbildung 4.27. Diese Abhängigkeit scheint weder von der Legierung noch den anderen variierten Parametern wie PAA-Anteil oder Trocknungstemperatur beeinflusst zu werden. GDOES wäre daher ebenfalls geeignet, Zirkonium-Gehalte online zu bestimmen, allerdings sind andere Eigenschaften (z.B. destruktives Verfahren) Ausschlusskriterien. Die Zirkonium-Spuren des 3159er-Probenset sind in Abbildung 4.28 gezeigt. Deutlich ist bei den meisten Proben zu erkennen, dass weder ein Plateau noch das höchste Signal direkt nach dem Analysenstart vor-

Abbildung 4.28: Zirkonium-Spuren des 3159er Probensets, gemessen mit GDOES

liegt. Das verzögerte Intensitätsmaximum ist ein Hinweis auf das “High-Density-Layer“, die vorwiegende Konzentration der Zirkonium-haltigen Verbindungen an der Aluminium-Substrat-Oberfläche. Die Position (hier: Ätz-Tiefe) des Maximums variiert allerdings stark.

4.4.4 SIMS

Ausschließlich an der Probe 3159/4 wurde ein Sekundärionenmassenspektrum der interessanten Elemente aufgenommen. Die SIMS-Experimente wurden von einem Kooperationspartner² an einem Cameca SC-Ultra Gerät durchgeführt, als primäre Ionenquelle wurde Cäsium eingesetzt. In Abbildung 4.29 ist der zeitliche Verlauf der Massenspuren dargestellt, die Zählrate in Counts pro Sekunde allerdings in logarithmischer Skala. Da mit Cäsium abgetragen und ionisiert wird, werden die leichten und reaktiven Elemente als Cluster mit einem oder zwei zusätzlichen Cäsium-Atomen detektiert.

Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf einzelner Element-Cluster der SIMS-Analyse von Probe 3159/4, Counts in logarithmischer Skala

²Novelis, Foil Innovation Centre, Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, 41, rue du Brill, L-4422 Belvaux, Luxembourg

Anders als XPS (siehe nächster Abschnitt 4.4.5) ist SIMS kein semiquantitatives Verfahren, sondern lediglich qualitativ. So bedeutet ein zum Zeitpunkt $t \simeq 200$ s um drei Größenordnungen erhöhtes Signal von Aluminium zu Kohlenstoff nicht, dass der prozentuale Anteil von Aluminium 1000-fach höher ist als der vom Kohlenstoff. Dieser Effekt lässt mit den starken Unterschieden in den Ionisierungswahrscheinlichkeiten hinreichend erklären. Außerdem lassen sich anhand der Sputter-Zeit nur schwer Rückschlüsse auf die Schichthöhe schließen.

Abbildung 4.30: Elementspuren der untersuchten Elemente, Intensität in linearer Skala, Hinterlegte Fläche um 1000s deutet die erwartete Substratoberfläche an.

Es ist bemerkenswert, dass, obwohl eigentlich eine durchgehende Beschichtung vorhanden ist (vergleiche hierzu TEM-Aufnahme 4.17 von Probe 3159/4) und die Eindringtiefe nur wenige Nanometer ist, trotzdem die Substrat-Signale (z.B. von Aluminium) direkt zum Anfang der Analyse vorliegen und dann weiter ansteigen. Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor sind wichtige Elemente der Vorbehandlungsschicht. Wie in Abbildung 4.30 dargestellt, sind ihre Signale am Anfang der Analyse am höchsten und werden mit zunehmender Dauer des Beschusses niedriger. Nach ungefähr 250 Sekunden ist das Substrat nahezu komplett freigelegt und alle

organischen Komponenten ablatiert. Andere Studien ließen allerdings diese Schwelle im Bereich von circa 1000 Sekunden erwarten. Dieser Zeitrahmen von rund 1000 Sekunden stimmt allerdings für das Zirkonium. Das Zirkonium zeigt außerdem eine weitere Besonderheit: Während die Signale zuallererst sehr niedrig sind, folglich die absolute Oberfläche der Vorbehandlung gar kein Zirkon enthielt, steigt die Intensität bis zu einem Zeitpunkt von $t \simeq 250s$ an, um dann langsam, viel langsamer als die organischen Anteile, abzuklingen. Sowohl die Übereinstimmung im Zeitpunkt als auch der Intensitäts-Verlauf können als weiterer Hinweis auf das sogenannte “High-Density-Layer“ gesehen werden. Die zirkonhaltigen Verbindungen lagern sich vorzugweise an der Schnittstelle zwischen Substrat und Vorbehandlung ab, während die organischen Komponenten sich an der Vorbehandlungsoberfläche konzentrieren. Die Ausbildung der in [15] postulierten Al-Zr-O-F-Schicht konnte hier nicht beobachtet werden, zu stark ist die räumliche (hier: zeitliche) Trennung von Zirkonium und den Fluor/Sauerstoff-Signalen.

4.4.5 XPS

Für die Spektroskopie von Atomrumpfelektronen wurde für die vorliegenden Untersuchungen vorwiegend die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) eingesetzt (*engl.* X-Ray Photoelectron Spectroscopy), die auch unter dem Namen Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) bekannt ist. Man bezeichnet damit die Elektronenspektroskopie nach Primäranregung mit Photonen einer Energie $E_{\text{Photon}} \geq 100 \text{ eV}$. Für tiefe aufgelöste Messungen wurden die Probe mit Ar^+ -Ionen beschossen. Die XPS-Messungen wurden in Kooperation mit Novelis³ auf einem Kratos Axis Ultra durchgeführt. Die XPS-Methode ist eine Oberflächenanalyse, hierzu wird eine Probe mit weicher Röntgenstrahlung aus $\text{Al-K}\alpha$ (1486,6 eV) beaufschlagt, in den meisten Fällen war die Ladungskompensation abgeschaltet. Die analysierte Fläche betrug circa $600 \times 600 \mu\text{m}$, der Basis-Druck in der Kammer betrug 2×10^{-9} Torr. Der Aufnahmewinkel im Bezug zur Probenoberfläche betrug 90° . Der Hintergrund wurde nach der *Shirley*-Methode abgezogen. Angefittete Peaks sind Gauss-verbreiterte Lorentz-Formen.

Die XPS-Methode detektiert hauptsächlich die obersten Nanometer der Vorbe-

Nummer	RFA-Göttingen Mittelwert [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs- temperatur [°C]	Legierung 3159 AA 3005	XPS - Al [%]	XPS - C [%]	XPS - O [%]	XPS - Zr [%]	XPS - F [%]	XPS - Si [%]	Summe [%]
2	5,8	Standard	60	3159/2	6,8	61,0	27,0	3,4	2,2	-	100,0
4	11,0	Standard	60	3159/4	3,3	64,0	27,0	3,4	1,6	1,6	100,0
8	18,7	Standard	200	3159/8	4,3	59,0	28,0	4,0	2,5	1,4	100,0

Nummer	RFA-Göttingen Mittelwert [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs- temperatur [°C]	Legierung 3159 AA 3005	Poly- mer	Al- Oxide	Zr- Oxide
2	5,8	Standard	60	3159/2	76,4	61,0	7,0
4	11,0	Standard	60	3159/4	80,8	64,0	7,5
8	18,7	Standard	200	3159/8	80,9	59,0	8,4

Abbildung 4.31: Prozentuale Zusammensetzung der extremen Oberfläche einer *GBX*-Vorbehandlung, ermittelt mit High-Sensitivity-XPS

handlung. Untersucht wurden die Proben 3159/2, 3159/4 und 3159/8, die elementare Zusammensetzung der Oberfläche ist in Tabelle 4.31 dargestellt. Die oberste Schicht wird von dem organischen Anteil, der PAA, dominiert, obwohl auch direkt

³Novelis, Foil Innovation Centre, Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, 41, rue du Brill, L-4422 Belvaux, Luxembourg

Aluminium, bzw. Aluminiumoxide detektiert wurden.

Abbildung 4.32: XPS-Analyse im Bereich von Aluminium - Substrat-Signale sichtbar trotz Beschichtung

Die deutlichsten **Aluminium**-Signale werden bei Probe 3159/2 gemessen, diese besitzt auch den niedrigsten Vorbehandlungsauftrag. Neben einem oder mehreren Oxiden konnte auch Aluminium-Metall nachgewiesen werden. Eine genauere Analyse unter Nutzung der Referenz-Bindungsenergien aus Tabelle 4.2 ist leider aufgrund veranschaulichter niedriger Signalintensitäten und niedriger Auflösung nicht möglich. Die Flanke mit einer hohen Bindungsenergie in der Nähe von 76 eV stammt aber wahrscheinlich von einer Aluminium-Fluorid-Verbindung. Das überhaupt Signale detektiert werden, deutet daraufhin, dass entweder der Beschichtungsfilm dünner als 10 nm ist, einige Stellen gar nicht beschichtet wurden oder Aluminium im Beschichtungsprozess in die Vorbehandlung aufgelöst wurde (Möglichkeit in [3] angesprochen und diskutiert). Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der SIMS-Studie im vorangegangenen

Abschnitt 4.4.4, in welcher an Probe 3159/4 auch direkt Aluminium (ob elementar oder als Molekül lässt sich in SIMS nicht einfach klären) an der Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Auch die geringe Häufigkeit der anorganischen Zirkonium-Verbindungen direkt an der Oberfläche verwundert unter der “High-Density-Layer“-Annahme nicht.

Tabelle 4.2: Bindungsenergien einfacher Aluminium-haltiger Verbindungen, entnommen aus [15]

Verbindung	Spektral-Linie	Oxidationsstufe	Bindungsenergie [eV]
Al (Metall)		Al ⁰	72,3
Al ₂ O ₃ (alpha)			73,5
AlOOH	Al 2p		74,0
Al ₂ O ₃ (gamma)		Al ³⁺	74,4
Al(OH) ₃			74,9
Na ₃ AlF ₆			75,3

Tabelle 4.3: Bindungsenergien einfacher Zirkonium-haltiger Verbindungen, entnommen aus [15]

Verbindung	Spektral-Linie	Bindungsenergie [eV]
K ₂ ZrF ₆	Zr 3d _{5/2}	183,5
	Zr 3d _{3/2}	185,7
	K 2p _{3/2}	292,1
	K 2p _{1/2}	294,9
	F 1s	683,9
ZrO ₂	Zr 3d _{5/2}	182,3
	Zr 3d _{3/2}	184,5
	O 1s	530
	H ₂ O (ads)	531,5
ZrF ₃	Zr 3d _{5/2}	185,4
	Zr 3d _{3/2}	187,6
	F 1s	686,4

4.4 Mikroskopische Untersuchungen der Vorbehandlung

Nummer	RFA-Göttingen Mittelwert [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs- temperatur [°C]	Legierung 3159 AA 3005	XPS - CH ₂ [%]	XPS - C-O [%]	XPS - C=O [%]	XPS - O-C=O [%]	XPS - CO ₃ [%]
2	5,6	Standard	60	3159/2	76,0	9,0	2,0	12,0	0,0
4	11,0	Standard	60	3159/4	71,0	14,0	4,0	11,0	0,0
8	18,7	Standard	200	3159/8	58,0	26,0	0,0	15,0	1,0

Abbildung 4.33: Prozentuale Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen an der extremen Oberfläche der Vorbehandlungen an drei Beispielen

Der **kohlenstoffhaltige** Anteil von Verbindungen an der Oberfläche ist für alle drei Proben grundsätzlich ähnlich. Am häufigsten finden sie CH₂-Gruppen, auch Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen finden sich in ähnlichen, wenn auch niedrigeren Anteilen. Bemerkenswert ist jedoch eine deutlich erhöhte Häufigkeit der C-O-Einfachbindung (ausgeprägte Schulter) bei der Probe 3159/8, bei gleichzeitig verringertem aliphatischen Anteil. Ein Hinweis konnte die erhöhte Trocknungstemperatur der Probe 3159/8 sein, durch welche andere Reaktionskanäle bevorzugt

oder schneller ablaufen. Kohlensäure-ähnliche Verbindungen wurden nicht detektiert.

Abbildung 4.34: XPS-Spektrum um 184 eV, Möglichkeit zur Interpretation unter Verwendung von Zirkonoxiden und Fluoriden

Im Spektral-Bereich von 184 eV in Abbildung 4.34 lassen sich deutlich die **Zirkonium-haltigen** Verbindungen detektieren. Unter Zuhilfenahme von Referenzdaten aus Tabelle 4.3 wurde versucht, die gewonnenen Messdaten zu interpretieren. Eine mögliche Interpretation der Messdaten könnte aus der Annahme einer Mischung von Zirkoniumoxid und einer, dem Hexafluorozirkonat ähnlichen, Verbindung bestehen. Die Möglichkeit wurde mit Hilfe des *CasaXPS*-Softwaremoduls

angefittet und in Abbildung 4.34 eingefügt.

In der vorstehenden Tabelle sind die absoluten Intensitäten und die relativen Verhältnisse beider Peakgruppen zueinander aufgeführt. Während sich der absolute Anteil des Zirkonoxids mit steigender Beschichtungsmenge nicht verändert, so steigt der Anteil der fluorierten Komponente deutlich, wenn auch nicht proportional an. Das relative Verhältnis beträgt im Rahmen der Genauigkeit bei allen drei Proben ungefähr $\frac{2}{3}$ Fluorid und $\frac{1}{3}$ Oxid. Wichtig ist hier zu bemerken, dass einfaches XPS nur die extreme Oberfläche erfasst.

Abbildung 4.35: Überblick des XPS-Tiefenprofil der Probe 3159/4

Eine **tiefenaufgelöste XPS-Messung** wurde ausschließlich an der Probe 3159/4 durchgeführt (hier vorgestellt [61]). Die Messung mittelt nicht nur räumlich über mehrere hundert Quadratmikrometer, sondern auch in der Tiefe über bis zu 10 nm. Es stellt sich ein Glättungseffekt ein, die Schnittstelle zwischen Substrat und Vorbehandlungsschicht konnte daher nicht scharf abgebildet werden. Eine Abschätzung erwartet die Schnittstelle nach einer Zeitspanne von 2000 s.

Während Abbildung 4.35 einen Überblick über einige Elemente mit einheitlicher Intensitätsskala liefert, zeigt Abbildung 4.36 die einzelnen Komponenten in jeweils eigener Intensitätsskala. Als Vergleich können die Tiefenprofile (siehe Abbildung 4.30) von SIMS aus Abschnitt 4.4.4 angeführt werden. In guter Übereinstimmung mit SIMS werden Kohlenstoff und Sauerstoff (beides elementare Bestandteile der PAA) häufiger an der Oberfläche als an der Substratschnittstelle angetroffen. Auch die XPS-Abhängigkeiten von Silizium und dem Aluminiumsubstrat gleichen den SIMS-Analysen. Allerdings sind die Raten von Fluor und Zirkonium genau ent-

Abbildung 4.36: Einzelne Elemente des XPS-Tiefenprofils von Probe 3159/4, Vergleiche mit SIMS-Analyse, Abbildung 4.30

gegengesetzt zu SIMS: Während in der SIMS-Analyse die Zirkoniumverbindungen über deutlich längere Zeiträume Signale liefern und damit tiefer in das Substrat eingedrungen scheinen, trifft der umgekehrte Fall auf das Fluor-Signal im XPS zu. Bei welchem der beiden Analysen sich Artefakte ausdrücken, ist unklar. Während SIMS die Existenz eines “High-Density-Layers“ zu bestätigen scheint, konnte die XPS keine Hinweise liefern. Mangan und Magnesium, beides Legierungselemente des Substrat-Typ AA3005, konnten nicht detektiert werden.

4.4.6 RFA

Das werksinterne Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse ist von der Firma: *Thermo Fisher*, Typ: *ARL OPTIMX*, welches über einen Kristall bei einer Leistung von 50 W wellenlängendispersiv (WD-RFA, *engl.*: WD-XRF) arbeitet. Die Proben sind runde Scheiben mit einem Durchmesser von 40 mm, wobei ein kleinerer innerer Bereich von circa 25 mm gleichzeitig vermessen und somit gemittelt wird. Als Röntgenquelle ist eine Rhodium-Anode verbaut, welche mit einem Frequenzgenerator mit einer Spannung von 50 kV und einem Strom von 2 mA angeregt wird.

4.4 Mikroskopische Untersuchungen der Vorbehandlung

Die Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) ist der Standard im industriellen Bereich, um den Zirkonium-Gehalt der Vorbehandlungsschicht zur Qualitätssicherung offline zu überprüfen. Die Proben mit extrem dünnen Schichten mit Metallgehalten um $10 \frac{mg}{m^2}$ werden im Prozess (nur Vorbehandlung, kein Primer, kein Decklack) beschichtet und anschließend vermessen. Die RFA arbeitet *ab initio* quantitativ, benötigt folglich keine Referenz und es ist eine zeitsparende und kostengünstig verfügbare Methode, dass in dieser Arbeit beschriebene Messsystem zu eichen. Das werkinterne Gerät besitzt allerdings nicht das erforderliche *OptiQuant*-Softwaremodul und wurde daher mit gravimetrischen Labor-Eichproben geeicht. Um den Fehler der RFA-Messung zu klären, wurden die vier Proben aus jeder Beschichtungsreihe ausgestanzt, drei Proben wurden mit dem Gerät aus Göttingen und eine andere Probe von Chemetall vermessen.

Nummer	Ziel Zr-Auftrag [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs- temperatur [°C]	Legierung 5333 AA 5006	RFA-Göttingen Probe 1 [mg/m ²]	RFA-Göttingen Probe 2 [mg/m ²]	RFA-Göttingen Probe 3 [mg/m ²]	RFA-Göttingen Mittelwert [mg/m ²]	RFA-Chemetall [mg/m ²]
1	0 - Nur gesäubert		60	5333/0	0	0	0	0	0
2	5	Standard	60	5333/2	6,2	6,1	6,2	6,2	5
3		niedrig	60	5333/3	5,9	6,5	7	6,5	4
4	10	Standard	60	5333/4	12,4	11,3	13	12,2	9
5			200	5333/5	11,7	11,3	12,2	11,7	8
6		Standard	60	5333/6	14,6	13,3	16	14,6	18
7		niedrig	60	5333/7	17,2	16,8	18,8	17,6	11
8	15	Standard	200	5333/8	16,5	18	16,5	17,0	13
9		niedrig	200	5333/9	15,7	15,1	14	14,9	11

Nummer	Ziel Zr-Auftrag [mg/m ²]	PAA-Anteil	Trocknungs- temperatur [°C]	Legierung 3159 AA 3005	RFA-Göttingen Probe 1 [mg/m ²]	RFA-Göttingen Probe 2 [mg/m ²]	RFA-Göttingen Probe 3 [mg/m ²]	RFA-Göttingen Mittelwert [mg/m ²]	RFA-Chemetall [mg/m ²]
1	0 - Nur gesäubert		60	3159/0	0	0	0	0	0
2	5	Standard	60	3159/2	6,3	5,4	5,6	5,8	7
3		niedrig	60	3159/3	7,2	6,6	6,9	6,9	5
4	10	Standard	60	3159/4	9,7	10,3	13,1	11,0	13
5			200	3159/5	14,1	13,5	16,2	14,6	8
6		Standard	60	nicht mögl.	18,9	16,8	17	17,6	nicht mögl.
7		niedrig	60	3159/7	18	13,9	15	15,6	16
8	15	Standard	200	3159/8	20,9	19,1	16,1	18,7	19
9		niedrig	200	3159/9	21,5	19,2	19,7	20,1	10

Abbildung 4.37: Referenz-Messwerte aus zwei verschiedenen RFA-Geräten, Proben-durchmesser 40mm, unterschiedliche Proben einer Beschichtungsreihe

An den Messwerten aus Tabelle 4.37 lässt sich erkennen, dass die Zielvorgaben von 5, 10 und $15 \frac{mg}{m^2}$ bei beiden Legierungen überschritten wurden. Einfache direkte Einflüsse der Trocknungstemperatur sind ebenfalls nicht zu erkennen. Stärkere Schwankungen im Bereich von bis zu $\pm 1.5 \frac{mg}{m^2}$ innerhalb einer Beschichtungsreihe des Göttinger Gerätes, zeigen, dass trotz der Probengrößen von 40mm Durchmesser die Schwankungen des Zirkonauftrag nicht herausgemittelt werden, sondern noch auf cm-Skala erheblich sind. Dies deutet vermutlich auf eine ungleichmäßi-

ge Beschichtung oder Entfettung im Herstellungsprozess hin. Somit können die Messwerte des Gerätes aus Göttingen nicht besser als $\pm 1.5 \frac{mg}{m^2}$ mit dem Gerät von Chemetall übereinstimmen.

Es zeigt sich beim Vergleich der beiden Geräte in Abbildung 4.38, dass die Unterschiede in den Messwerten allerdings noch stärker sind, als das sie allein durch die ungleichmäßige Beschichtung zu erklären wäre. Während im linken Bild die Messwerte der einzelnen Legierungen nahe einander liegen sollten, sollten im rechten Bild alle Messwerte nahe der quer verlaufenden Linie angeordnet sein. Eine Tendenz, die daraufhin deutet, dass ein Gerät eine Legierungs-, Trocknungstemperatur, Zusammensetzungs- oder Zirkongehalts-abhängige Korrelation zu höheren oder niedrigeren Messwert zeigt, konnte nicht gefunden werden.

Abbildung 4.38: Grafischer Vergleich der Messwerte aus zwei verschiedenen RFA-Geräten

4.4.7 PASUV

In diesem Abschnitt wurde das Probenet mit dem Photoakustischen Messsystem untersucht. Diese Methode soll hier mit PASUV (Photoakustische Spektroskopie im ultravioletten Spektralbereich) abgekürzt werden.

In Abbildung 4.39 sind alle Proben beider Legierungen und ihre gemessenen In-

Abbildung 4.39: Überblick über die gemessenen Signale aller untersuchten Proben

tensitäten aufgetragen. Zur besseren Übersicht soll später nur auf die Legierung 3159 eingegangen werden. Für jeden Probenetyp wurden aus jedem Blech jeweils 3 Proben entnommen, mit RFA vermessen und bei Raumtemperatur und drehenden Proben mit PASUV referenziert. Die Nullprobe wurde abgezogen. Es wurden Bedingungen wie für das Online-Messsystem gewählt: der Abstand betrug 40 mm, die Energie 400 uJ.

Wie in Abbildung 4.40 ersichtlich, können zur Isolation eines Effektes ausgewählte Proben betrachtet werden. Weder bei erhöhter Trocknungstemperatur noch verringerte Polyacrylsäure-Anteil lassen sich starke Auswirkungen erkennen. Wie im Abschnitt 4.4.1 der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt, schrumpfen Schichten bei der Trocknung nicht signifikant, aber sie verlieren Feuchtigkeit (siehe dazu Abschnitt 4.4.2). Da Wasser nicht im Bereich von 213 nm nicht stark

Abbildung 4.40: Abhängigkeit des PASUV-Signals von der Trocknungstemperatur (*links*) und des PAA-Anteils (*rechts*)

absorbiert, sollten die Auswirkungen gering sein.

Die geringe Abhängigkeit des PAA-Anteils war dagegen nicht zu erwarten. Der Anteil von PAA an der GBX-Vorbehandlung liegt fünfmal höher als der anorganischen Zirkoniumkomponente und der Extinktionskoeffizient zehnmal niedriger (siehe hierzu Abschnitt 4.3.2). Die PAA-Komponente sollte folglich einen Anteil von 30% am Gesamtsignal stellen.

Kapitel 5

Diskussion

Methode	Korrelation mit RFA	Nicht-Destruktive Methode	Berührungslose Methode	keine Abh. von der Trockn.-Temp.	keine Abh. vom PAA-Anteil	keine Abh. von der Legierung	keine Abh. von der Schichthöhe	Hinweis auf „High-Density-Layer“	Chemische Informationen
TEM - cs	○	⊖	⊖	○	⊖	⊕	⊕	⊕	○
FTIR	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	⊕	⊖	⊖	⊕
GDOES	⊕	⊖	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖	⊕	⊖
SIMS	-	⊖	⊖	-	-	-	-	⊕	⊖
XPS	-	⊕	⊖	-	-	-	-	⊖	⊕
RFA	⊕	⊕	⊖	⊕	⊕	⊖	⊕	○	⊖
PASUV	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	○	⊖

- : nicht untersucht – keine Information verfügbar ○ Neutral ⊕ Trifft zu – positive Eigenschaft ⊖ Trifft nicht zu – negative Eigenschaft

Abbildung 5.1: Überblick über die in dieser Arbeit eingesetzten Analyse-Methoden und ihre Vor- und Nachteile

Die Zusammenfassung aller eingesetzten Methoden ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode der Photoakustik-Spektroskopie (PASUV) zeigt mit ihrer hohen Empfindlichkeit und Unabhängigkeit von vielen Prozessparametern keine größeren Schwächen und bringt außerdem alle notwendigen Eigenschaften einer erfolgreichen Online-Kontrolle mit.

Neben der Zirkonium-basierten Vorbehandlung sind viele weitere Anwendungen des Messsystems denkbar. So könnten Biofilme, optische und halbleitende Beschichtungen auf einer Vielzahl von optisch intransparenten Substraten vermessen werden. Die PASUV-Methode könnte sich als vielfältige und flexible Methode beweisen. Der finanzielle Aufwand wird durch die Beschränkung auf kommerziell

verfügbare Bauteile minimiert.

Trotz der langen Geschichte der Photoakustik ist eine umfassende theoretische Beschreibung aktuell Gegenstand der Forschung. Die überwiegende Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten beschäftigt sich mit kontinuierlich-strahlenden und anschließend modulierten Lichtquellen. Hieraus resultieren Vereinfachungen, welche die Eigenschaften von Substraten und Apparatekonstanten vernachlässigen lassen. Die theoretische Analyse und Vorhersage geeigneter Systeme lässt sich für das hier vorgestellte Kurz-Puls-Verfahren nur schwer durchführen. Da das photoakustische Signal dieses Messsystems nur die simultane Bestimmung der Kombination thermischen Eigenschaften der Probe und Substrat und von optischen Absorptionskoeffizienten und Schichthöhe erlaubt, konnten die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Messung nicht genau geklärt werden. Für eine erfolgreiche Messung sollte der Wellenlängenbereich nach folgenden drei Faktoren bestimmt werden:

Abbildung 5.2: Notwendige optische und thermische Eigenschaften der Probe

1. $\alpha_1 \gg \alpha_2$: Die optische Absorption in der zu untersuchenden Schicht sollte möglichst hoch, während die Absorption des Substrats möglichst niedrig gewählt werden sollte.
2. $\mu_{Opt} > d$: Optische Eindringtiefe ($\mu_{Opt} = \frac{1}{\alpha_1}$) sollte größer als die Schichtdicke d sein. Ist die optische Eindringtiefe kleiner als die Schichtdicke, wird nur der dem Laserstrahl zugewandte Schichtanteil geheizt, es können keine Informationen des tieferen Schichtanteils zur Signalbildung beitragen.

-
3. $\mu_{1,Therm} \simeq d$: Die thermische Diffusionslänge der Schicht sollte ungefähr deren Dicke entsprechen. Ist die Diffusion der Schicht zu langsam, kann die Wärme der tieferen Schichten in das Substrat abfließen.

Bei Verwendung nur einer einzigen Wellenlänge können allerdings keine breitbandigen Spektren und somit keine vielfältigen chemischen Informationen einzelner Atomgruppen gewonnen werden. Die Verfolgung der Kinetik chemischer Reaktionen ist mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Messsystem somit nicht direkt möglich. Die Ausrüstung mit mehreren Laserköpfen ist allerdings prinzipiell möglich und könnte, wie in diesem System, bei Ausnutzung von harmonischen Wellenlängen (Idler, Verdoppelte und Verdreifachte) auch ohne hohe Zusatzkosten realisiert werden. Tiefenaufgelöste Spektren lassen nicht gewinnen, wohl aber lassen sich anhand von Ablationsmessungen Aussagen über die Haftung und Härte von Beschichtungen treffen.

In anderen Anwendungen, wie z.B. der Biomedizin [62], wird bildgebende Photoakustik erfolgreich eingesetzt, auch mit dem PASUV-System können orts aufgelöste Spektren gewonnen werden. Die erzielbare Ortsauflösung ist dabei von den thermischen Eigenschaften der Probe, des Substrats und der Fokussierbarkeit des Lasers bestimmt. Über den indirekten Modus an Luft gekoppelt sind Auflösungen unterhalb von einigen hundert Mikrometern denkbar. Die Messzeit pro Pixel ist dabei mit ≈ 1 ms kurz. Wird das Photoakustische Signal mit einer geeigneten Eichung auf die Schichtdicke referenziert, kann sogar indirekt die Höhe der Beschichtung gemessen werden.

Im folgenden Abschnitt soll am Beispiel der in dieser Arbeit vorgestellten Konversionsschichten auf Aluminium-Substraten kurz auf die konkurrierenden Methoden und ihre Nachteile eingegangen werden:

- **Weißlicht-Interferometrie:** Diese Methode benötigt Schichten, welche mindestens eine Dicke besitzen, die der Wellenlänge des eingestrahnten sichtbaren Lichts besitzt. Für Schichtdicken unter 100 nm werden ansonsten anspruchsvolle Verfahren wie Chemometrie nötig.

- **Photothermie:** Mit Schichtdicken unter 100 nm ist die Schicht zu dünn, um sie mit der typischen frequenz-modulierten *cw*-Strahlung zu untersuchen.
- **Online-RFA:** Die Bestimmung des Zirkongehalts mittels Online-Röntgenfluoreszenz ist möglich, allerdings sind die hohen Messzeiten von mindestens 20 Sekunden, die korrekte Einhaltung der Strahlenschutz-Bestimmungen und die Abhängigkeit von der Legierung (unbeschichtetes Band) zu beachten.
- **β -Rückstreu:** Ähnlich wie bei der Online-RFA entsteht hier Gefährungspotential durch ionisierende Strahlung. Die Legierung muss ebenfalls referenziert werden.
- **Ellipsometrie:** Die Ellipsometrie benötigt glatte Oberflächen und wird daher häufig in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Die Rauigkeit des unbehandelten Aluminiumsubstrats liegt im μm -Bereich.
- **PASUV - diese Arbeit:** Das hier vorgestellte Messsystem zeigt signifikante Abweichungen bei erhöhter Bandtemperatur und stark veränderten Bandgeschwindigkeiten. Für ausreichenden Schutz vor Laserstrahlung ist zu sorgen.

Im Vergleich mit anderen kommerziell verfügbaren Methoden kann sich das hier vorgestellte Messsystem behaupten.

Anhang

Abbildung A.1: Mikrofon Datenblatt Knowles Electronics, Typ FC-23329

Abbildung A.3: Detaillierter Schaltplan des Filter-Elements

Chemical composition (in weight percent)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Others Each	Others Total	Aluminium (Minimum)
AA 1200	Fe + Si < 1.00		< 0.05	< 0.05	...	...	< 0.10	< 0.05	< 0.05	< 0.15	99.00
AA 3003	< 0.6	< 0.7	0.05- 0.20	1.0- 1.5	...	...	< 0.10	...	< 0.05	< 0.15	Remainder
AA 3005	< 0.6	< 0.7	< 0.30	1.0- 1.5	0.20-0.6	< 0.10	< 0.25	<0.10	< 0.05	< 0.15	Remainder
AA 8026	<0.6	0.6-1.2	<0.30	0.40- 1.0	0.20-0.6	< 0.20	< 0.25	< 0.10	0.05	0.15	Remainder
AA 5006	< 0,40	< 0,8	< 0,10	0.40- 0.80	0.80-1.3	< 0.10	< 0.25	< 0.10	0.05	0.15	Remainder
AA 8006	< 0.40	1.2- 2.0	< 0.30	0.30 – 1.0	< 0.10	...	< 0.10	...	< 0.05	< 0.15	Remainder
AA 8011	0.50- 0.9	0.6- 1.0	< 0.10	< 0.20	< 0.05	< 0.05	< 0.10	< 0.08	< 0.05	< 0.15	Remainder
AA 8021B	< 0.40	1.1- 1.7	< 0.05	< 0.03	< 0.01	< 0.03	< 0.05	< 0.05	< 0.03	< 0.10	Remainder
N 8906	0.3-0.8	1.0-1.8	< 0.05	< 0.25	< 0.01	< 0.03	<0.05	< 0.05	< 0.03	< 0.10	Remainder
N 8666	< 0.3	< 1.8	< 0.30	< 0.6	< 0.01	< 0.1	<0.05	< 0.03	< 0.03	< 0.10	Remainder

[Norm EN 573-3]

Abbildung A.4: Typische Legierungen und ihre prozentuale Zusammensetzung, Quelle: Novelis intern

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schichtstruktur eines lackierten Aluminiumsubstrats, Größenverhältnisse und Farben nicht repräsentativ	5
1.2	Mechanismus der Schutzfunktion von Chromat-haltigen Konversionsschichten, Abbildung adaptiert aus [3]	9
1.3	Ein typischer Cluster, der entsteht, wenn Zirkonium hydrolysiert wird	13
1.4	Hydroxyl-Kondensation verknüpft die organischen und anorganischen Komponenten der Vorbehandlung	14
1.5	Mögliche Reaktion der GBX-Vorbehandlung mit aktiviertem Aluminium-Substrat	15
1.6	Vergleich der schematischen Übersicht (links) mit der Abbildung einer typischen Vorbehandlungsschicht auf einem Aluminium-Substrat und anschließender Lackierung (rechts)	15
1.7	Typischer <i>reverse-roll-coating</i> -Aufbau mit 3 Rollen	16
2.1	Photophon von Bell aus dem Jahr 1880 - adaptiert aus [21]	20
2.2	Detektor 1 im Kontakt mit der Probe entspricht dem direkten Modus , Detektor 2 koppelt über Luft im indirekten Modus . . .	27
2.3	Mögliche Prozesse zur Erzeugung von Schallwellen nach Lasereinstrahlung, angelehnt an Texte von [39].	29
2.4	Zeitlicher Ablauf nach Laserbestrahlung	33
3.1	Messkopf des Experiments	41
3.2	Optischer Aufbau	42
3.3	Detektionsanordnung des Mikrofons	44
3.4	Zeitlicher Ablauf der A/D-Wandlung	46

3.5	Prozess zur Konvertierung der arbiträren Signale in aussagekräftige Werte	47
3.6	Schematischer Aufbau des Messsystems	48
3.7	3D-Ansicht des Probentellers	50
3.8	Anschluss- und Steuerungsschema	51
3.9	Abfrageprozedur zur Freigabe des Sicherheitsbereiches	54
4.1	Zeitlicher Verlauf eines Rohsignal eines einzigen Laserpulses und die zugehörige Fourier-Transformation	58
4.2	Vergleich der Signalform des eingesetzten Mikrofons mit einem PVDF-Film	59
4.3	Änderung des Messsignals mit dem Abstand und geeignete Optimierung durch Normierung mittels $\frac{1}{\text{Abstand}}$	61
4.4	Aufbau zur Winkelabhängigkeitsmessung	63
4.5	Änderung des Messsignals (Spektrenform: links und maximale Amplitude: rechts) mit dem Winkel des Mikrofons zur Probenoberfläche, Abstand: 30 mm, Energie (213 nm): 1.6 mJ, Edelstahl-Probe	63
4.6	Abhängigkeit des Signal von der Laserenergie	65
4.7	Temperaturabhängigkeit des PA-Signals um	66
4.8	Abstimmung des Resonanzfilterverhaltens	67
4.9	Form eines gefilterten Signals bei Vollausschlag von Potentiometer R2 und die dazugehörige Fourier-Transformation des gefilterten Signals	68
4.10	<i>Obere Reihe:</i> Direktes Mikrofonsignal des Umgebungslärms mit einem schwachen Bandpass unterhalb 25 kHz innerhalb des Verstärkers ohne weitere Unterdrückung von Störsignalen, <i>Untere Reihe:</i> Gefiltertes Rohsignal - Basislinie ohne Laserpuls-Anregung - und dazu gehörige Fouriertransformation	69
4.11	Die Genauigkeit der Zirkonium-Gehalts-Bestimmung, Schraffur: Genauigkeit der Referenz, Grün: akzeptables Prozessfenster	70
4.12	Genauigkeit der Zirkonium-Gehalts-Bestimmung, wenn die Bandgeschwindigkeit berücksichtigt wird, Grün: akzeptables Prozessfenster	71

4.13	Signalstärke der Referenzprobe aus Edelstahl, erhalten aus der Selbstkalibrierung über einen Zeitraum von 6 Wochen	72
4.14	UV-Spektren der GBX-Vorbehandlung auf verschiedenen Substraten	75
4.15	Links: UV-Spektrum eines getrockneten Tropfen der Substanz auf einem transparenten CaF_2 -Substrat, in Transmission gemessen, rechts: Höhenprofil zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten	77
4.16	Nummerierte Probenliste mit Parameter-Matrix (Zusammensetzung von typischen Legierungen im Anhang, siehe Abbildung A.4)	78
4.17	Direkter Vergleich zweier Proben der Legierung 3005, beschichtet mit einem standardgemäßen Anteil von Polyacrylsäure, getrocknet bei 60°C	80
4.18	Die Schichthöhe korreliert nicht zuverlässig mit dem Zirkonauftrag, Zirkongehalt ist bei beiden Proben $8.5 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2}$	81
4.19	Direkter Vergleich zweier Proben der Legierung 3005, beschichtet mit einem varrierenden Anteil von Polyacrylsäure, getrocknet bei 60°C	82
4.20	Typische Erscheinung des „High-Density-Layer„	83
4.21	Typische Erscheinung einer Probe bei erhöhter Trocknungstemperatur, Vergleich hierzu Probe AA3005-6 in Abbildung 4.19	84
4.22	FTIR-Übersichts-Spektrum aller untersuchten Proben der Legierung 3159 im gesamten Wellenzahlbereich zwischen $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$	85
4.23	Gute Korrelation einiger ausgewählter Banden bei ausschließlich varrierendem Vorbehandlungs-Auftrag und ansonsten gleichen Prozess-Bedingungen	86
4.24	FTIR-Spektren zur Verdeutlichung des Einfluss der Trocknungstemperatur und des PAA-Anteils	87
4.25	Zirkonium-Integrale der Intensitäten des GDOES-Signals für das komplette untersuchte Probenet	88
4.26	Abhängigkeit der GDOES-Signale von Aluminium und Zirkon - der Probe 5333-8	89
4.27	Gute Korrelation der GDOES-Signale mit RFA-Daten	89
4.28	Zirkonium-Spuren des 3159er Probenets, gemessen mit GDOES . .	90

4.29	Zeitlicher Verlauf einzelner Element-Cluster der SIMS-Analyse von Probe 3159/4, Counts in logarithmischer Skala	91
4.30	Elementspuren der untersuchten Elemente, Intensität in linearer Skala, Hinterlegte Fläche um 1000s deutet die erwartete Substratoberfläche an.	92
4.31	Prozentuale Zusammensetzung der extremen Oberfläche einer <i>GBX</i> -Vorbehandlung, ermittelt mit High-Sensitivity-XPS	94
4.32	XPS-Analyse im Bereich von Aluminium - Substrat-Signale sichtbar trotz Beschichtung	95
4.33	Prozentuale Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen an der extremen Oberfläche der Vorbehandlungen an drei Beispielen	97
4.34	XPS-Spektrum um 184 eV, Möglichkeit zur Interpretation unter Verwendung von Zirkonoxiden und Fluoriden	98
4.35	Überblick des XPS-Tiefenprofil der Probe 3159/4	99
4.36	Einzelne Elemente des XPS-Tiefenprofils von Probe 3159/4, Vergleiche mit SIMS-Analyse, Abbildung 4.30	100
4.37	Referenz-Messwerte aus zwei verschiedenen RFA-Geräten, Proben-durchmesser 40mm, unterschiedliche Proben einer Beschichtungsreihe	101
4.38	Grafischer Vergleich der Messwerte aus zwei verschiedenen RFA-Geräten	102
4.39	Überblick über die gemessenen Signale aller untersuchten Proben . .	103
4.40	Abhängigkeit des PASUV-Signals von der Trocknungstemperatur (<i>links</i>) und des PAA-Anteils (<i>rechts</i>)	104
5.1	Überblick über die in dieser Arbeit eingesetzten Analyse-Methoden und ihre Vor- und Nachteile	105
5.2	Notwendige optische und thermische Eigenschaften der Probe . . .	106
A.1	Mikrofon Datenblatt Knowles Electronics, Typ FC-23329	110
A.2	Mikrofon Datenblatt, Teil2, Knowles Electronics, Typ FC-23329 . .	111
A.3	Detaillierter Schaltplan des Filter-Elements	112
A.4	Typische Legierungen und ihre prozentuale Zusammensetzung, Quelle: Novelis intern	113

Tabellenverzeichnis

1.1	EU-Richtlinien, welche Einschränkungen im Umgang mit Chrom(VI) beinhalten	10
3.1	Schnittstellenparameter der Software - Auszug - nicht vollständig .	52
4.1	Tabelle der gemessenen Element-Integrale mit GDOES	88
4.2	Bindungsenergien einfacher Aluminium-haltiger Verbindungen, entnommen aus [15]	96
4.3	Bindungsenergien einfacher Zirkonium-haltiger Verbindungen, entnommen aus [15]	96

Literaturverzeichnis

- [1] S. Wernick, R. Pinner und P. Sheasby, *The surface treatment and finishing of Aluminium and its alloys*, Finishing Publication Ltd., **2011**.
- [2] S. Lin, H. Shih und F. Mansfeld, "Corrosion protection of aluminum alloys and metal matrix composites by polymer coatings", *Corrosion Science*, *33* (9), 1331–1349, **1992**.
- [3] M. Kutz, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, William Andrew, **2012**.
- [4] A. S. Cushman, "The corrosion of iron", *27* (695), 1907–1908, **1907**.
- [5] Z. Peter Volk, Surtec GmbH, "Echte Alternative - Chrom(III)-haltige Vorbehandlung für Aluminium", *MO (Metalloberfläche)*, *59* (2005), 3–6, **2006**.
- [6] A. Rhenalu, "Patent Nr DE 603 19 526 T2", **2009**.
- [7] D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M. Zheludkevich, A. Bastos, M. Ferreira und O. Nuyken, "Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024", *Corrosion Science*, *51* (5), 1012–1021, **2009**.
- [8] C. House, "An infra-red spectroscopic study of cement formation between metal oxides and aqueous solutions of poly (acrylic acid)", *Journal of Materials Science*, *11*, 36–48, **1976**.
- [9] Y. Grohens, J. Schultz und R. Prud'homme, "PMMA conformational changes on γ -alumina powder: influence of the polymer tacticity on the configuration of the adsorbed layer", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *17* (2), 163–167, **1997**.

- [10] M. A. Romero, B. Chabert, U. Claude und B. Lyon, “IR Spectroscopy Approach for the Study of Interactions Between an Oxidized Aluminium Surface and a Poly (Propylene-g-Acrylic Acid) Film”, *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 543–554, **1993**.
- [11] M. R. Alexander, S. Payan und T. M. Duc, “Interfacial interactions of plasma-polymerized acrylic acid and an oxidized aluminium surface investigated using XPS, FTIR and poly(acrylic acid) as a model compound”, *Surface and Interface Analysis*, 26 (13), 961–973, **1998**.
- [12] L. E. Palomino, I. V. Aoki und H. G. de Melo, “Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut”, *Electrochimica Acta*, 51 (26), 5943–5953, **2006**.
- [13] M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi und G. Thompson, “Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers”, *Progress in Organic Coatings*, 57 (4), 307–313, **2006**.
- [14] P. D. Deck, M. Moon und R. J. Sujdak, “Investigation of fluoroacid based pretreatments on aluminium Boiling water”, *Surface Coatings International*, 10, 478–484, **1998**.
- [15] D. Chidambaram, C. R. Clayton und G. P. Halada, “The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys”, *Electrochimica Acta*, 51 (14), 2862–2871, **2006**.
- [16] M. Niknahad, S. Moradian und S. Mirabedini, “The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy”, *Corrosion Science*, 52 (6), 1948–1957, **2010**.
- [17] A. D. Covington, “Modern tanning chemistry”, *Chem. Soc. Rev.*, 26, 111–126, **1997**.
- [18] C. F. Baes und R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, J. Wiley and Sons, **1976**.

- [19] H. Dussing und F. Michalicka, “Colour coating emphasises clean air and water”, *Steel Times*, 12, **1989**.
- [20] F. V. López und M. Rosen, “Rheological effects in roll coating of paints”, *Latin American Applied Research-252*, 32, 247–252, **2002**.
- [21] A. G. Bell, “Upon the production and reproduction of sound by light”, *American Journal of Sciences*, 20 (118), 404–426, **1880**.
- [22] J. Tyndall, “Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat upon Gaseous Matter”, *Proceedings of the Royal Society of London*, 31, 307–317, **1881**.
- [23] I. Veit, *Technische Akustik: Grundlagen der physikalischen, physiologischen und Elektroakustik*, Vogel Buchverlag GmbH, **2005**.
- [24] W.D. Hersberger, “The Absorption of Microwaves by Gases”, *Journal of Applied Physics*, 17 (6), 495, **1946**.
- [25] W. D. Hill und T. Powell, *Non-dispersive infra-red gas analysis: in science, medicine, and industry*, Springer, **1968**.
- [26] L. G. Rosengren, “Optimal optoacoustic detector design.”, *Applied optics*, 14 (8), 1960–76, **1975**.
- [27] E. L. Kerr und J. G. Atwood, “The Laser Illuminated Absorptivity Spectrophone: A Method for Measurement of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths”, *Applied Optics*, 7 (5), 915–921, **1968**.
- [28] L. B. Kreuzer, “Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy”, *Journal of Applied Physics*, 42 (7), 2934, **1971**.
- [29] C. F. Dewey, “Acoustic amplifier for detection of atmospheric pollutants”, *Applied Physics Letters*, 23 (11), 633, **1973**.
- [30] R. D. Kamm, “Detection of weakly absorbing gases using a resonant optoacoustic method”, *Journal of Applied Physics*, 47 (8), 3550, **1976**.
- [31] C. Patel, E. Burkhardt und C. Lambert, “Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor”, *Science*, 6, 1173–1176, **1974**.

- [32] G. Kirkbright, “Some applications of photoacoustic spectroscopy to the study of chemical systems in the condensed phase-a tutorial review”, *Le Journal de Physique Colloques*, 44 (6), 99–108, **1983**.
- [33] M. L. Cornélio und R. Sanches, “Monitoring electron transfer by photoacoustic spectroscopy”, *European biophysics journal*, 439–442, **1995**.
- [34] P. Morais, “Photoacoustic spectroscopy as a key technique in the investigation of nanosized magnetic particles for drug delivery systems”, *Journal of Alloys and Compounds*, 483 (1-2), 544–548, **2009**.
- [35] M. R. Bugs, R. K. Bortoleto-Bugs und M. L. Cornélio, “Photoacoustic spectroscopy of aromatic amino acids in proteins.”, *European biophysics journal : EBJ*, 37 (2), 205–12, **2008**.
- [36] R. Bugs und M. L. Cornélio, “A new biophysics approach using photoacoustic spectroscopy to study the DNA-ethidium bromide interaction.”, *European biophysics journal : EBJ*, 31 (3), 232–40, **2002**.
- [37] K. Narayanan, S. Chandani, T. Ramakrishna und C. M. Rao, “Depth profiling of mammalian cells by photoacoustic spectroscopy: localization of ligands.”, *Biophysical journal*, 72 (5), 2365–8, **1997**.
- [38] C. Patel und A. Tam, “Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter”, *Reviews of Modern Physics*, 3, 517–549, **1981**.
- [39] L. M. Lyamshev, “Optoacoustic sources of sound”, *Sov.Phys. USP*, 24, 977–995, **1982**.
- [40] J. Ready, *Effects of high-power laser radiation*, Academic Press, New York, NY, **1971**.
- [41] G. Ostrovskaya und A. Zaidel, “Laser spark in Gases”, *Sov.Phys. USP*, 16, 834–855, **1974**.
- [42] S.-m. Ruby, “Breakdown and self-focusing effects in gases produced by means of a single-mode ruby laser”, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 6 (10), 622–629, **1970**.

- [43] C. G. Morgan, “Laser-induced breakdown of gases”, *Rep. Prog. Phys.*, *38*, 621–665, **1975**.
- [44] R. G. Brewer und K. E. Rieckhoff, “Physical review letters”, *Phys. Rev. Lett.*, *1* (11), 334–336, **1964**.
- [45] D. C. Emmony, “Interaction of IR laser radiation with liquids”, *Infrared Phys.*, *25* (I), 133–139, **1985**.
- [46] N. Bloembergen, “Laser-Induced Electric Breakdown in Solids”, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, *3*, 375, **1974**.
- [47] L. M. Lyamshev und K. A. Naugolnykh, “Optical generation of sound: non-linear effects (review)”, *Sov. Phys. Acoust.*, *31*, 453–456, **1981**.
- [48] M. W. Sigrist und F. K. Kneubühl, “Laser-generated stress waves in liquids”, *J. Acoust. Soc. Am.*, *64* (6), 1652–1663, **1978**.
- [49] F. Bunkin und V. Kommissarov, “Optical excitation of sound waves”, *Sov. Phys. Acoust.*, *19*, 203, **1973**.
- [50] D. A. Hutchins, “Mechanisms of pulsed photoacoustic generation”, *Canadian Journal of Physics*, *64*, 1247, **1986**.
- [51] S. Brueck, H. Kildal und L. Belanger, “PHOTO-ACOUSTIC AND PHOTO-REFRACTIVE DETECTION OF SMALL ABSORPTIONS IN LIQUIDS”, *Opt. Commun.*, *34* (2), 199–204, **1980**.
- [52] K. a. Nelson, “Optical generation of tunable ultrasonic waves”, *Journal of Applied Physics*, *53* (2), 1144, **1982**.
- [53] J. B. Kinney und R. H. Staley, “Applications of Photoacoustic Spectroscopy”, *Annual Review of Material Science*, *12*, 295–321, **1982**.
- [54] T. Schmid, *Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie als Sensorprinzip*, Tenea Verlag, **2004**.
- [55] P. Aktins, *Physikalische Chemie, 3.Auflage*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA, **2002**.

- [56] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2. Auflage, Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA, **2008**.
- [57] V. Z. Gusev und A. A. Karabutov, *Laser Optoacoustics*, American Institute of Physics, **1992**.
- [58] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato und Y. Ohki, "Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons", *Journal of Applied Physics*, 97 (5), 054104, **2005**.
- [59] S. Verdier, S. Delalande, N. van der Laak, J. Metson und F. Dalard, "Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions", *Surface and Interface Analysis*, 37 (5), 509–516, **2005**.
- [60] K. Izumi und M. Murakami, "Zirconia coating on stainless steel sheets from organozirconium compounds", *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (8), 1465–1468, **1989**.
- [61] S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvere, F. Bonhomme, P. Biensan und D. Gonbeau, "XPS Study on Al₂O₃- and AlPO₄-Coated LiCoO₂ Cathode Material for High-Capacity Li Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (12), A1088, **2007**.
- [62] L. V. Wang und S. Hu, "Photoacoustic tomography: in vivo imaging from organelles to organs.", *Science (New York, N.Y.)*, 335 (6075), 1458–62, **2012**.

Lebenslauf

Am 25.08.1984 wurde ich, Heinrich Prinzhorn, als Sohn der Eheleute Angelika Prinzhorn, geb. Vieglahn und August Prinzhorn in Göttingen geboren.

Nach dem Besuch der Grundschule in Groß Schneen in den Jahren 1990 bis 1994, der Orientierungsstufe der Bonifatius-Schule in Göttingen in den Jahren 1995 und 1996 wechselte ich auf das Felix-Klein-Gymnasium, wo ich 2003 erfolgreich das Abitur abschloss.

Im Wintersemester 2003/2004 begann ich mit dem Chemiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen. Im Sommersemester 2008 begann ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Abel mit meiner Diplomarbeit mit dem Titel „Massenspektrometrische Untersuchung der Aggregationskinetik von amyloiden Proteinfragmenten“, im Februar 2009 schloss ich das Studium mit der Diplomprüfung ab.

Im direkten Anschluss begann ich meine Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Abel. Seit Ende 2009 arbeite und entwickle ich im engen Verbund mit der Fa. *Novelis* ein neuartiges Messsystem. Im Rahmen dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Photoakustische Online-Spektroskopie von Schichten im Nanometer-Bereich“.