

UNTERSUCHUNG DES EMISSIONSVERHALTENS FLÜSSIGER METALLE
MITTELS PHOTOPOLARIMETRIE UND
MEHRWELLENLÄNGENPYROMETRIE

Dissertation

DIPL.-ING. CLAUS CAGRAN

durchgeführt am

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK
der Technischen Universität Graz
Petersgasse 16, 8010 Graz

unter der Betreuung von

Ao. Univ.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher

April 2004

Für Angelika

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Untersuchung des Emissionsverhaltens pulsaufgeheizter, flüssiger Metallproben mittels unterschiedlicher Methoden beschrieben. Ausgangspunkt war die Annahme, dass in der flüssigen Phase ein Zusammenhang zwischen dem Emissionsgrad und dem elektrischen Widerstand existiert. Dem liegt die HAGEN-RUBENS-Beziehung zugrunde, die einen Zusammenhang für das mittlere Infrarot ($> 10 \mu\text{m}$) basierend auf dem Freien-Elektronen-Modell für Metalle angibt. Mit einem μs -Division-Of-Amplitude-Photopolarimeter wird aus der Änderung des Polarisationszustandes eines an der Probenoberfläche reflektierten Laserstrahls der normale spektrale Emissionsgrad bei 684.5 nm bestimmt. Die Ergebnisse werden für Au, Co, Cu, Mo, Pt, Re, Ag, Ti, V und Zr mit dem elektrischen Widerstand des jeweiligen Materials verglichen. Zur Bestimmung des Emissionsgrades bei weiteren Wellenlängen wird das Konzept der Mehrwellenlängenpyrometrie aufgegriffen und zur Ermittlung des Emissionsverlaufes bei 902 nm und 1570 nm für W, Re, Ta, Mo und Nb adaptiert.

Aus den in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen zeigt sich, dass ein Zusammenhang nach HAGEN-RUBENS im sichtbaren Wellenlängenbereich experimentell nicht bestätigt werden kann. Jedoch deuten die Resultate auf den gänzlich neuartigen Zusammenhang hin, dass das Verhalten des Emissionsgrades in der flüssigen Phase nur durch die relative Lage der Beobachtungswellenlänge zum X-Punkt des Probenmaterials bestimmt ist.

Synopsis

The present work describes different techniques for the determination of liquid phase emissivity-behaviour of electrically pulse-heated metal samples. Measurements of normal spectral emissivity at 684.5 nm for Au, Co, Cu, Mo, Pt, Re, Ag, Ti, V and Zr are performed by means of μs -Division-Of-Amplitude-Photopolarimeter. The emissivity results are compared to electrical resistivity values (at initial geometry) of the given specimen material.

Furthermore, multi-wavelength pyrometry is used to extend the emissivity measurements for W, Re, Ta, Mo and Nb to wavelengths of 902 nm and 1570 nm respectively, yielding additional information on the liquid-phase behaviour of emissivity at these two wavelengths.

The most recent measurement results show, that the HAGEN-RUBENS-relation, which relates the emissivity to the electrical resistivity on the basis of the free electron model (for wavelengths $> 10 \mu\text{m}$), is not applicable to wavelengths below $10 \mu\text{m}$, in particular for wavelengths in the visible spectra. Moreover, the results clearly indicate a newly discovered relation between the liquid phase behaviour of emissivity and the emissivity X-point. The emissivity behaviour seems to only depend on the relative wavelength of observation to the wavelength of the X-point of the investigated material.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ausgangspunkte und Ziele dieser Arbeit	2
2	Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Wärmestrahlung	5
2.1.1	Wärmestrahlung	5
2.1.2	Grundgrößen und Definitionen	6
2.2	Strahlungsgesetze	9
2.2.1	Das KIRCHHOFFSche Gesetz und der spektrale Emissionsgrad	9
2.2.2	Das WIENSche Verschiebungsgesetz	9
2.2.3	Das PLANCKSche Strahlungsgesetz	10
2.2.4	Reale Temperaturstrahler	12
2.3	Pyrometrie	15
2.3.1	Strahldichtepyrometer	15
2.3.2	Die effektive Wellenlänge	18
2.3.3	Metalloptik und MAXWELLSche Theorie	21
2.3.4	Die HAGEN-RUBENS-Beziehung	21
2.4	Polarisation	24
2.4.1	Das Konzept der Polarisation	24
2.4.2	Elliptische Polarisation einer monochromatischen Welle	24
2.4.3	Lineare und zirkulare Polarisation	27
2.4.4	Polarisation von quasi-monochromatischen Wellen	27
2.4.5	Der STOKES-Formalismus	28
3	Experimenteller Aufbau	31
3.1	Übersicht	31
3.1.1	Das Pulsheizexperiment	34
3.1.2	Der elektrische Entladekreis	34
3.1.3	Die Probenkammer	35
3.1.4	Die Pyrometer	38
3.1.5	Das 902 nm Pyrometer	39
3.1.6	Das Photopolarimeter	43
3.1.7	Aufbau zur Pyrometerkalibration	49
3.1.8	Andere experimentelle Hilfsmittel	52

4	Datenauswertung	53
4.1	Zusammenhang der Messgrößen	53
4.2	Auswertung der Daten des Pulsheizexperiments	55
4.3	Datenauswertung der DOAP-Messungen	59
4.4	Kalibration am Schwarzkörper	65
5	Messungen	67
5.1	Emissionsgrad von Reinmetallen	67
5.1.1	Beschreibung eines typischen Messresultats	68
5.1.2	Gold	70
5.1.3	Kobalt	72
5.1.4	Kupfer	75
5.1.5	Molybdän	76
5.1.6	Platin	77
5.1.7	Rhenium	80
5.1.8	Silber	81
5.1.9	Titan	83
5.1.10	Vanadium	85
5.1.11	Zirkon	87
5.1.12	Übersicht der Emissionsverläufe	88
5.1.13	Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Emissionsgrad	89
5.1.14	Gesammelte Ergebnisse der Reinmetallmessungen	95
5.2	Mehrwellenlängenpyrometrie	96
5.2.1	Grundlagen der Mehrwellenlängenpyrometrie	96
5.2.2	Formalismus der MWLP-Berechnung	97
5.2.3	Pyrometerkalibrierungen	101
5.2.4	Messergebnisse der Mehrwellenlängenpyrometrie	106
5.2.5	Wolfram	107
5.2.6	Rhenium	110
5.2.7	Tantal	112
5.2.8	Molybdän	114
5.2.9	Niob	116
5.2.10	Gesammelte Ergebnisse der MWLP	118
5.3	Der X-Punkt	119
5.3.1	Grundlagen	119
5.3.2	Messung des X-Punktes	121
5.3.3	Molybdän	121
5.3.4	Zusammenhang zwischen dem X-Punkt und den Ergebnissen der MWLP	124
5.3.5	Gesammelte Ergebnisse zum X-Punkt	128

6	Unsicherheitsanalyse	129
6.1	Allgemeines	129
6.2	Temperaturbestimmung	129
6.2.1	Unsicherheit bei der Kalibration	129
6.2.2	Unsicherheiten bei der Messung	131
6.2.3	Summation der Unsicherheitseinflüsse	136
6.3	Elektrischer Widerstand und Enthalpie	137
6.4	Emissionsgradbestimmung mittels DOAP	137
6.5	Emissionsgradbestimmung mittels MWLP	138
6.6	Bestimmung des X-Punktes	139
7	Zusammenfassung und Ausblick	141

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz (TUG) werden seit geraumer Zeit thermophysikalische Messungen an Reinmetallen und Legierungen mit guten Erfolgen durchgeführt. Diese Messungen beruhen auf dem Pulsheiz-Prinzip, wobei ein hoher Strom (bis zu 10 kA) über eine drahtförmige Probe entladen wird und dabei die Probe infolge des OHMSchen Widerstandes von Raumtemperatur bis hin zum Ende der stabilen flüssigen Phase in ca. 50 - 60 μ s erwärmt.

Infolge dieser kurzen Experimentierdauer müssen alle Messgrößen in der selben Zeit aufgenommen werden. Zentrale Messgröße bei all diesen Experimenten ist die Temperatur, ohne die eine Auswertung der Messwerte nicht sinnvoll ist. Um der Zeitskala gerecht zu werden, bleibt für die Temperaturmessung nur ein berührungsloses Messverfahren über die Temperaturabstrahlung übrig. All diese sogenannten pyrometrischen Verfahren haben das PLANCKsche Strahlungsgesetz zur Grundlage, das aber streng genommen nur für Schwarze Körper Gültigkeit hat. Um für reale Strahler eine genauere Messung der Temperatur zu erhalten, sind Kenntnisse über den Emissionskoeffizienten bzw. dessen Verlauf in der flüssigen Phase notwendig. Diese Daten sind auch in der Literatur nur sehr selten zu finden, weshalb meistens Näherungen des Emissionsverhaltens vom Schmelzen bis hin in die flüssige Phase angenommen worden sind.

Um dieser Problematik etwas näher auf den Grund zu gehen bzw. die Genauigkeit der pyrometrisch durchgeführten Temperaturmessungen zu erhöhen, hat sich das Institut für Experimentalphysik im Jahr 2000 im Rahmen eines FWF-Projekts ein Photopolarimeter¹ zur Messung des spektralen Emissionskoeffizienten angeschafft. Das Verfahren und die Apparatur sind so konzipiert, dass die Bestimmung des Emissionskoeffizienten gleichzeitig zur Messung mit dem Pulsheiz-Aufbau stattfinden kann.

Erste Resultate der Emissionskoeffizientenbestimmung an Metallen wie Niob, Wolfram oder Tantal zeigten sehr vielversprechende Resultate. So konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass die Näherungen des Emissionsverhaltens (s.o.) nicht zwingend gerechtfertigt waren und in der flüssigen Phase doch erhebliche Abweichungen vom Näherungsverhalten experimentell nachweisbar sind, was sich natürlich direkt auf die

¹Die exakte Bezeichnung lautet μ s-Division-Of-Amplitude-Photopolarimeter, kurz: μ s-DOAP.

Genauigkeit der thermophysikalischen Daten auswirken kann.

Die Simulationstechnik von Herstellungsprozessen komplexer Teile ist aufgrund der raschen Entwicklungen auf dem Gebiet der elektronischen Datenverarbeitung und der relativ kostengünstigen Verfügbarkeit solcher Rechenanlagen in den letzten Jahren als wichtiger Faktor für eine effiziente Produktion immer mehr in den Vordergrund gerückt. Die Simulation thermischer Prozesse, wie zum Beispiel Gießen, beruhen auf der numerischen Lösung der FOURIERSchen Wärmeleitungsgleichung. Eine entscheidende Rolle bei der numerischen Lösung spielen dabei Kenntnisse über die in der Wärmeleitungsgleichung vorkommenden thermophysikalischen Größen wie die spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck) c_p , die räumliche Temperaturverteilung T oder die Wärmeleitfähigkeit λ . Vielfach scheitert die Simulation an zu ungenauen thermophysikalischen Daten, weshalb ein ständiger Bedarf an neuen bzw. verbesserten Daten als Eingangsparameter für solche numerischen Prozesse gegeben ist².

1.2 Ausgangspunkte und Ziele dieser Arbeit

Einer der Ausgangspunkte dieser Arbeit bestand nun darin, so viele Materialien wie möglich systematisch bezüglich ihres Emissionsverhaltens in der flüssigen Phase zu vermessen bzw. zu charakterisieren, um einmal einen umfassenden Überblick über das Emissionsverhalten von verschiedensten Metallen während der Experimente zu erhalten.

Einen weiteren Punkt stellt die Tatsache dar, dass Messungen mit dem μs -DOAP recht aufwendig und kompliziert sind, sodass an eine industrielle Verwertung der Technik nicht gedacht werden kann. Deswegen wäre es von großem Interesse, wenn Vorhersagen über den Verlauf des Emissionskoeffizienten a priori möglich wären, da dadurch eine unter Umständen aufwendige Messung entfallen könnte. Obwohl das Ergebnis einer Simulation oftmals empfindlich von der Qualität und Genauigkeit der thermophysikalischen Eingangsdaten abhängig ist, sind oftmals Abschätzungen der Größenordnung schon von unschätzbarem Wert.

Im Falle des Emissionskoeffizienten ließen die Messungen von [2] vermuten, dass es zwischen dem normalen spektralen Emissionskoeffizienten $\varepsilon_{\perp,\lambda}$ und dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{IG} ³ einen Zusammenhang ähnlich dem Gesetz von HAGEN und RUBENS [3] geben könnte. HAGEN-RUBENS konnten anhand von Reflexionsmessungen zeigen, dass für Wellenlängen herab bis zu $10 \mu m$ ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Größen Emissionskoeffizient und elektrischer Widerstand bzw. elektrischer Leitfähigkeit⁴ besteht, $\varepsilon \sim f(\rho)$.

²Angetrieben wird diese Entwicklung zusätzlich auch dadurch, dass im Bereich der Legierungstechnik ständig neue Werkstoffe mit speziell abgestimmten Eigenschaften wie zum Beispiel geringe Dichte bei hoher Temperaturbeständigkeit (als Beispiel sei die Gruppe der TiAl-Legierungen genannt, siehe hierzu zum Beispiel [1]) entwickelt werden.

³Der Index IG steht hierbei für Initial Geometry, d.h. der elektrische Widerstand ist auf die Ausgangsgeometrie ohne Berücksichtigung der vorhandenen thermischen Ausdehnung bezogen.

⁴Der elektrische Widerstand ist bekanntlich durch den Kehrwert der Leitfähigkeit bestimmt und vice versa.

Ein Ziel dieser Arbeit war es nun herauszufinden, ob solch ein Zusammenhang auch für Wellenlängen unterhalb von $10\ \mu m$ besteht, und wie dieser aussehen könnte.

Ein weiteres Ziel war dabei auch, eine Möglichkeit zu finden, um die Messung des Emissionskoeffizienten unter Umständen auf mehrere Wellenlängen auszuweiten, was für eine bessere Einschätzung des Sachverhalts nach HAGEN-RUBENS von großer Bedeutung ist, da Messungen bei nur einer Wellenlänge nicht ausreichend sind.

Dieses Messverfahren für weitere Wellenlängen soll wenn möglich ohne große apparativen Umbauten am DOAP auskommen, da diese einerseits sehr zeitaufwendig sind, optische Präzisionsteile außerdem auch dementsprechend teuer sind und andererseits das μs -DOAP ein mechanisch recht empfindliches Messgerät ist und die Gefahr besteht, dass nicht nur die Justierung der restlichen Komponenten verloren geht, sondern sogar ein irreparabler Schaden am Messgerät entstehen kann. Als direkte Konsequenz daraus sollte eher nach einer messtechnischen Lösung getrachtet werden und der Umbau des DOAPs nur mehr als Reserveoption angesehen werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Grundlagen der Wärmestrahlung

2.1.1 Wärmestrahlung

Jeder Körper, der sich auf einer beliebigen Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes befindet, sendet eine optische Strahlung aus, die Wärmestrahlung. Mit steigender Temperatur wächst nicht nur die Intensität (Strahlstärke) der Wärmestrahlung, sondern es ändert sich auch die spektrale Verteilung der Strahlungsenergie derart, dass der Anteil der kurzwelligeren Strahlung mit der Temperatur wächst [4].

Eine Besonderheit bei der Behandlung der Wärmestrahlung ist nun, dass nicht in Analogie zum Temperaturübertrag durch Leitung oder Konvektion Wärme nur vom wärmeren zum kälteren Körper übergeht, sondern auch vom kälteren Körper Wärmestrahlung ausgesandt wird. Dennoch stellt dieser Sachverhalt keine Verletzung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik dar, da in einem Zeitintervall Δt mehr Energie in Form von Wärmestrahlung vom wärmeren Körper in Richtung des kälteren transportiert wird als umgekehrt und somit die Transportbilanz positiv ist. Das bedeutet einen resultierenden Energietransport in Form von Wärmestrahlung vom wärmeren zum kälteren Körper.

Eine Berechnung der von der Oberfläche abgestrahlten Strahlungsleistung und ihrer spektralen Verteilung fällt sowohl ins Fachgebiet der Elektrodynamik als auch der Thermodynamik.

Experimentell konnte beobachtet werden, dass die Wärmestrahlung ein kontinuierliches Spektrum aufweist, d.h. in ihm alle Wellenlängen vertreten sind. Trotz der Ähnlichkeit des Wärmestrahlungsspektrums mit der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen in Gasen blieben Versuche, die Wärmestrahlung mit statistischen Methoden aus der kinetischen Gastheorie zu behandeln, erfolglos. Erst durch quantentheoretische Überlegungen gelang es M. PLANCK¹ das später nach ihm benannte Strahlungsgesetz abzuleiten (siehe dazu 2.2.3).

¹Um 1900.

2.1.2 Grundgrößen und Definitionen

Im nachfolgenden Teil stehen einige Definitionen und Grundgrößen, die für das weitere Verständnis von Bedeutung sein können.

Die Strahlungsleistung (oder der Strahlungsfluss)

Strahlt ein Körper im Zeitintervall dt die Strahlungsenergie dQ ab, so ist seine Strahlungsleistung definiert durch:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (2.1)$$

Die Strahlstärke

Umgibt man eine Strahlungsquelle mit einer beliebigen geschlossenen Oberfläche, so muss die auf das Raumwinkelement² $d\Omega_2$ einfallende Strahlungsleistung $d\Phi$ zu diesem proportional sein, d.h. es gilt:

$$d\Phi = I \cdot d\Omega_2 \quad (2.2)$$

Die Proportionalitätsgröße I heißt Strahlstärke³ und ist im Allgemeinen eine Funktion der Abstrahlungsrichtung. Für isotrope Medien wird die Strahlstärke jedoch eine Konstante.

Die Strahldichte

Wie erwähnt, ist die Strahlstärke von der Abstrahlungsrichtung abhängig. Diese Abhängigkeit lässt sich durch den Winkel θ_1 zwischen der Flächennormalen \mathbf{n}_1 und der Ausstrahlungsrichtung \mathbf{e}_1 (siehe Abbildung 2.1) charakterisieren, d.h. es gilt $I = f(\theta_1)$. Da die Art der Emission natürlich von der physikalischen Natur der Oberfläche abhängig ist, kann eine funktionelle Abhängigkeit der Strahlstärke von θ_1 nur empirisch bestimmt werden. Von diffuser Emission bzw. Reflexion spricht man, wenn das von LAMBERT aufgestellte Cosinusetz gilt⁴. Somit gilt:

$$dI = L \cdot \cos\theta_1 \cdot dA_1 \quad (2.3)$$

Die in Gleichung (2.3) neu eingeführte Größe L heißt Strahldichte. Für diffuse Emission bzw. Reflexion ist L eine Konstante, in allen anderen Fällen jedoch nicht.

In der Elektrodynamik wird der Energieübertrag durch Strahlung mit dem POYN-TINGSchen Vektor beschrieben, dessen Richtung mit der Ausstrahlungsrichtung übereinstimmt und dessen Betrag ein Maß für die auf die Fläche entfallende Strahlungslei-

²Zur Definition und Erklärung des Raumwinkels siehe zum Beispiel [5]. Der Index 2 bezeichnet nach üblicher Konvention eine *Empfängergröße*, während *Strahlergrößen* mit dem Index 1 versehen werden sollen.

³In der Literatur findet man statt Strahlstärke auch noch den Begriff *Intensität*.

⁴In diesem Fall ist die auf das Flächenelement dA_1 bezogene Strahlstärke bei Abstrahlung in Richtung θ_1 dem Cosinus dieses Winkels proportional.

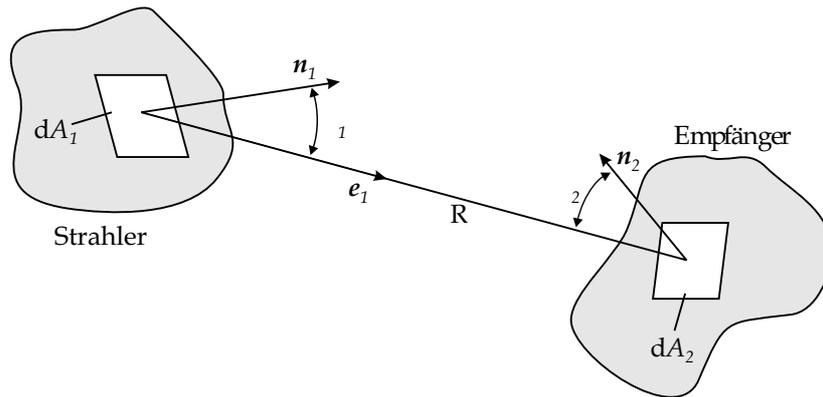


Abbildung 2.1: Zur Nomenklatur bei der Strahlungsübertragung. $dA_{1,2}$: Flächenelement, $n_{1,2}$: Vektoren der Flächennormalen, e_1 : Ausstrahlungsrichtung, $\theta_{1,2}$: Winkel zwischen Flächennormalen und Strahlungsrichtung, R : Abstand. Die Indices 1 und 2 bezeichnen den Strahler bzw. den Empfänger.

tion darstellt. Der Zusammenhang zwischen dem Betrag des POYNTINGSchen Vektors $|S|$ und den strahlungsphysikalischen Größen lässt sich durch die Beziehung

$$|S| = \int_{\Omega_1} L \cdot \Omega_1 \quad (2.4)$$

herstellen.

Grundgesetz der Strahlungsübertragung

Für den allgemeinen Fall (d.h. wenn L keine Konstante ist) kann man mit den Gleichungen (2.2), (2.3) und der Definition des Raumwinkelements das Grundgesetz der Strahlungsübertragung folgendermaßen definieren:

$$d^2\Phi = \frac{\cos\theta_1 \cdot \cos\theta_2}{R^2} dA_1 dA_2 \quad (2.5)$$

Die Auswertung von Gleichung (2.5) durch Integration würde als Ergebnis die Strahlleistung in Watt ergeben, jedoch kann die Berechnung je nach verwendeter Geometrie recht kompliziert werden.

Spektrale Reflexion, Transmission und Absorption

Trifft Strahlung auf Materie auf, so wird ein Teil reflektiert, ein Teil durchgelassen und ein Teil absorbiert. Die Anteile von Reflexion, Transmission und Absorption sind vom Material (Art, Dicke, Oberflächenbeschaffenheit, etc.), von der einfallenden Strahlung (Polarisation, Wellenlänge, etc.) und auch von der Messgeometrie (Einfallswinkel, Beobachtungswinkel, etc.) abhängig. Die Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie lässt sich durch die drei folgenden Materialkennzahlen charakterisieren:

Der spektrale Reflexionsgrad $\varrho(\lambda)$ ist der Quotient aus reflektierter Strahlungsleistung $\Phi_{\lambda,R}$ und einfallender Strahlungsleistung $\Phi_{\lambda,E}$:

$$\varrho(\lambda) = \frac{\Phi_{\lambda,R}}{\Phi_{\lambda,E}} \quad (2.6)$$

Analog dazu ergeben sich die Definitionen des spektralen Transmissionsgrades $\tau(\lambda)$ und des spektralen Absorptionsgrades $\alpha(\lambda)$ zu:

$$\tau(\lambda) = \frac{\Phi_{\lambda,T}}{\Phi_{\lambda,E}} \quad \text{und} \quad \alpha(\lambda) = \frac{\Phi_{\lambda,A}}{\Phi_{\lambda,E}} \quad (2.7)$$

Alle drei Materialkennzahlen sind dimensionslose Größen mit einem Zahlenwert im Intervall $0 \dots 1$. Aufgrund der Energieerhaltung muss außerdem $\varrho(\lambda) + \tau(\lambda) + \alpha(\lambda) = 1$ erfüllt sein.

Der spektrale Emissionsgrad

Zur Charakterisierung des Emissionsverhaltens von Strahlungsquellen wie Temperaturstrahlern hat man den spektralen Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda)$ als Quotient der emittierten Strahldichte L_λ zu der von einem Schwarzen Strahler (siehe unten) emittierten spektralen Strahldichte $L_{\lambda,s}$ definiert durch:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{L_\lambda}{L_{\lambda,s}} \quad (2.8)$$

Der spektrale Emissionsgrad ist ebenfalls eine dimensionslose Größe, hängt aber von der Temperatur T ab, da zumindest $L_{\lambda,s}$ eine temperaturabhängige Funktion darstellt, wie in Abschnitt 2.2.3 noch gezeigt wird.

Der Schwarze Strahler (Körper)

In einem evakuierten Hohlraum, der von absorbierenden und für Strahlung undurchlässigen Wänden von überall gleicher und konstanter Temperatur T umschlossen ist, bildet sich eine charakteristische Strahlung aus, die *Schwarze Strahlung* oder *Hohlraumstrahlung*. Die Schwarze Strahlung steht mit den Wänden im thermischen Gleichgewicht.

Durch eine hinreichend kleine Öffnung der Wand, die das Strahlungsgleichgewicht nicht merklich ändern darf, kann man die Schwarze Strahlung nach außen leiten und außerhalb des Hohlraums untersuchen. In die Öffnung eindringende Strahlung wird nicht nach außen reflektiert, sondern verschwindet im Inneren nach vielfachen Reflexionen und Absorptionen an der Wand.

2.2 Strahlungsgesetze

2.2.1 Das KIRCHHOFFSche Gesetz und der spektrale Emissionsgrad

Auf dem Weg zum PLANCKSchen Strahlungsgesetz gab es einige wichtige Schritte, von denen der chronologisch erste die Überlegungen von G. KIRCHHOFF waren.

KIRCHHOFFS Überlegungen gingen dahin, dass ein Körper, der im thermischen Gleichgewicht mit der ihn umgebenden Wärmestrahlung steht, ständig derart die auf ihn auffallende Strahlungsenergie absorbiert und reflektiert und gleichzeitig auch wieder Strahlung emittiert, dass sich im Gleichgewicht⁵ im Mittel all diese Prozesse gegenseitig kompensieren.

Er konnte zeigen, dass die spektrale Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ (und ebenso die spektrale Energiedichte $\bar{u}_{\lambda,S}(\lambda, T)$) unabhängig von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Wand und somit nur eine Funktion von der Temperatur T und der Wellenlänge λ ist⁶.

Das KIRCHHOFFSche Gesetz besagt nun, dass das Verhältnis der Strahldichte zum Absorptionsgrad eines beliebigen Temperaturstrahlers gleich der Strahldichte des Schwarzen Strahlers ist und mathematisch die Form hat:

$$\frac{L_{\lambda}(\lambda, T)}{\alpha(\lambda, T)} = L_{\lambda,S}(\lambda, T) \quad (2.9)$$

Da der Absorptionsgrad $\alpha(\lambda) < 1$ ist, bleibt die spektrale Strahldichte eines realen Temperaturstrahlers stets kleiner als die des Schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur und gleicher Wellenlänge.

Führt man nun noch den Begriff des spektralen Emissionsgrades $\varepsilon(\lambda)$ nach 2.1.2 ein, so erhält 2.9 folgendes Aussehen:

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T) \quad (2.10)$$

Dies ist eine andere Formulierung des KIRCHHOFFSchen Gesetzes und besagt, dass bei gegebener Wellenlänge λ und Temperatur T der spektrale Emissionsgrad eines beliebigen Körpers gleich seinem spektralen Absorptionsgrad ist. Da $\alpha(\lambda)$ auf den Wertebereich $0 \dots 1$ beschränkt ist, muss laut Gleichung (2.10) dasselbe auch für $\varepsilon(\lambda)$ gelten.

Zurückgreifend auf Gleichung (2.8) bedeutet das, dass die spektrale Strahldichte eines beliebigen Strahlers niemals größer sein kann als die spektrale Strahldichte eines Schwarzen Strahlers. Der Schwarze Strahler besitzt unter allen Temperaturstrahlern somit das größte Emissionsvermögen mit $\varepsilon \equiv 1$.

2.2.2 Das WIENSche Verschiebungsgesetz

Im Jahre 1876 gelang es W. WIEN durch thermodynamische Betrachtungen zu zeigen, dass die Strahldichtefunktion $L_{\lambda,T}$ gleich dem Produkt von $\lambda \cdot T$ ist. Für die Ablei-

⁵D.h. bei einer festen Temperatur T .

⁶Auf einen Schwarzen Körper bezogene Größen werden in diesem und in allen weiteren Abschnitten mit dem Index S gekennzeichnet.

tung nutzte er Ähnlichkeiten der in einem Hohlraum eingeschlossenen Strahlung mit einem idealen Gas in einem bestimmten Volumen. Seine Rechnungen für die spektrale Strahldichte lieferte

$$L_{\lambda,S}(\lambda, T) = \frac{\beta}{\lambda^5} \cdot F(\lambda \cdot T) \quad (2.11)$$

wobei β eine Konstante darstellt.

Das Gesetz erhielt deswegen den Namen Verschiebungsgesetz, weil es nach ihm ausreicht, die Abhängigkeit der spektralen Strahldichte von der Wellenlänge bei nur einer Temperatur zu kennen, um sie für alle anderen Temperaturen rückrechnen zu können.

Aus Gleichung (2.11) lassen sich eine Reihe wichtiger Folgerungen ableiten. Da $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ sowohl für $\lambda = 0$ als auch $\lambda = \infty$ verschwindet, muss die spektrale Strahldichte für jede Temperatur T ein Maximum besitzen, das sich aus $\frac{\partial}{\partial \lambda} L_{\lambda,S}(\lambda, T) = 0$ berechnen lässt.

Die Lösung führt auf einen konstanten Wert für das Produkt $\lambda \cdot T$, d.h. für die zum Maximum der spektralen Strahldichte gehörenden Wellenlänge λ_m gilt die Beziehung:

$$\lambda_m \cdot T = b = konst. \quad (2.12)$$

Aus Gleichung (2.12) ist leicht ersichtlich, dass sich das Maximum der Wellenlänge bei höheren Temperaturen zu kürzeren Wellenlängen hin verschiebt. Die spektrale Strahldichte am Maximum selbst ist (wenn man Gleichung (2.12) in Gleichung (2.11) einsetzt) proportional zu T^5 .

Integriert man hingegen Gleichung (2.11) bezüglich der Wellenlänge λ und führt die Variable $x = \lambda \cdot T$ ein, erhält man als Ergebnis das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz

$$M = \sigma \cdot T^4 \quad (2.13)$$

wobei M die spezifische Ausstrahlung (siehe zum Beispiel [6]) darstellt. σ wird die STEFAN-BOLTZMANN-Konstante genannt, und als bester Wert gilt zur Zeit $\sigma = 5,67051 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$ [4].

2.2.3 Das PLANCKsche Strahlungsgesetz

PLANCK hat seine berühmte Strahlungsformel im Jahre 1900 vorgeschlagen, die sowohl die Strahlungsformeln von RAYLEIGH-JEANS als auch WIEN als Grenzfälle enthält. Sein Gesetz war zuerst intuitiv begründet und erst in den darauffolgenden Jahren entwickelte er eine Theorie zur theoretischen Herleitung.

Die revolutionäre Annahme in PLANCKs Herleitung bestand darin, dass die im Modell benutzten Resonatoren, im Gegensatz zur Elektrodynamik, in einem äußeren periodisch wechselnden Feld Energie nicht stetig aufnehmen oder abgeben, sondern nur in bestimmten Einheiten, den sogenannten *Quanten*.

Das Ergebnis dieser Herleitung war das PLANCKsche Strahlungsgesetz, das die spektrale Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ des Schwarzen Strahlers bei gegebener Temperatur und Wellenlänge wie folgt beschreibt:

$$L_{\lambda,S}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\pi \cdot \lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T}} - 1} \quad (2.14)$$

Hierbei sind c_1 und c_2 die beiden PLANCKSchen Strahlungskonstanten, die sich wie folgt ergeben⁷:

$$\begin{aligned} c_1 &= 2\pi \cdot h \cdot c^2 = 3.7415 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2 \\ c_2 &= \frac{h \cdot c}{k} = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ mK (festgesetzt [6])} \end{aligned} \quad (2.15)$$

mit h = PLANCKSches Wirkungsquantum, c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, k = BOLTZMANN-Konstante.

Einen Überblick über den Verlauf des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Wellenlänge λ ist in Abbildung (2.2) zu sehen.

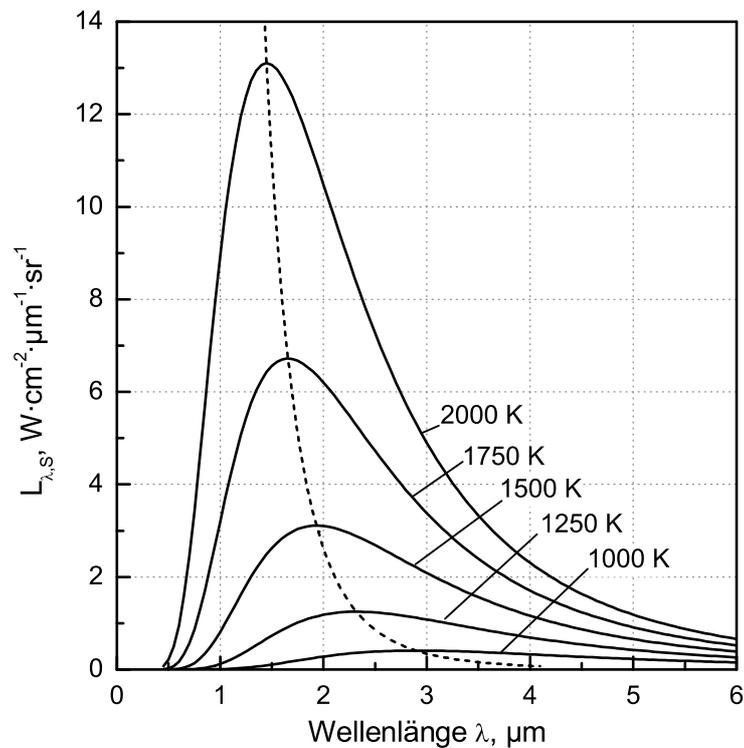


Abbildung 2.2: Isothermen des Schwarzen Strahlers berechnet nach dem PLANCKSchen Strahlungsgesetz (Spektrale Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ als Funktion der Wellenlänge λ). Temperaturen sind in K, strichlierte Linie: Wellenlängenmaximum der Strahldichteverteilung λ_m aus dem WIENSchen Verschiebungsgesetz.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass das PLANCKSche Gesetz laut Gleichung (2.14) streng betrachtet nur für das Vakuum gültig ist, sodass für reale Medien der Bre-

⁷Bei linear polarisierter Strahlung verringert sich der Wert von c_1 auf die Hälfte, da unpolarisierte Strahlung in zwei gleich starke linear polarisierte Strahlungsanteile zerlegt werden kann.

chungsindex n miteingerechnet werden müsste. Die Abweichung zwischen den meisten Gasen und Vakuum ist jedoch hinreichend klein, sodass sie für fast alle Gase vernachlässigt werden können.

2.2.4 Reale Temperaturstrahler

Für reale Strahler gibt es kein allgemein gültiges Gesetz, das die spektrale Strahldichte als Funktion von Temperatur T und Wellenlänge λ beschreibt, d.h. die Wahre Temperatur T lässt sich aus der Strahldichte alleine nicht ohne weiteres ableiten.

Man kann aber als Hilfsgröße die *Schwarze Temperatur* oder *Strahlungstemperatur* $T_r(\lambda)$ definieren. Diese *Pseudotemperatur* ist definiert als die Temperatur, die ein Schwarzer Strahler haben müsste, um bei der gegebenen Beobachtungswellenlänge λ die gleiche Strahldichte zu emittieren, wie der betrachtete reale Strahler. Die Definitionsgleichung lautet:

$$L_\lambda(\lambda, T) = L_{\lambda,S}(\lambda, T_r(\lambda)) \quad (2.16)$$

bzw. wenn man in obige Gleichung das PLANCKSche Gesetz aus Gleichung (2.14) einsetzt, so erhält man folgende Darstellung für die zur Schwarzen Temperatur gehörende Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T_r(\lambda))$:

$$L_{\lambda,S}(\lambda, T_r(\lambda)) = \frac{c_1}{\pi \cdot \lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_r(\lambda)}} - 1} \quad (2.17)$$

Hieraus liefert das KIRCHHOFFSche Gesetz Gleichung (2.9) in Verbindung mit der PLANCKSchen Formel folgende Beziehung zwischen Wahrer und Schwarzer Temperatur:

$$\frac{1}{T_r(\lambda)} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda}{c_2} \cdot \ln \alpha(\lambda, T) - \frac{\lambda}{c_2} \cdot \ln \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T_r(\lambda)}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda T}\right)} \right] \quad (2.18)$$

Das letzte Glied auf der rechten Seite verschwindet, falls die spektralen Strahldichten durch die WIENSche Näherung ausgedrückt werden dürfen⁸, (siehe dazu Abbildung (2.3)). Mit dieser Annahme und der Definition des spektralen Emissionskoeffizienten aus Gleichung (2.8) vereinfacht sich Gleichung (2.18) wesentlich und nimmt folgende Gestalt an, wenn noch nach der Wahren Temperatur T aufgelöst wird:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r(\lambda)} + \frac{\lambda}{c_2} \cdot \ln \varepsilon(\lambda, T) \quad (2.19)$$

Wegen $\varepsilon(\lambda, T) < 1$ ist die Schwarze Temperatur $T_r(\lambda)$ stets niedriger als die Wahre Temperatur des realen Strahlers.

Gleichung (2.19) gestattet nun die Bestimmung der Wahren Temperatur eines realen Strahlers mit Hilfe der Strahlungstemperatur und des spektralen Emissionsgrades und bildet somit die Grundlage von optischen Strahlungs-pyrometern. Einzige Einschränkung stellt die Tatsache dar, dass der spektrale Emissionsgrad eines realen Strahlers im Allgemeinen unbekannt ist.

⁸Die Bedingung hierfür lautet: $\lambda \cdot T < \lambda_m \cdot T$; das trifft bis auf eine Abweichung von 0.1% bei der häufig verwendeten Wellenlänge $\lambda = 650 \text{ nm}$ für Temperaturen bis 3200 K zu [6].

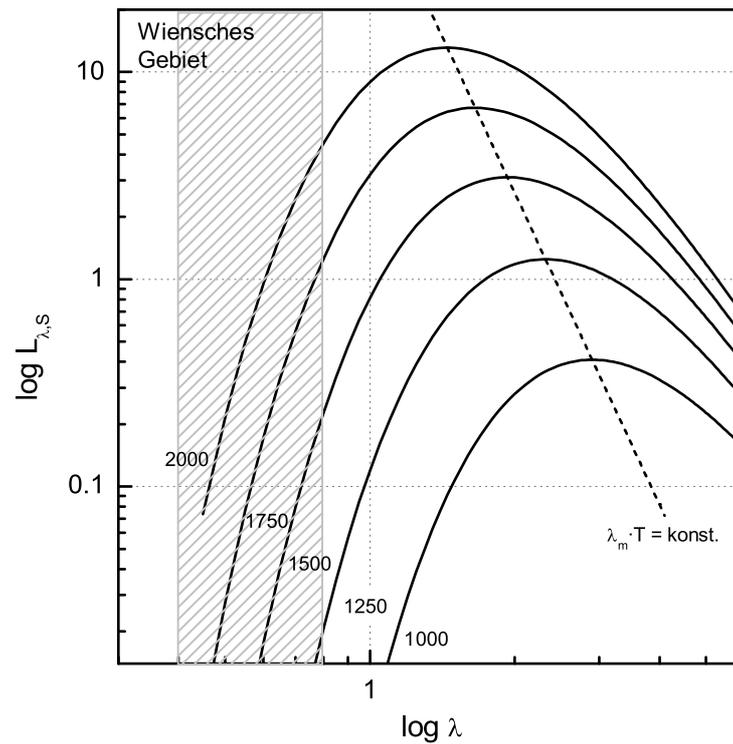


Abbildung 2.3: Isothermen des Schwarzen Strahlers berechnet nach dem PLANCKschen Strahlungsgesetz in doppelloarithmischer Darstellung. Temperaturen sind in K, strichlierte Linie: Wellenlängenmaximum der Strahldichteverteilung λ_m aus dem WIENSchen Verschiebungsgesetz, schraffierter Bereich: sichtbares Spektrum. Das Gebiet links von der WIENSchen Gerade ist der Bereich der Gültigkeit der WIENSchen Näherung $\lambda \cdot T < \lambda_m \cdot T$.

Um dennoch messtechnisch die Wahre Temperatur erfassen zu können, muss entweder der Emissionskoeffizient bekannt sein, gemessen werden oder über den funktionellen Verlauf eine Annahme getroffen werden [7]. Dazu gibt es zum Beispiel folgende Möglichkeiten:

- Es wird eine Annahme über den spektralen Emissionskoeffizienten und dessen Verlauf gemacht. Bei Pulsheizexperimenten mit großen Aufheizraten⁹ erreichen die Proben nach einigen 10 μs schon die flüssige Phase, in der wenige Daten über den Verlauf des Emissionskoeffizienten verfügbar sind. Um eine Annahme zu treffen, wird der Emissionskoeffizient in der flüssigen Phase oft als konstant bezogen auf den Wert am Schmelzübergang angenommen.
- Auch bei pyrometrischen Untersuchungen in der festen Phase und unter niedrigeren Aufheizraten werden oftmals Annahmen über den Emissionskoeffizienten

⁹Wie zum Beispiel im Labor in Graz.

gemacht, zum Beispiel dadurch, dass bekannte Werte von ähnlichen Materialien als Näherung verwendet werden können. Zur Charakterisierung von Werkstoffen unbekannter Zusammensetzung oder Eigenschaften ist diese Methode im Allgemeinen aber zu ungenau.

- Der Verlauf des Emissionsgrades wird durch eine zusätzliche Messung wie zum Beispiel durch ellipsometrische Messungen mittels eines Polarimeters bestimmt. In dieser Arbeit wird zum größten Teil diese Technik dazu verwendet, um Messungen durchzuführen, da ein solches Gerät am Institut für Experimentalphysik zur Verfügung steht (siehe dazu Abschnitt 3.1.6). Trotzdem sollte gesagt werden, dass durch die zusätzliche Emissionsgradmessung der experimentelle Aufwand erheblich größer wird, als eine Messung mit einem Pyrometer alleine ist.
- Es werden spezielle geometrische Anordnungen benutzt, wie zum Beispiel eine ULBRICH-Kugel, mit deren Hilfe der Emissionsgrad bestimmt werden kann. Hierzu wird der reale Strahler in den Mittelpunkt einer reflektierenden Kugel platziert, sodass er sich im Strahlungsgleichgewicht befindet [8]. Durch ein kleines Loch in der Kugel kann dann die Wahre Temperatur gemessen werden.
- Eine weitere Methode besteht darin, die zu untersuchenden Proben als kleine Schwarzkörper auszuführen. Hierfür gibt es mehrere geometrische Möglichkeiten, für einige davon sind die spektralen Emissionsgrade in [9] berechnet nachzulesen. Ein praktikabler Vertreter davon ist zum Beispiel eine zylindrische Probe, in die eine Bohrung angebracht wird, deren Tiefe ca. 10 Mal ihrem Durchmesser entspricht. Die Wärmestrahlung vom Boden dieser Bohrung kommend entspricht der eines Schwarzen Körpers mit $\varepsilon \sim 0.99$.

Graue Strahler

Graue Strahler stellen unter den realen Strahlern noch einmal eine besondere Untergruppe dar. Hierunter versteht man Strahler, deren spektraler Emissionsgrad über den gesamten Wellenlängenbereich zwar konstant, aber kleiner als Eins ist. Dies lässt sich in der Praxis aber nur für einen bestimmten Wellenlängenbereich hinreichend gut, zum Beispiel mit einem Kohlebogen, realisieren. In diesem Wellenlängenbereich eignen sich solche Grauen Strahler als Sekundär-Strahlungsnormale, da die Auswertung durch den konstanten Emissionsgrad erheblich erleichtert wird.

Alle anderen realen Strahler, wie zum Beispiel alle Metalle, zeigen jedoch eine starke Abhängigkeit des Emissionsgrades von der Wellenlänge und der Temperatur, weswegen sie als Selektive Strahler bezeichnet werden [4].

2.3 Pyrometrie

Geräte, die nun eine optische Temperaturbestimmung basierend auf der Wärmestrahlung eines Körpers zulassen, werden Pyrometer genannt. Wie schon in Abschnitt 2.2.3 besprochen, kann die Temperatur eines Körpers direkt mit Hilfe der PLANCKSchen Strahlungsformel berechnet werden. Für alle anderen Körper ist die Kenntnis des Emissionsgrades notwendig, um die Temperatur eindeutig zuordnen zu können.

Pyrometrische Messungen werden auch basierend auf der Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) dazu verwendet, um Temperaturen über dem höchsten Fixpunkt (Erstarrungspunkt von Kupfer) zu realisieren. Die ITS-90 [10] definiert die Temperatur T über dem Erstarrungspunkt von Silber laut folgender Gleichung:

$$\frac{L_{\lambda,S}(\lambda_0, T)}{L_{\lambda,S}(\lambda_0, T_X)} = \frac{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda_0 \cdot T_X}\right) - 1}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda_0 \cdot T}\right) - 1} \quad (2.20)$$

Hierbei bezeichnet T_X entweder¹⁰ den Erstarrungspunkt von Silber ($T_{Ag} = 1234.93$ K), den Erstarrungspunkt von Gold¹¹ ($T_{Au} = 1337.33$ K) oder den Erstarrungspunkt von Kupfer ($T_{Cu} = 1357.77$ K). T bedeutet die gesuchte Temperatur, und $L_{\lambda,S}(\lambda_0, T)$ bzw. $L_{\lambda,S}(\lambda_0, T_X)$ sind die Strahldichten eines Schwarzkörpers bei den beiden Temperaturen und bei der Wellenlänge λ_0 (im Vakuum).

Prinzipiell existieren zwei Hauptarten von Pyrometern, nämlich subjektive Pyrometer, bei denen das menschliche Auge zur Bewertung herangezogen wird (zum Beispiel Glühfadenpyrometer) und objektive Pyrometer, bei denen physikalische Empfänger (wie zum Beispiel Photodioden) diese Bewertung vornehmen.

2.3.1 Strahldichtepyrometer

Die Pyrometer, die in dieser Arbeit verwendet werden, sind sogenannte Strahldichtepyrometer, die als optische Detektoreinheit empfindliche Photodioden benutzen. Im Folgenden soll kurz gezeigt werden, welche Größen einen Einfluss auf das Messsignal des Pyrometers haben.

Das Pyrometer bildet einen Ausschnitt der drahtförmigen Probe mit Hilfe eines optischen Systems (Doppelachromate) auf einen Spalt ab und ist dabei so konzipiert, dass dies mit einer 1:1-Abbildung (d.h. Vergrößerung von 1) geschieht. Im Strahlengang befindet sich ein Interferenzfilter, der eine Wellenlängenselektion vornimmt. Um das Pyrometergehäuse von der Detektoreinheit¹² elektrisch zu entkoppeln, ist nach dem Spalt ein Lichtwellenleiter angebracht, der die Strahlung zum Detektor transportiert. Als Messsignal $S(T)$ des Pyrometers wird dann eine Spannung erhalten, die nicht

¹⁰Laut ITS-90 werden Werte für die Erstarrungspunkte von Silber, Gold und Kupfer als so gut bekannt erachtet, dass jeder dieser Punkte zur Kalibration eines Pyrometers verwendet werden kann, ohne die gemessene Temperatur dadurch merklich zu beeinflussen.

¹¹Der Erstarrungspunkt von Gold wird oft auch kurz *Goldpunkt* genannt.

¹²Die Detektoreinheit besteht aus einer Photodiode mit nachgeschalteter Verstärkereinheit.

nur eine Funktion der Strahldichte sondern auch anderer Faktoren darstellt, wie der folgende Abschnitt zeigen soll.

Das Pyrometersignal $S(T)$ eines Schwarzkörpers¹³ mit der Temperatur T ist gegeben durch:

$$S(T) = Ge \cdot \int_{\lambda=0}^{\infty} \tau_{ges}(\lambda) \cdot r(\lambda) \cdot L_{\lambda,S}(\lambda, T) \cdot d\lambda \quad (2.21)$$

Der Faktor Ge bezeichnet den Geometriefaktor, in den nach der stark vereinfachten Darstellung aus Gleichung (2.24) viele Faktoren eingehen, wie die speziell verwendete Messgeometrie (betrachtete Fläche der Probe, durch die Achromate erfassbarer Raumwinkel, Fläche des Spalts, etc.), sowie die elektrischen Verluste bei der Wandlung der optischen Strahlung in einen Photostrom der Diode und die Verluste der Verstärker. Wie aus der obigen Erklärung und der Gleichung 2.24 ersichtlich ist, hat Ge jedoch keine direkte Abhängigkeit von der Wellenlänge und kann somit aus dem Integral herausgezogen werden. Eine ausführlichere Herleitung des Geometriefaktors mit den in ihm enthaltenen Größen ist in [11] nachzulesen.

$\tau_{ges}(\lambda)$ ist der Transmissionsfaktor des gesamten Messaufbaus und setzt sich aus dem spektralen Transmissionsverhalten der Optik (Fenster der Probenkammer gemeinsam mit dem Lichtleiter) $\tau_F(\lambda)$ sowie des Linsensystems $\tau_L(\lambda)$ zusammen. Als wesentlichster wellenlängenselektiver Bauteil im Pyrometer ist der Interferenzfilter anzusehen, dessen spektrale Transmission durch $\tau_{IF}(\lambda)$ gegeben ist. Somit setzt sich das spektrale Transmissionsvermögen des Pyrometers zusammen aus dem Produkt der einzelnen Anteile und kann beschrieben werden durch:

$$\tau_{ges}(\lambda) = \tau_F(\lambda) \cdot \tau_L(\lambda) \cdot \tau_{IF}(\lambda) \quad (2.22)$$

Der Faktor $r(\lambda)$ ist die spektrale Detektorempfindlichkeit, die wesentlich vom Aufbau und den verwendeten aktiven Materialien des Detektors abhängig ist¹⁴.

Als letzter Faktor ist in Gleichung (2.24) die spektrale Strahldichte des Schwarzen Körpers $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ zu finden.

Das Integral über alle Wellenlängen¹⁵ muss deshalb berechnet werden, da reale Pyrometer nicht bei einer monochromatischen Wellenlänge operieren. Um die Auswertung von Gleichung (2.21) zu vereinfachen, wird oftmals die Annahme getroffen, dass die Transmissionskurve des Interferenzfilters unendlich schmal sei, d.h. $\tau_{IF}(\lambda)$ wird mit Hilfe der Deltafunktion $\delta(\lambda - \lambda_{IF})$ ausgedrückt. Hierbei bedeutet λ_F die mittlere Wellenlänge des Interferenzfilters, gegeben durch:

¹³Falls der betrachtete Körper kein Schwarzkörper ist, dann muss in Gleichung (2.21) auch noch der Emissionsgrad, wie in Abschnitt 2.2.4 besprochen, mitberücksichtigt werden.

¹⁴Der Detektor sollte bei der Planung des Pyrometers so bemessen werden, dass die Detektorempfindlichkeit über den Wellenlängenbereich, in dem der Interferenzfilter eine signifikant von Null verschiedene Transmission aufweist, entweder konstant ist, oder durch einen linearen Zusammenhang genähert werden kann.

¹⁵Die Integrationsgrenzen können auch auf einen Bereich eingeschränkt werden, in dem der Interferenzfilter einen signifikant von Null verschiedenen Transmissionsverlauf aufweist.

$$\lambda_{IF} = \frac{\int_{\lambda=0}^{\infty} \tau_{IF}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda} \tau_{IF}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (2.23)$$

Unter Verwendung der speziellen Eigenschaften der δ -Funktion ergibt das Integral aus Gleichung (2.21) nun

$$S_{\lambda_{IF}}(T) = Ge \cdot \tau_{ges}(\lambda_{IF}) \cdot r(\lambda_{IF}) \cdot A_{IF} \cdot L_{\lambda,S}(\lambda_{IF}, T) \quad (2.24)$$

wobei A_{IF} noch die Fläche unter der Transmissionskurve von τ_{IF} darstellt.

Führt man nun noch die Pyrometerkonstante K ein, die alle konstruktiven Merkmale des Pyrometers beinhaltet, so ergibt sich für das Pyrometersignal S die Pyrometergleichung:

$$S(T) = \frac{K}{e^{\frac{c_2}{\lambda_{IF} T}} - 1} \quad (2.25)$$

mit

$$K = Ge \cdot \tau_{ges}(\lambda_{IF}) \cdot r(\lambda_{IF}) \cdot A_{IF} \cdot \frac{c_1}{\pi \cdot \lambda_{IF}^5}. \quad (2.26)$$

Die Pyrometerkonstante K wird in der Praxis experimentell durch eine Kalibration des Pyrometers entweder an einem Schwarzkörper oder einem Sekundärnormal (wie zum Beispiel einer Wolframbandlampe) durchgeführt. Es sei auch hier gleich darauf hingewiesen, dass der Name *Pyrometerkonstante* ein wenig irreführend ist, da K nur in erster Näherung eine Konstante darstellt. Vielmehr ist K selbst als Folge der endlichen Bandbreite des Interferenzfilters eine Funktion der Temperatur $K = K(T)$.

Die vereinfachende Annahme, welche zur Herleitung von Gleichung (2.25) führte, war, dass die Transmissionskurve des Interferenzfilters unendlich schmal sei. Das ist in der Praxis aber nicht realisierbar und auch nicht praktikabel, da ein wirkliches *single-wavelength* Pyrometer sehr unempfindlich wäre. Diese Vereinfachung auf eine Wellenlänge bietet aber den Vorteil, dass Gleichung (2.25) für so ein *single-wavelength* Pyrometer streng gültig ist und somit Temperaturen auch außerhalb des Kalibrierbereichs der Messung zugänglich sind.

Laut ITS-90 werden die Temperaturen über dem Erstarrungspunkt von Silber laut Gleichung (2.20) mittels eines *single-wavelength* Linearpyrometers¹⁶ realisiert. Hierbei werden aber extrem hohe Anforderungen an die Dynamik des Detektors und die Verstärkerelektronik gestellt, da die Strahldichte sehr stark mit der Temperatur zunimmt¹⁷. Deswegen muss bei Kalibrationen bei sehr hohen Temperaturen oftmals auf Sekundärnormale zurückgegriffen werden.

¹⁶Bei einem Linearpyrometer ist das Ausgangssignal proportional zur spektralen Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$.

¹⁷Zum Beispiel ist die spektrale Strahldichte eines Schwarzen Strahlers bei der zweifachen Temperatur des Silbererstarrungspunktes ($2 \cdot T_{Ag} = 2469.86$ K) und einer Wellenlänge von $\lambda = 650$ nm um einen Faktor $7.8 \cdot 10^3$ größer als die Strahldichte bei T_{Ag} .

2.3.2 Die effektive Wellenlänge

Wie schon erwähnt, wurde bei der Herleitung der Pyrometergleichung angenommen, dass der Interferenzfilter unendlich schmal sei, d.h eine unendlich schmale Transmissionskurve aufweist. Damit ergab sich die Pyrometergleichung (2.25) mit der Pyrometerkonstante K . Wie schon angedeutet hat aber jeder Interferenzfilter eine endliche Bandbreite, weshalb das Maximum der Strahldichte nicht mit dem Transmissionsmaximum des Interferenzfilters übereinstimmt [11]. Um die Temperatur trotz der Unbestimmtheit der effektiv wirksamen Wellenlänge bestimmen zu können, wird das Konzept der mittleren effektiven Wellenlänge wie folgt eingeführt.

Analog zur Bestimmung einer unbekanntem Temperatur T aus der bekannten Temperatur des Fixpunkts T_0 nach ITS-90, wird nun Gleichung (2.20) so angewandt, dass nicht T direkt errechnet wird, sondern in den Strahlengang ein Graufilter¹⁸ τ_{GF} eingebracht wird, sodass die Signale am Pyrometer für beide Temperaturen gleich groß sind.

$$\begin{aligned} Ge \cdot \int_{\lambda=0}^{\infty} \tau_{GF} \cdot \tau_{ges}(\lambda) \cdot r(\lambda) \cdot L_{\lambda,S}(\lambda, T) \cdot d\lambda &= \\ &= Ge \cdot \int_{\lambda=0}^{\infty} \tau_{ges}(\lambda) \cdot r(\lambda) \cdot L_{\lambda,S}(\lambda, T_0) \cdot d\lambda \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die Gleichheit der Integrale in Gleichung (2.27) bedeutet, dass die Flächen unter den Kurven gleich gross sind. Die Wellenlänge, bei der sich die beiden Kurven schneiden¹⁹, oder in anderen Worten, die Wellenlänge, bei der die Integranden selbst gleich groß sind, wird mittlere effektive Wellenlänge λ_{T_0-T} zwischen den beiden Temperaturen T_0 und T genannt. Für diese Wellenlänge gilt nun:

$$\tau_{GF} = \frac{S(T_0)}{S(T)} = \frac{L_{\lambda,S}(\lambda_{T_0-T}, T_0)}{L_{\lambda,S}(\lambda_{T_0-T}, T)} = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda_{T_0-T} \cdot T}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda_{T_0-T} \cdot T_0}} - 1} \quad (2.28)$$

Das ist nun die Arbeitsgleichung der Temperaturbestimmung nach ITS-90 (vgl. Gleichung (2.20)) für ein Pyrometer mit endlicher spektraler Bandbreite.

Die effektive Wellenlänge²⁰ $\lambda_{eff,T}$ bei der Temperatur T ist definiert als:

$$\frac{1}{\lambda_{eff,T}} = \lim_{T_0 \rightarrow T} \frac{1}{\lambda_{T_0-T}} \quad (2.29)$$

Unter Verwendung der WIENSchen Näherung anstelle der PLANCKSchen Strahlungsformel ergeben sich folgende Zusammenhänge für die effektive bzw. mittlere effektive Wellenlänge [12]:

¹⁸Ein Filter zur Abschwächung, dessen Transmission (zumindest) über die Bandbreite des Interferenzfilters konstant ist.

¹⁹Es kann mathematisch gezeigt werden, dass sich die beiden Kurven genau an einem Punkt schneiden.

²⁰Vom Englischen: *limiting effective wavelength*

$$\frac{1}{\lambda_{eff,T}} = \frac{\int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda} \cdot S_{\lambda}(T) \cdot d\lambda}{\int_{\lambda=0}^{\infty} S_{\lambda}(T) \cdot d\lambda} \quad (2.30)$$

wobei $S_{\lambda}(T)$ analog zu Gleichung (2.24) bei der Wellenlänge λ zu verstehen ist, bzw. für λ_{T_0-T} :

$$\frac{1}{\lambda_{T_0-T}} = \frac{1}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} \cdot \int_{\frac{1}{T_0}}^{\frac{1}{T}} \frac{1}{\lambda_{eff,T}} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.31)$$

Um jedoch die numerische Auswertung von Gleichung (2.31) zu erleichtern, lässt sich zeigen, dass die inverse effektive Wellenlänge beinahe eine lineare Funktion bezüglich der inversen Temperatur darstellt, sodass gilt:

$$\frac{1}{\lambda_{T_0-T}} \cong \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{T_0}} - \frac{1}{\lambda_T} \right) \quad (2.32)$$

Obige Gleichung lässt den Ursprung des Namens mittlere effektive Wellenlänge (aus der mathematischen Analogie zur Mittelwertbildung) erkennen. Gleichung (2.30) kann relativ leicht numerisch als Funktion von T gelöst werden und aus Gleichung (2.32) ist dann eine direkte Berechnung von λ_{T_0-T} möglich, ohne das Integral in Gleichung (2.31) explizit lösen zu müssen.

Wenn bei der Berechnung von λ_{T_0-T} nur eine der beiden Temperaturen bekannt ist (was bei einer Messung nach Gleichung (2.20) immer der Fall ist, bekannt ist nur die Temperatur des Fixpunkts T_0), muss die mittlere effektive Wellenlänge zuerst einmal angenommen werden. Dazu kann entweder die mittlere Wellenlänge des Interferenzfilters λ_{IF} laut Gleichung (2.23) oder die Peak-Wellenlänge des Interferenzfilters herangezogen werden. Die unbekannte Temperatur T wird dann nach Gleichung (2.28) berechnet, um damit eine bessere Näherung für λ_{T_0-T} zu erhalten. Diese so iterativ berechnete mittlere Wellenlänge liefert dann wiederum einen genaueren Wert für die unbekannte Temperatur T . Es zeigt sich, dass eine Iteration vollständig ausreicht, um die unbekannte Temperatur auf mehrere signifikante Stellen genau zu berechnen [13].

Obwohl eine solche (punktweise) numerische Berechnung mit den verfügbaren Computern ohne größere Probleme möglich wäre, ist eine Näherung der tatsächlichen Messwellenlänge des Pyrometers durch die effektive Wellenlänge $\lambda_{eff,T}$, um daraus die Temperatur mit der Pyrometergleichung (2.25) zu berechnen, meistens ausreichend.

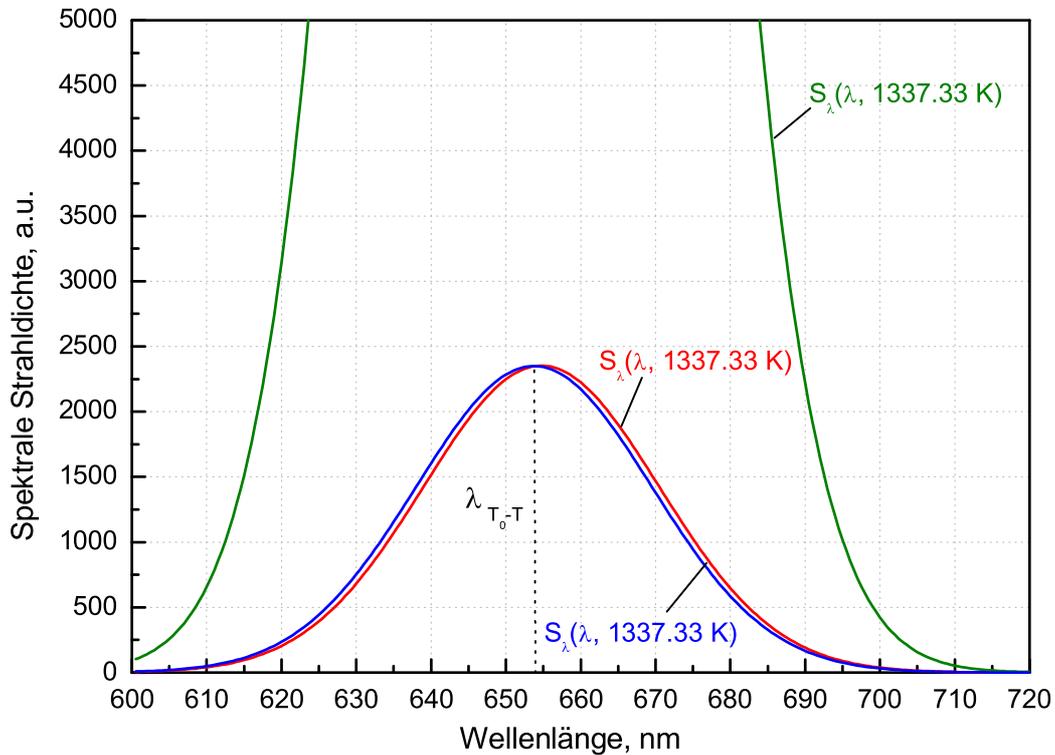


Abbildung 2.4: Zur Veranschaulichung der Definition der mittleren effektiven Wellenlänge wird das Pyrometersignal für 2 verschiedene Temperaturen über den Wellenlängenbereich der Transmission des Interferenzfilters aufintegriert. Die Flächen unter den beiden Kurven wurden rechnerisch durch Einführung eines Graufilters angeglichen, somit ergibt sich ein Schnittpunkt zwischen den beiden Verläufen, der mit der mittleren effektiven Wellenlänge gleichzusetzen ist. $S_\lambda(\lambda, 1337.33 K)$: Signal bei $T_0 = 1337.33 K$ (Goldpunkt), $S_\lambda(\lambda, 1587.33 K)$: Signal bei $T = 1587.33 K$, $RS_\lambda(\lambda, 1587.33 K)$: Signal nach Einführung des Graufilters R mit einer Transmission von 7.49%. Der Schnittpunkt bei 653.87 nm entspricht $\lambda_{T_{Au}-1587.33 K}$. Die Berechnungen wurden für das in Graz verwendete 650 nm Pyrometer durchgeführt.

2.3.3 Metalloptik und MAXWELLSche Theorie

Bei nichtabsorbierenden Stoffen hat das Brechungsgesetz die einfache Form

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\chi} = n \quad (2.33)$$

wobei φ den Einfallswinkel, χ den Brechungswinkel und n den (reellen) Brechungsindex darstellt. Nach der MAXWELL-Beziehung ist n durch $n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$ bestimmt. ε ist die Dielektrizitätskonstante und ε_0 die Feldkonstante²¹.

Für leitende Körper (wie Metalle) ändert sich die erste MAXWELLSche Gleichung derart, dass zu dem Verschiebungsstrom $\varepsilon\dot{\mathbf{E}}$ der Leitungsstrom $\sigma\mathbf{E}$ additiv hinzukommt. Somit lautet die erste MAXWELLSche Gleichung nun:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} + \sigma\mathbf{E} \quad (2.34)$$

Hierbei ist \mathbf{H} der magnetische Feldvektor und σ die elektrische Leitfähigkeit.

Falls \mathbf{E} der elektrische Vektor einer Lichtwelle ist, so ist er periodisch und kann mit der Kreisfrequenz ω durch $\mathbf{E}_0\mathbf{e}^{i\omega t}$ ausgedrückt werden, wobei \mathbf{E}_0 von t unabhängig ist. Somit folgt weiters

$$\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} = i\omega\mathbf{E} \quad \mathbf{E} = -\frac{\mathbf{i}}{\omega}\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.35)$$

Setzt man nun die Ergebnisse aus Gleichung (2.35) in die obige Gleichung (2.34) ein, so nimmt diese folgende Gestalt an:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \left[\varepsilon\varepsilon_0 - \frac{\sigma}{\omega}\mathbf{i} \right] \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.36)$$

Formal lassen sich mit dem Ergebnis aus Gleichung (2.36) die Rechnungen wie bei Nichtleitern ausführen, falls ε durch die komplexe Dielektrizitätskonstante $\underline{\varepsilon} = \varepsilon - \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}i$ ersetzt wird. Auch die Brechzahl n wird dadurch natürlich komplex mit

$$\underline{n} = \sqrt{\frac{\underline{\varepsilon}}{\varepsilon_0}} = n - ik \quad (2.37)$$

Die so definierten optischen Konstanten Brechzahl n und Absorptionskoeffizient²² k genügen den Beziehungen $n^2 - k^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ und $2nk = \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}$.

2.3.4 Die HAGEN-RUBENS-Beziehung

Für ideale Leiter ($\sigma \rightarrow \infty$) wird $\frac{n^2 - k^2}{2nk} = \frac{\varepsilon\omega}{\sigma} \rightarrow 0$ und somit $n = k$. Diese Gleichung gilt in guter Näherung auch für normale Leiter, falls die Frequenz ω so niedrig ist, dass

²¹Beide Konstanten werden durch dieselbe Variable wie der schon genannte Emissionsgrad mit ε bezeichnet. Dadurch kann es naturgemäß leicht zu Verwechslungen kommen. Es wird die Nomenklatur für die Herleitung in diesem Abschnitt trotzdem, wie in der Literatur üblich, beibehalten, es soll aber darauf hingewiesen werden, dass im weiteren Verlauf der Arbeit ε den Emissionsgrad darstellt.

²² k wird in der Literatur auch oftmals Extinktionskoeffizient genannt.

σ der Gleichstromleitfähigkeit nahe kommt. Unter dieser nur für das infrarote Gebiet des Spektrums gültigen Voraussetzung ergeben sich die sogenannten DRUDESchen Gleichungen:

$$n = k = \sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}} \quad (2.38)$$

Infolge der Größe von $\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}$ entarten die für Metalle eigentlich winkelabhängigen Größen n und k so stark, dass zur Überprüfung von Gleichung (2.38) nur mehr der Reflexionsgrad der Metalle berechnet und mit dem Experiment verglichen werden kann. Mit der Beziehung für den Reflexionsgrad $\varrho = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ und Gleichung (2.38) wird ϱ nun in eine Reihe entwickelt, und es ergibt sich für $n \gg 1$:

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{(n-1)^2 + n^2}{(n+1)^2 + n^2} = \frac{n^2 - 2n + 1 + n^2}{n^2 + 2n + 1 + n^2} \approx \frac{n^2 - n}{n^2 + n} = \frac{1 - \frac{1}{n}}{1 + \frac{1}{n}} \approx \\ &\approx 1 - \frac{2}{n} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Versuche, den Reflexionsgrad ϱ mittels Gleichung (2.39) zu berechnen, scheitern dennoch zumeist, da für ϱ sehr hohe Werte²³ erhalten werden, die in Reflexion kaum von 100% unterscheidbar sind. Deshalb muss versucht werden, zu kürzeren Wellenlängen, d.h. zum Infrarot, überzugehen, da dort der Ausdruck $\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}$ kleiner wird und somit $\frac{2}{\sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}}}$ in Gleichung (2.39) gegen 1 mehr ins Gewicht fällt.

Derartige Untersuchungen für den Absorptionskoeffizienten α , der nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz aus Gleichung 2.10 mit dem Emissionskoeffizienten gleichzusetzen ist ($\alpha = 1 - \varrho = \frac{2}{\sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}}}$), haben HAGEN und RUBENS im Jahr 1903 veröffentlicht [3] und eine überraschend gute Übereinstimmung im Wellenlängenbereich von $\lambda = 25 \mu m$ herab bis zu $\lambda = 10 \mu m$ festgestellt.

Der von HAGEN und RUBENS experimentell gefundene Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ bzw. dem elektrischen Widerstand ρ über $\rho = \frac{1}{\sigma}$ und dem Emissionskoeffizienten ε wird HAGEN-RUBENS-Beziehung genannt und lautet:

$$\varepsilon = 1 - \varrho = \frac{2}{\sqrt{\frac{\sigma}{2\varepsilon_0\omega}}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\omega}{\sigma}} \quad (2.40)$$

Die Annahmen, welche zur Herleitung von Gleichung (2.40) führten, limitieren die Anwendbarkeit auf lange Wellenlängen (IR-Bereich bis herab zu minimal $10 \mu m$ [14], da sonst die Annahme der statischen Leitfähigkeit σ nicht mehr gültig ist) und/oder hohe Temperaturen.

Die experimentellen Ergebnisse von HAGEN und RUBENS zeigen, dass in der MAXWELLSchen Theorie der Ansatz für die Stromdichte $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ mit $\sigma = \text{konst.}$ bis zu

²³Für Kupfer zum Beispiel ist $\varrho = 99.85\%$.

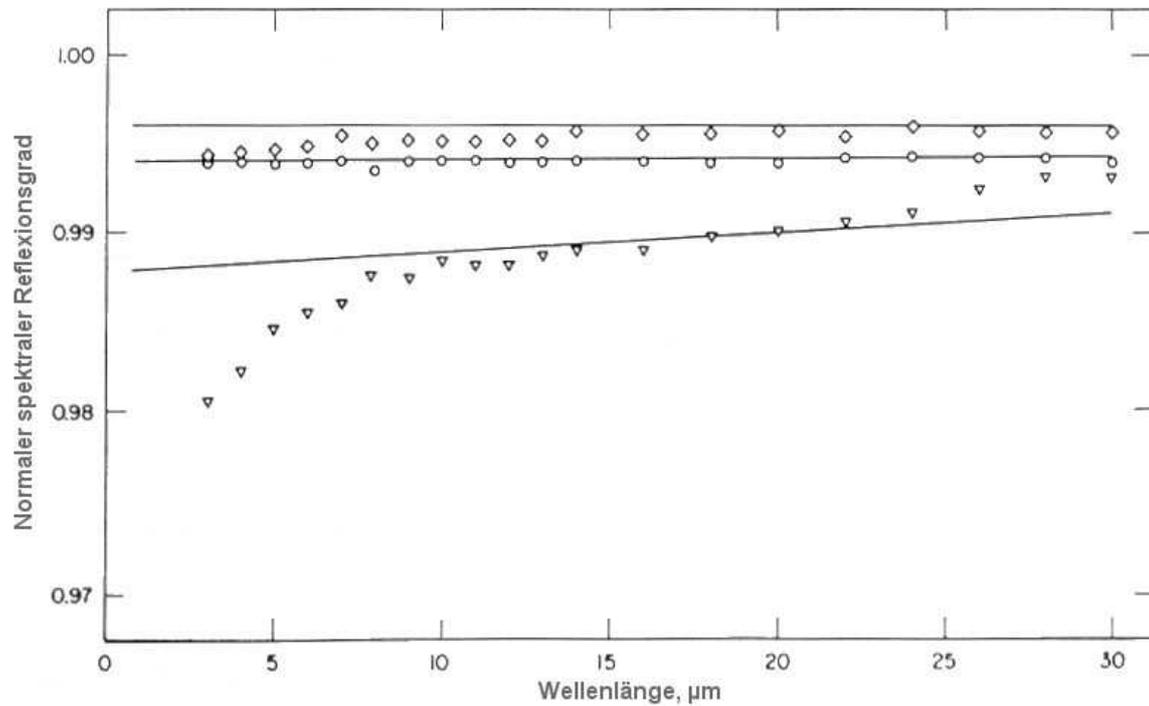


Abbildung 2.5: Normaler spektraler Reflexionsgrad von Silber, Gold und Aluminium als Funktion der Wellenlänge, verglichen mit Werten berechnet aus der HAGEN-RUBENS-Beziehung. Abbildung aus [7]. \diamond : Silber, \circ : Gold, ∇ : Aluminium, durchgezogene Linien: nach HAGEN- RUBENS berechnete Werte.

Wechselströmen von 10^{13} Hz noch gilt. Das ist aber das OHMSche Gesetz in der Formulierung der Feldtheorie. Bis zu diesen Frequenzen kann die Leitfähigkeit σ als frequenzunabhängig betrachtet werden.

2.4 Polarisation

2.4.1 Das Konzept der Polarisation

Polarisation ist eine Eigenschaft, die allen Arten von Vektorwellen gemeinsam ist²⁴. Bei allen Arten von Vektorwellen bezieht sich die Polarisation auf das Zeitverhalten einer der Feldvektoren dieser Wellen, bezogen auf einen Fixpunkt im Raum [15].

Lichtwellen sind von elektromagnetischer Natur, und man braucht vier Feldvektoren für eine vollständige Beschreibung: den elektrischen Feldvektor \mathbf{E} , die dielektrische Verschiebungsdichte \mathbf{D} , den magnetischen Feldvektor \mathbf{H} und die magnetische Induktion \mathbf{B} . Von diesen vier Vektoren wird das elektrische Feld \mathbf{E} ausgewählt, um den Polarisationszustand von Licht zu definieren. Diese Wahl wird deswegen so getroffen, da die bei einer Wechselwirkung mit Materie auf die Elektronen ausgeübte Kraft des elektrischen Feldes der Welle viel größer ist als jene Kraft, die das magnetische Feld der Welle auf die Elektronen ausübt²⁵.

2.4.2 Elliptische Polarisation einer monochromatischen Welle

Für eine monochromatische Welle ist die zeitliche Veränderung des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} exakt sinusförmig, d.h. zeitharmonisch. Solch eine idealisierte monochromatische Welle besitzt auch eine unendliche Zeitausdehnung.

Bezogen auf einen Bezugspunkt im Raum kann jede beliebige Schwingung des Feldvektors \mathbf{E} aufgespalten werden in drei lineare, unabhängige, harmonische Schwingungen E_x , E_y und E_z entlang drei zueinander orthogonalen Richtungen x , y und z , somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_x \mathbf{e}_x + \mathbf{E}_y \mathbf{e}_y + \mathbf{E}_z \mathbf{e}_z \\ E_i &= E_{0,i} \cdot \cos(\omega t + \delta_i) \quad i = x, y, z \end{aligned} \quad (2.41)$$

wobei \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z die Einheitsvektoren entlang der Koordinatenachsen bezeichnen; $E_{0,i}$ und δ_i sind die Anfangsamplitude und Phase der linearen Schwingungen entlang der i -ten Koordinatenachse und ω bezeichnet die Kreisfrequenz.

Es kann gezeigt werden, dass die Spitze des so zusammengesetzten elektrischen Vektors \mathbf{E} mit dem Bezugspunkt als Ursprung eine Ellipse im Raum beschreibt. Man nennt so eine elektromagnetische Welle, deren elektrischer Vektor bezogen auf den Ursprungspunkt des Vektors dieselbe periodisch wiederkehrende Ellipsenbahn beschreibt, elliptisch polarisiert in diesem Punkt.

Elliptische Polarisation ist der allgemeinste Fall der Polarisation eines strikt monochromatischen optischen Feldes. Es wird später in diesem Kapitel noch gezeigt werden, wie sich einfachere Polarisationszustände daraus ableiten lassen.

²⁴Elektromagnetische Wellen besitzen diese Eigenschaft genauso wie elastische Wellen oder Spinwellen in Festkörpern.

²⁵Die gesamte, von einer elektromagnetischen Welle auf ein Teilchen der Ladung q und der Geschwindigkeit v ausgeübte Kraft besteht aus zwei Anteilen: der elektrischen Kraft $q\mathbf{E}$ und der LORENTZ-Kraft $qv \times \mathbf{B}$. Das Größenordnungsverhältnis der LORENTZ-Kraft zur elektrischen Kraftwirkung kann nicht $\frac{vB}{E}$ oder $\frac{v}{c}$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, übersteigen. Da für alle relevanten Fälle $\frac{v}{c} \ll 1$ ist, kann die LORENTZ-Kraft vernachlässigt werden.

Zur vollständigen Beschreibung des elliptischen Polarisationszustandes benötigt man die Kenntnis von sechs Parametern. Zwei davon sind notwendig, um die Lage der Ellipsenebene im Raum mittels eines Normalenvektors \mathbf{n} der Ebene festzulegen²⁶. Die verbleibenden vier Parameter beschreiben die Polarisationsellipse in ihrer Ebene. Im wichtigen Spezialfall einer Transversalwelle steht die Schwingungsebene des elektrischen Vektors normal zur Ausbreitungsrichtung und \mathbf{n} ist somit parallel zum Wellenvektor \mathbf{k} . In diesem Fall sind nur vier Parameter (nämlich die folgenden) zur vollständigen Beschreibung der Polarisationsellipse notwendig (siehe Abbildung 2.6).

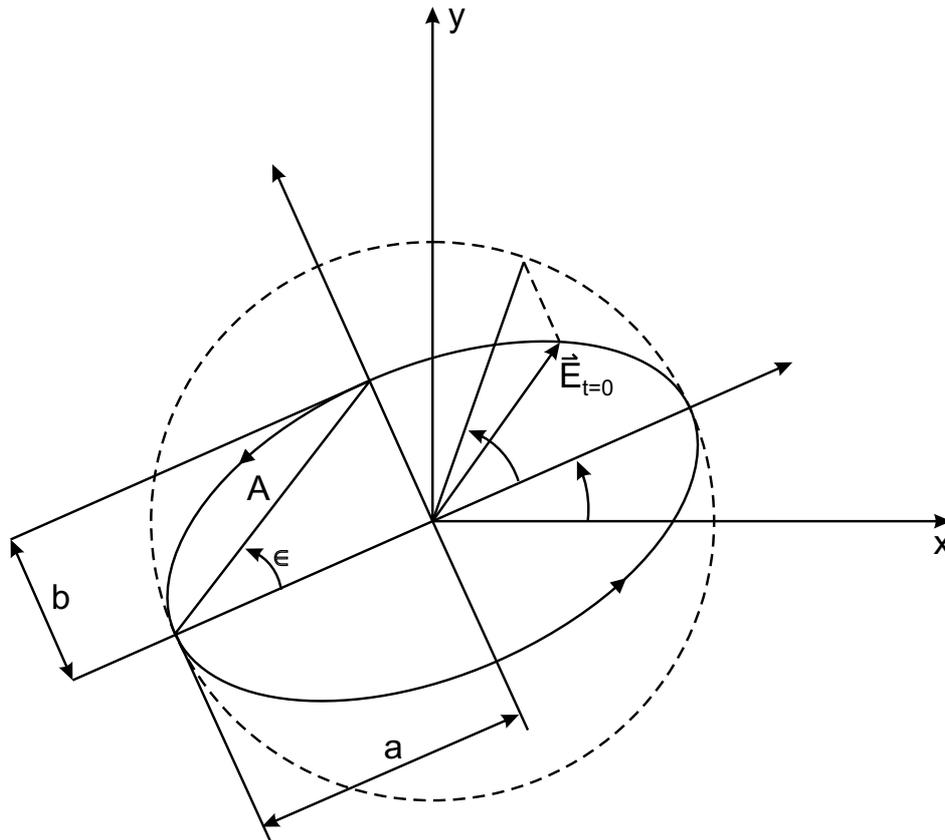


Abbildung 2.6: Die Polarisationsellipse und die vier zur vollständigen Beschreibung notwendigen Parameter Azimuth θ , der Elliptizitätswinkel ϵ , die Amplitude (Größe) A und die totale Phase δ , adaptiert von [15]. a und b bezeichnen die große bzw. kleine Halbachse der Ellipse. Die Ebene der Ellipse fällt mit der Papierebene zusammen, \mathbf{n} zeigt aus der Seite heraus. Die beiden Achsen x und y bilden zusammen mit \mathbf{n} eine orthogonale Basis. Der Kreis stellt den Grenzfall zirkularer Polarisation dar.

1. Der Azimuth θ beschreibt die Orientierung der Ellipse in ihrer Ebene und ist definiert als der Winkel zwischen der großen Hauptachse der Ellipse und der

²⁶Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, diesen Normalenvektor zu bilden, \mathbf{n} bzw. $-\mathbf{n}$. Die Richtung von \mathbf{n} wird so gewählt, dass sie mit der Richtung des mittleren Energieflusses (Zeitmittelwert des POYNTINGSchen Vektors) zusammenfällt.

positiven Koordinatenachse in x -Richtung. Der Wertebereich von θ ist beschränkt auf:

$$-\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad (2.42)$$

2. Die Elliptizität e beschreibt die Form der Ellipse. Sie ist definiert als das Verhältnis der Längen der kleinen und der großen Halbachse, d.h:

$$e = \pm \frac{b}{a} \quad (2.43)$$

Wie schon in obiger Definitionsgleichung dargestellt, ist es üblich, den Umlaufsinn der Ellipse in die Elliptizität miteinzuschließen. Man spricht hierbei von rechts polarisiertem Licht, wenn die Ellipse bei Betrachtung in Gegenrichtung von \mathbf{n} (das bedeutet für eine sich bewegende Lichtwelle *in den Strahl* schauen, bzw. bei Abbildung 2.6 in die Seite blicken) im Uhrzeigersinn durchlaufen wird. Die Welle ist links polarisiert, wenn bei Beobachtung entgegen von \mathbf{n} die Ellipse gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen wird.²⁷ Der Wertebereich von e umfasst:

$$-1 \leq e \leq 1 \quad (2.44)$$

Basierend auf e kann der Elliptizitätswinkel ϵ folgendermaßen definiert werden:

$$e = \tan \epsilon \quad (2.45)$$

wobei mit Gleichung (2.44) der Wertebereich von ϵ nur mehr

$$-\frac{\pi}{4} \leq \epsilon \leq \frac{\pi}{4} \quad (2.46)$$

umfasst.

3. Die Amplitude A der Polarisationsellipse ist ein Maß für ihre Größe und wird definiert durch die Längen der großen und kleinen Halbachse durch²⁸:

$$A = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (2.47)$$

Die Amplitude A ist ein Maß für die Stärke der elliptischen Schwingung, und ihr Quadrat ist proportional zur Energiedichte der Welle am Bezugspunkt.

4. Die vierte Größe, die zur vollständigen Beschreibung der Ellipse notwendig ist, stellt der absolute Phasenwinkel δ zum Zeitpunkt $t = 0$ (siehe dazu Abbildung 2.6) dar.

²⁷Leider ist die Nomenklatur bezüglich der Drehrichtung in der Literatur nicht eindeutig; die hier verwendete Variante überwiegt jedoch.

²⁸Aus der Amplitude und dem Elliptizitätswinkel können die Halbachsen auch dargestellt werden als $a = A \cdot \cos \epsilon$ bzw. $b = A \cdot \sin \epsilon$, d.h. nicht alle Parameter sind voneinander unabhängig.

2.4.3 Lineare und zirkulare Polarisation

Die linearen und zirkularen Polarisationszustände sind Spezialfälle der allgemeineren elliptischen Polarisation, und zwar dann, wenn die Elliptizität e entweder die Grenzwerte ± 1 oder null annimmt. Lineare Polarisation tritt dann ein, wenn die Länge der kleinen Halbachse der Ellipse verschwindet, d.h. $e = 0$. Zirkulare Polarisation tritt dann auf, wenn die Länge der kleinen Halbachse gleich der Länge der großen Halbachse ist, d.h. $e = \pm 1$. Hierbei gehört der Fall mit positivem Vorzeichen zu rechts zirkular polarisiertem Licht, der negative Fall zu links zirkular polarisiertem Licht.

Besonders betont werden sollte noch, dass die beiden zirkularen Zustände einen unbestimmten Azimuth θ aufweisen und die linearen Zustände keinen Umlaufsinn besitzen.

Die Besonderheit linearer Polarisation besteht nun darin, dass jeder beliebige Polarisationszustand einer Welle als Superposition zweier linear polarisierter Wellen aufgefasst werden kann. Für den wichtigsten Fall einer ebenen Transversalwelle findet man:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= [\mathbf{E}_{0,1} \cdot \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \delta_1)] \cdot \mathbf{u}_1 + [\mathbf{E}_{0,2} \cdot \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \delta_2)] \cdot \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_1 &= \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{u}_2 = \mathbf{1}, \quad \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 = \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{k} = \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{k} = \mathbf{0} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Hierbei sind \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 zwei orthogonale Einheitsvektoren in der Wellenfront, die eine Zerlegung des elektrischen Vektors in seine Amplitudenkomponenten $E_{0,1}$ und $E_{0,2}$ bzw. seine ursprünglichen Phasen δ_1 und δ_2 gestatten. \mathbf{k} ist der konstante Wellenvektor und \mathbf{r} ist der Vektor der Position.

2.4.4 Polarisation von quasi-monochromatischen Wellen

In der Natur wird Licht aber immer in Wellenzügen emittiert und ist somit sowohl zeitlich als auch lateral beschränkt²⁹. Deshalb erfüllen reale Lichtquellen niemals die Bedingung einer monochromatischen Lichtquelle. Reale Lichtquellen sind polychromatisch, d.h. dass sie elektromagnetische Wellen emittieren, deren FOURIER-Spektrum aus einer Vielzahl von Frequenzen besteht.

Eine Welle wird nun quasi-monochromatisch genannt, wenn ihre Frequenzbandbreite $\Delta\omega$ sehr schmal im Vergleich zur Zentrumswellenlänge ω_0 ist. Für einen Bezugspunkt im Raum kann die Schwingung des elektrischen Vektors \mathbf{E} solch einer quasi-monochromatischen Welle wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_x \mathbf{e}_x + \mathbf{E}_y \mathbf{e}_y + \mathbf{E}_z \mathbf{e}_z \\ E_i &= E_{0,i}(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \delta_i(t)) \quad i = x, y, z \end{aligned} \quad (2.49)$$

Hier sind nun, im Gegensatz zu Gleichung (2.41), die Amplituden und Phasen zeitabhängige Funktionen, die im Allgemeinen aber unabhängig für die drei kartesischen Komponenten sind. Die Änderung der Amplituden und Phasen mit der Zeit ist durch die Quelle der quasi-monochromatischen Strahlung bestimmt.

²⁹Im Vergleich zu einer perfekt monochromatischen Welle, die unendlich ausgedehnt ist und von Natur aus komplett polarisiert ist. Siehe auch Abschnitt 2.4.2.

Aus Gleichung (2.49) ist ersichtlich, dass sich der Polarisationszustand einer quasi-monochromatischen Welle mit der Zeit bezogen auf den Beobachtungspunkt verändert. Der Endpunkt von \mathbf{E} beschreibt nun eine komplexe Bahn im Raum. Während eines Zeitintervalls, das kurz ist im Vergleich zu $\frac{4\pi}{\Delta\omega}$, bleiben die Amplituden und Phasen jedoch in guter Näherung konstant, und der elektrische Vektor \mathbf{E} beschreibt eine Ellipse. Das bedeutet, dass die Kurzzeitpolarisation elliptisch ist. Über einen längeren Zeitraum kann sich die Ellipse jedoch in allen ihren Parametern wie Größe, Form, etc. verändern.

Im Sonderfall von Transversalwellen bleibt die Ellipsebene jedoch normal zur Ausbreitungsrichtung. Wenn die z -Achse des Koordinatensystems parallel zum Wellenvektor \mathbf{k} gewählt wird, bleibt $E_z = 0$ für alle Zeiten und nur zwei Feldkomponenten (E_x und E_y) müssen in Gleichung (2.49) berücksichtigt werden. Trotzdem können sich der Umlaufsinn, die Größe, die Form und die Orientation der Ellipse über einen langen Zeitraum hinweg ändern.

Abhängig von der Korrelation der zeitabhängigen Änderungen von E_x und E_y kann die Welle keine Art von Kurzzeitpolarisation zeigen. In diesem Fall wird die Welle als unpolarisiert (oder als vollkommen zufällig polarisiert) beschrieben. Gibt es Anzeichen für Kurzzeitpolarisation, so spricht man von teilweiser Polarisation. Bleibt sowohl das Verhältnis von $\frac{E_{0,x}(t)}{E_{0,y}(t)}$ konstant, obwohl sich beide Anteile zeitlich verändern, als auch $\delta_y(t) - \delta_x(t)$ konstant, so ist die Welle total polarisiert.

2.4.5 Der STOKES-Formalismus

Bis jetzt ist der Polarisationszustand einer elektromagnetischen Welle beschrieben worden durch jene Bahn, die die Spitze des elektrischen Vektors relativ zu einem Bezugspunkt beschreibt. Eine andere Art, die Polarisation einer quasi-monochromatischen ebenen elektromagnetischen Transversalwelle zu beschreiben, ist gegeben durch vier reelle Größen S_0, S_1, S_2, S_3 , die STOKES-Parameter genannt werden, die alle die Dimension einer Intensität haben. Bezogen auf die kartesischen Komponenten des transversalen elektrischen Feldes, sind die vier STOKES-Parameter definiert durch:

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_{0,x}^2(t) \rangle + \langle E_{0,y}^2(t) \rangle \\ S_1 &= \langle E_{0,x}^2(t) \rangle - \langle E_{0,y}^2(t) \rangle \\ S_2 &= 2\langle E_{0,x}(t) \cdot E_{0,y}(t) \cdot \cos[\delta_y(t) - \delta_x(t)] \rangle \\ S_3 &= 2\langle E_{0,x}(t) \cdot E_{0,y}(t) \cdot \sin[\delta_y(t) - \delta_x(t)] \rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

wobei $\langle a \rangle$ den Zeitmittelwert der Größe a über ein Intervall Δt bedeutet, das lange genug sein muss, um den Zeitmittelwert unabhängig von Δt selbst zu machen. Das Koordinatensystem wird wiederum so gewählt, dass die positive z -Achse mit der Ausbreitungsrichtung der Welle zusammenfällt und somit $E_z = 0$ für alle Zeiten gelten muss, da die Welle transversal ist.

Mit dieser Wahl des Koordinatensystems ist aus Gleichung (2.50) mit der Definition des Zeitmittels des POYNTINGSchen Vektors³⁰ leicht ersichtlich, dass S_0 gleich der

³⁰Die Größe des zeitgemittelten POYNTINGSchen-Vektors einer transversalen elektromagnetischen Welle ist proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes. Siehe dazu auch [16].

Gesamtintensität der Lichtwelle I_0 ist und somit immer positiv sein muss. Auf ähnliche Weise können auch die anderen drei STOKES-Parameter aus den Amplituden des Feldes dargestellt werden. Auf die komplette Herleitung soll an dieser Stelle verzichtet werden, sie kann aber in [15] gefunden werden.

Vollführt man die oben begonnene Verknüpfung der STOKES-Parameter mit Intensitäten und bezeichnet mit I_0 die Gesamtintensität der Wellen, mit I_x, I_y bzw. $I_{+\frac{\pi}{4}}, I_{-\frac{\pi}{4}}$ die Intensitäten der rein linear polarisierten Anteile in Richtung x, y bzw. $+\frac{\pi}{4}, -\frac{\pi}{4}$ und mit I_{rzp} bzw. I_{lzp} die Intensitäten der rechts bzw. links zirkular polarisierten Anteile, so nehmen die STOKES-Parameter folgende Form an:

$$\begin{aligned} S_0 &= I_0 \\ S_1 &= I_x - I_y \\ S_2 &= I_{+\frac{\pi}{4}} - I_{-\frac{\pi}{4}} \\ S_3 &= I_{rzp} - I_{lzp} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Das ist nun die Darstellung der STOKES-Parameter, vollständig ausgedrückt durch vier Intensitäten der Welle.

Der STOKES-Vektor

Die STOKES-Parameter einer quasi-monochromatischen Lichtwelle aus Gleichung (2.51) können in einen 4×1 Spaltenvektor zusammengefasst werden³¹. Somit ergibt sich:

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

wobei \mathbf{S} als der STOKES-Vektor der Welle bezeichnet wird. \mathbf{S} beschreibt den Polarisationszustand der Welle vollständig.

Der große Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass nun ein kompakter Matrizenformalismus verwendet werden kann, um Wechselwirkungen zwischen Lichtwellen und Materie oder optischen Systemen zu berechnen³².

Bei total unpolarisiertem Licht gibt es keine Bevorzugung irgendwelcher Polarisationsrichtungen, sodass $S_1 = S_2 = S_3 = 0$ gilt und der STOKES-Vektor folgende einfache Form annimmt:

$$\mathbf{S}_{\text{un}} = \begin{bmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

wobei S_0 die gesamte Intensität der Welle repräsentiert.

Das andere Extrem stellt eine total polarisierte Welle dar, die eine Präferenz zu einer speziellen Polarisation hat, die entweder linear, zirkular oder elliptisch sein kann.

³¹Manchmal wird der Spaltenvektor auch als Zeilenvektor geschrieben, um Platz zu sparen.

³²Siehe dazu auch den Abschnitt 3.1.6.

In diesem Fall lässt sich der STOKES-Vektor der total polarisierten Welle \mathbf{S}_{tot} durch die Parameter der Polarisationsellipse wie folgt ausdrücken:

$$\mathbf{S}_{\text{tot}} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_0 \cdot \cos 2\theta \cdot \cos 2\epsilon \\ S_0 \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\epsilon \\ S_0 \cdot \sin 2\epsilon \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

wobei $S_0 = \langle A^2(t) \rangle$ die totale Intensität der Welle beschreibt.

Mit Gleichung (2.54) kann leicht gezeigt werden, dass die STOKES-Parameter einer total polarisierten Welle folgende Bedingung erfüllen:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.55)$$

wohingegen obige Gleichung für unpolarisiertes oder teilweise polarisiertes Licht zur folgenden Ungleichung wird:

$$S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.56)$$

Mit Gleichungen (2.53), (2.54), (2.55) und (2.56) kann gezeigt werden, dass der Fall partieller Polarisation behandelt werden kann, indem die Welle in zwei Teilwellen aufgespalten wird, von denen eine total polarisiert und die andere unpolarisiert ist, d.h.:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_{\text{un}} + \mathbf{S}_{\text{tot}} \quad (2.57)$$

Daraus ergibt sich eine wichtige Größe in der Beschreibung von teilweise polarisiertem Licht, die Definition des Polarisationsgrades P . Der Polarisationsgrad ist definiert als das Verhältnis der Intensitäten der total polarisierten Komponenten, zur Gesamtintensität der Welle. Für P gilt:

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (2.58)$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass der Polarisationsgrad im Bereich von Null für unpolarisiertes Licht bis zu Eins für total polarisiertes Licht variieren kann. Alle Werte zwischen Null und Eins gehören zu teilweise polarisierten Zuständen des Lichts.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Übersicht

Der experimentelle Aufbau an der TU-Graz besteht aus mehreren Teilen, die nachfolgend etwas näher erklärt werden sollen. Prinzipiell unterteilt sich das Experiment in folgende Komponenten:

- OHMScher Pulsheizkreis
- Photopolarimeter (μs -DOAP)
- Kalibriervorrichtungen: Schwarzkörperstrahler und Wolframbandlampen
- Differentielle Thermoanalyse (DSC)

Von den genannten Teilen befinden sich die ersten drei Teile in einem gemeinsamen Labor, die DSC wird getrennt vom Pulsheiz-Experiment betrieben und ist nicht zentrales Thema dieser Arbeit¹. Eine Übersicht über den zentralen Aufbau des Experiments ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, sind die zentralen Teile des OHMSchen Pulsheizkreises und das Photopolarimeter ineinander verschachtelt aufgebaut. Das hat nicht nur den Sinn, Platz zu sparen, sondern wäre auch technisch nicht anders lösbar, da die Probenkammer mit der zu untersuchenden Probe essentieller Bestandteil beider Experimente ist. Beide Experimente befinden sich auf einem Versuchstisch aus Beton (ca. $300 \times 120 \times 15$ cm) inmitten eines Laborraumes, um alle Teile so gut wie möglich zugänglich zu machen.

¹Die DSC wird nur zur vollständigen Beschreibung der experimentellen Möglichkeiten aufgeführt.

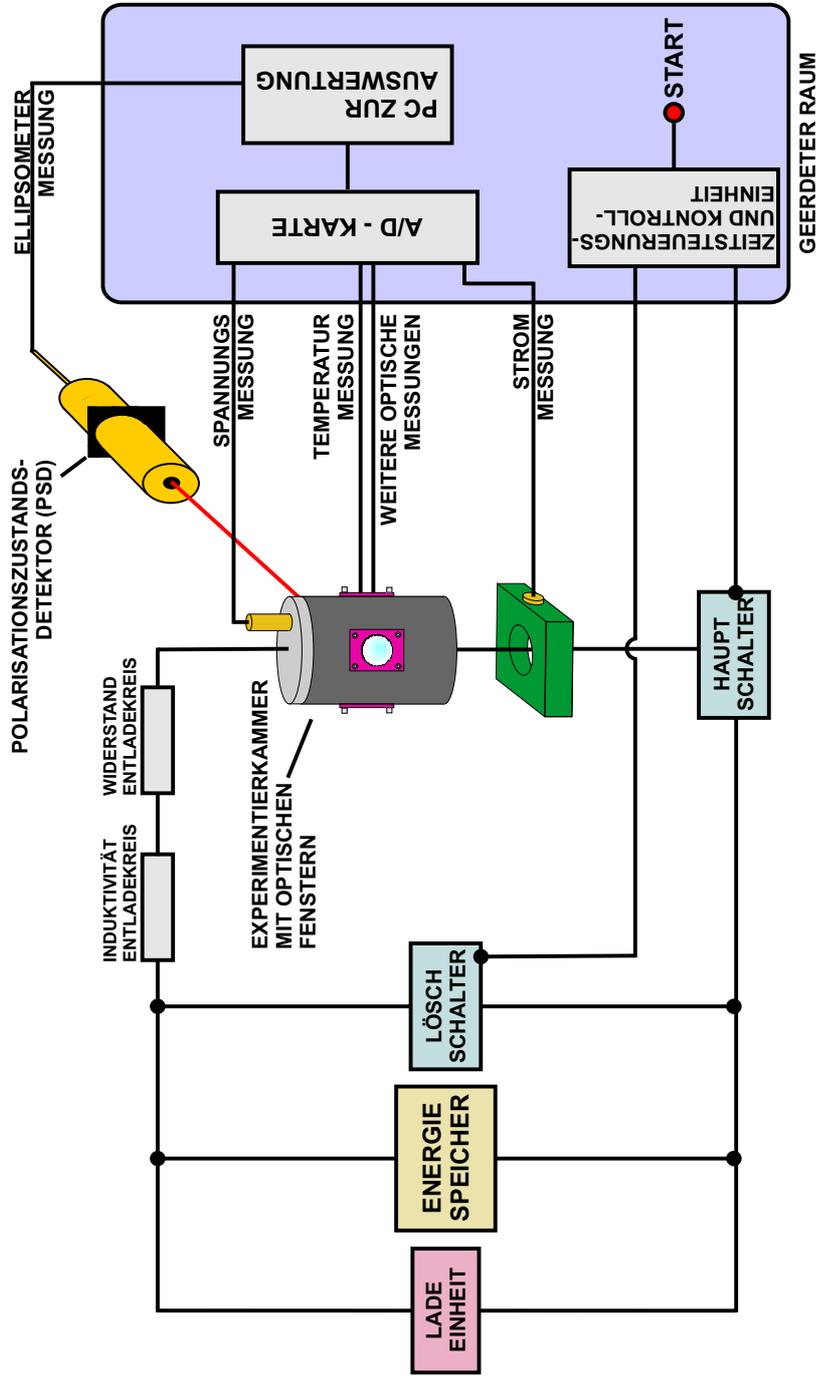


Abbildung 3.1: Blockschaltbild des Versuchsaufbaus mit der Probenkammer als zentralem Element. Die Anordnung entspricht so weit das möglich war den realen Gegebenheiten.

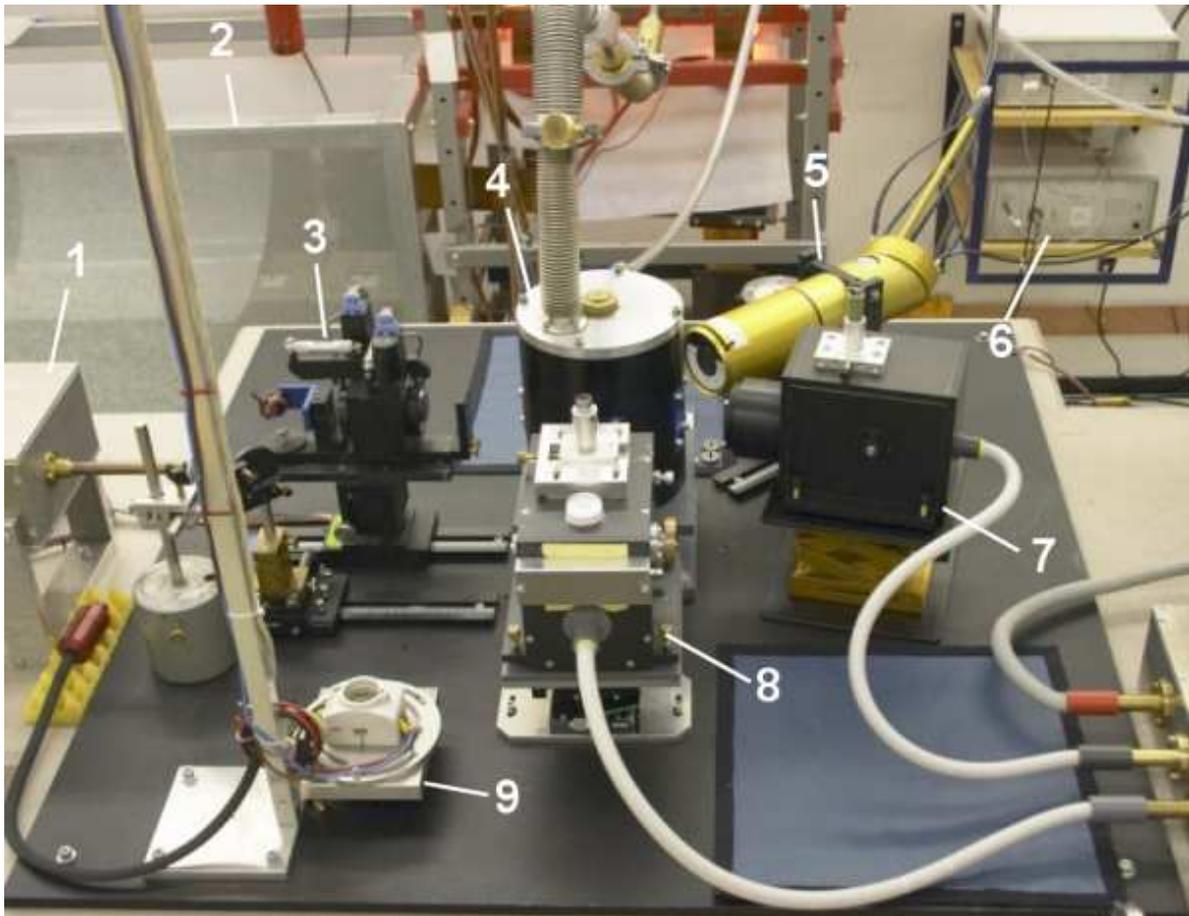


Abbildung 3.2: Der zentrale Versuchsaufbau in Graz. 1: Laser des DOAPs, 2: Kondensatorbank zur Energiespeicherung, 3: Polarization State Generator (PSG), 4: Probenkammer, 5: Polarization State Detector (PSD), 6: Zündeinheiten für das Pulsheizexperiment, 7: 902 nm Pyrometer, 8: 650 nm Pyrometer, 9: Fassung für die Wolframbandlampe zur Kalibration.

3.1.1 Das Pulsheizexperiment

Allgemeines

Die Pulsheizmethode oder OHMSche Widerstandsheizung, wie das Verfahren auch öfters bezeichnet wird, beruht auf dem Prinzip, dass ein hoher Strompuls aus einer Kondensatorbatterie über eine drahtförmige Probe mit einem typischen Durchmesser von $\varnothing = 0.5$ mm und einer typischen Länge von $l = 45$ mm entladen wird und sich dabei die Probe selbst durch ihren elektrischen Widerstand² aufheizt. Die dafür nötige Energie wird in einer Kondensatorbank mit einer Gesamtkapazität von ~ 500 μF gespeichert³. Da mit dieser Methode Aufheizraten von bis zu 10^8 K/s erzielt werden, erreicht man Temperaturen bis weit in die flüssige Phase der Materialien, bevor der Draht in die Gasphase übergeht und aufgrund der starken Volumszunahme bei diesem Phasenübergang explodiert.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist auch, dass aufgrund der kurzen Dauer des Experiments (in der Größenordnung von 50 μs) Abdampfen des Materials von der Oberfläche oder chemische Reaktionen mit der Umgebungsatmosphäre (zumeist reiner Stickstoff oder auch Luft) vermieden werden.

Wärmeverluste aufgrund von Abstrahlung sowie Konvektion innerhalb der flüssigen Probe können auf diese Weise auch bei sehr hohen Temperaturen verhindert bzw. vernachlässigt werden, was die Auswertung der Daten erheblich erleichtert.

Ein Problem, das jedoch durch die hohen, sich ändernden Ströme entsteht, ist das von elektromagnetischen Einstreuungen. Um zu verhindern, dass die Messsignale durch solche Einstreuungen in Mitleidenschaft gezogen werden, müssen die Leitungen des gesamten Aufbaus elektrisch durch Kupferrohre abgeschirmt sein bzw. auf einen definierten Messerdpunkt gehalten werden. Die zur Datenerfassung erforderlichen Computer befinden sich an das Labor angrenzend in einem FARADAY-Raum, um die besagte elektromagnetische Beeinflussung zu unterdrücken.

Weiterführende Informationen zum Pulsheizkreis, wie seine Dimensionierung, etc. sind zum Beispiel in [17] oder [18] zu finden.

3.1.2 Der elektrische Entladekreis

Der elektrische Teil des Entladekreises besteht aus der Kondensatorbank als Energiespeicher, die mittels Hochspannungsversorgung aufgeladen werden kann. Um das Experiment annähernd zeitgleich mit dem Triggerimpuls starten zu können, werden mittels Krytrons geschaltene Ignitrons als Schalter verwendet. Diese Kombination garantiert nicht nur eine exakte Zeitsteuerung des Schaltvorganges, sondern die Ignitrons müssen auch den hohen Spannungen und Strömen während des Experiments standhalten.

Aufgrund der niedrigen Induktivität des gesamten Kreises erreicht der Strom innerhalb weniger μs seinen Spitzenwert. Nach Maßgabe der gewählten Experimentdauer

²Der Widerstand wird oftmals auch als OHMScher Widerstand bezeichnet, woraus sich der Name der Methode ableitet.

³Das entspricht bei einer für das Experiment typischen Ladespannung von 5 kV einer Energie von 6.25 kJ bzw. einer Leistung von ~ 6 MW bei 100 μs Experimentierdauer [17].

wird der Kreis mittels eines zweiten Ignitrons wieder kurzgeschlossen, um das Experiment definiert zu beenden. Die in den Kondensatoren verbleibende Energie wird über einen Lastwiderstand entladen.

Während eines Experiments wird der Strom I , der eine der grundlegenden Messgrößen darstellt (siehe Abschnitt 4.2), mittels einer PEARSON-*Probe*⁴ gemessen. Dabei handelt es sich um einen auf dem Induktionsprinzip basierenden kalibrierten Stromwandler mit nachgeschaltetem Integrator und Spannungsteiler.

Als zweite wichtige elektrische Messgröße wird der Spannungsabfall entlang der Drahtprobe mittels zweier Spannungsabgriffe am Draht gemessen. Diese *Spannungsschneiden* sind zwei dünne Metallstreifen aus Tantal oder Wolfram (ca. $40 \times 5 \times 0.1$ mm), die am Probendraht befestigt werden (siehe dazu auch Abschnitt 3.1.3). Die Spannungssignale werden durch Spannungsteiler reduziert, deren Teilungsfaktoren von Zeit zu Zeit überprüft werden müssen.

3.1.3 Die Probenkammer

Die zentrale Probenkammer (Abbildung 3.3), in der die Experimente letztendlich ausgeführt werden, ist ein zylindrischer Behälter mit dem Außendurchmesser von $\varnothing = 18$ cm und einem effektiven Innendurchmesser von $\varnothing = 15$ cm. Sie ist aus Aluminium gefertigt und schwarz eloxiert, um Streulichtreflexe von der Oberfläche während des Experiments zu minimieren. Zudem wirken die eloxierten Oberflächen isolierend, was zwar bei der Fertigung berücksichtigt werden muss, prinzipiell aber einen Sicherheitsvorteil darstellt.

Zur optischen Messung der Oberflächenstrahlung (aus der in weiterer Folge die Temperatur bestimmt wird) und der Emissionsgradbestimmung hat die Kammer Bohrungen für vier Fenster. Zwei der Fenster sind für die Temperaturmessung bzw. für Aufnahmen des Experiments mittels schneller CCD-Kameras bestimmt und haben einen rechteckigen Querschnitt von $50 \times 50 \times 5$ mm. Diese Fenster sind normalerweise aus normalem Floatglas⁵ und haben eine Dicke von 5 mm⁶.

Die verbleibenden zwei Bohrungen werden mit den Fenstern für die ellipsometrische Messung für das μ s-DOAP bestückt. Diese Fenster werden aus Polarisationsgründen aus BK-7 gefertigt und haben die Größe 20×20 mm für das Eintrittsfenster des Lasers in die Kammer bzw. 25×25 mm für das Austrittsfenster der an der Probenoberfläche reflektierten Laserstrahlung (nähere Informationen dazu sind in Abschnitt 3.1.6 zu finden). Die beiden BK-7 Fenster für die μ s-DOAP Messung sind zwar unterschiedlich groß⁷, haben aber eine einheitliche Dicke von 3 mm. Alle Fenster werden mittels eines O-Ringes gedichtet und von außen mit einer Halterung an der Kammer befestigt.

Auf der Unterseite der Kammer befinden sich die elektrischen Anschlüsse für das Experiment. Der Strom fließt während des Experiments über einen Bündelstecker zen-

⁴Der Name leitet sich von der Herstellerfirma *Pearson Electronics, Inc.* ab.

⁵Floatglas ist handelsübliches Fensterglas.

⁶Eine Ausnahme stellen die Fenster dar, die bei der Messung mit dem $2.2 \mu\text{m}$ -Pyrometer verwendet werden. Diese Fenster sind nur 3 mm dick, da im IR die Transmission aufgrund der Dicke schon zu stark abnimmt und dadurch das Signal/Rausch-Verhältnis schlechter wird.

⁷Das hat hauptsächlich finanzielle Gründe, da BK-7 wesentlich teurer als Floatglas ist.

tral in der Mitte der Kammer über den Draht zu, erwärmt diesen und wird über die Gefäßaußenwand wieder abgeleitet. Die elektrischen Anschlüsse müssen konstruktiv so ausgeführt werden, dass es keinen Kurzschluss zwischen Zu- und Ableitung gibt.

Um die Experimente in einer definierten Inertgasatmosphäre durchführen zu können, hat die Kammer auch zwei Gasanschlüsse, die mit Druckventilen versehen sind. Der Gasauslass ist zusätzlich mit einem mechanisch versperrbaren Ventil versehen, sodass die Gaszufuhr bzw. -abfuhr geregelt werden kann. Die Inertgasatmosphäre ist bei manchen Materialien notwendig, um eventuelle Entladungen zwischen Probendraht und Klemmhalter zu unterdrücken. Als Inertgase sind Stickstoff oder Argon in Verwendung.

Der Probenhalter

Der Probenhalter ist als Einsatz für das Probengefäß ausgeführt, sodass die Kammer und der Halter getrennt voneinander eingebaut werden können (siehe dazu Abbildung 3.3). Alle elektrisch kontaktierten Teile sind aus Messing, der Rest des Halters ist aus Isolationsgründen aus Trovidur[®] gefertigt.

Der Probendraht wird mittels zweier Klemmen im Halter befestigt und gespannt. Die schon im Abschnitt 3.1.2 angesprochenen Spannungsabgriffe werden zusätzlich isoliert an den Klemmhaltern befestigt und mit einem Draht elektrisch kontaktiert.

Der gesamte Probenhalter wird von oben mittels vier Schrauben mit dem Gefäß verschlossen, wobei wiederum O-Ringe als Dichtung eingesetzt werden.

Die komplette Probenkammer mit der Halterung ist gasdicht konzipiert, sodass ein leichter Überdruck (~ 1.3 bar) mit dem Inertgas in der Kammer erzeugt werden kann. Das Inertgas verhindert das Verbrennen des flüssigen Metalls mit dem Luftsauerstoff nach dem Experiment. Dadurch wird die Reinigung der Kammer erheblich erleichtert. Der Überdruck hilft, eventuell entstehende Überschläge bzw. Gasentladungen des flüssigen Metalls zu verhindern.

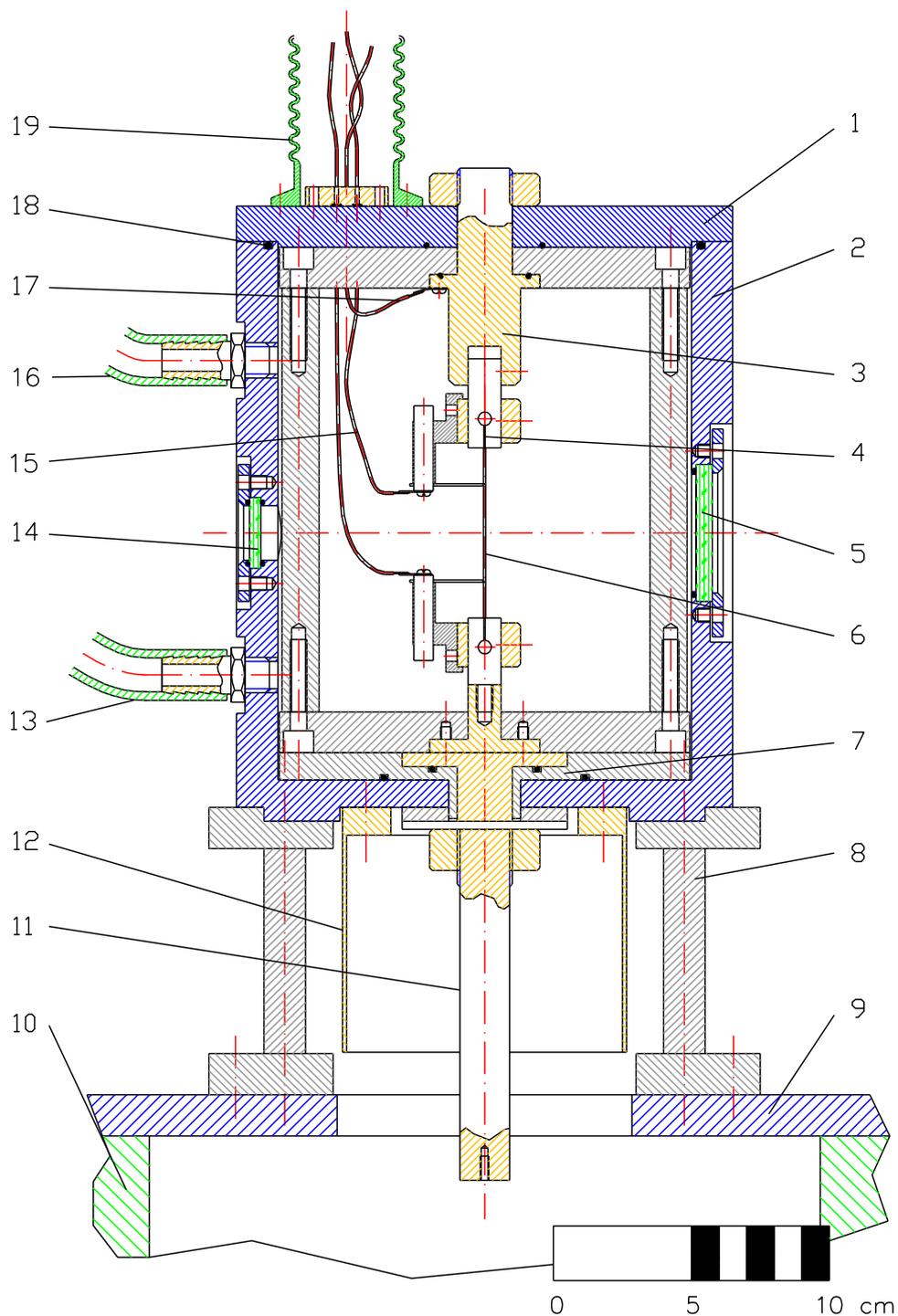


Abbildung 3.3: Probenkammer des Pulsheizexperiments in Graz mit dem eingebauten Probenhalter. 1: Gehäusedeckel aus Aluminium, 2: Probengehäuse (aus eloxiertem Aluminium), 3: Spannvorrichtung, 4: Probenklemme, 5: Pyrometerfenster (Glas), 6: Drahtprobe, 7: Isolierung der Stromdurchführung, 8: Halterung, 9: Aluminiumplatte zur Befestigung, 10: Betontisch, 11: Stromzuführung, 12: Stromrückführung, 13: Schutzgasauslass, 14: Polarimeterfenster (BK-7), 15: Messdraht zur Spannungsschneide, 16: Schutzgaseinlass, 17: Erdpotential für die Spannungsmessung, 18: O-Ring zur Dichtung, 19: Vakuumschlauch zur elektromagnetischen Abschirmung. Abbildung adaptiert aus [2].

3.1.4 Die Pyrometer

Ein zentraler Punkt der gesamten Messung ist die Temperaturbestimmung der Probe. Die Temperaturmessung basiert auf der Detektion der von der Probe ausgesandten Wärmestrahlung mittels schneller Pyrometer. Im Abschnitt 2.3 wurden die Grundlagen der Pyrometrie schon näher diskutiert, welche als Basis für dieses Messverfahren dienen.

Derzeit sind am Pulsheizexperiment in Graz vier verschiedene Pyrometer im Einsatz, die sich durch ihre Beobachtungswellenlänge und somit wesentlich in ihrem erfassbaren Messbereich unterscheiden.

Tabelle 3.1: *Generelle Einteilung der vier Pyrometer nach ihren Interferenzfiltern (IF) und dem daraus resultierenden (abgeschätzten) Einsatzbereich. Die Filterdaten stammen aus den mitgelieferten Datenblättern.*

λ_0 Zentralwellenlänge

$\Delta\lambda$ Halbwertsbreite (FWHM)

* Pyrometer hat Filterrad zum Wechseln der IF, nur eine Wellenlänge angegeben, siehe [19]

Pyrometer #	λ_0 nm	$\Delta\lambda$ nm	Hersteller —	Temperaturbereich K
1	649.7	37.2	Ealing Electro Optics, Inc.	$\sim 2100 < T < 5500$
2	902.0	18.2	LOT GmbH	$\sim 2000 < T < 5000$
3	1569.5	83.6	Spectrogon	$\sim 1100 < T < 2500$
4*	2106.7	94.0	Spectrogon	$\sim 800 < T < 2000$

Eng verknüpft mit der Wellenlängenselektion des Pyrometers durch den jeweiligen Interferenzfilter ist die Detektion der Strahlung durch einen geeigneten Detektor. Bei allen vier Pyrometern kommen hierzu kommerzielle Photodioden zum Einsatz. Eine Besonderheit stellt die Diode im Pyrometer #4 dar, da diese zum Erreichen der spektralen Empfindlichkeit (sowie zur Stabilisierung) im NIR⁸ mit einer PELTIER-Stufe auf -10°C gekühlt werden kann.

Genereller Aufbau

Im Wesentlichen besteht ein Pyrometer aus einem Linsensystem zur optischen Abbildung der Probenoberfläche, einem wellenlängenselektiven Element, wie zum Beispiel einem Interferenzfilter, einer Blende zur Messbereichsbegrenzung und einer Detektoreinheit. Weiters verfügt jedes Pyrometer über ein Justiersystem, mit dem der Ausschnitt der Probenoberfläche gewählt bzw. eingestellt werden kann. Dieser schematische Aufbau ist allen vier oben aufgeführten Pyrometern gemeinsam. Ein Schnitt durch eines der Pyrometer ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

⁸Near Infra Red: Bereich des Spektrums zwischen 0.8 - 3.0 μm .

Tabelle 3.2: *Kenndaten der Photodioden der verwendeten Pyrometer (Herstellerinformationen laut Datenblättern).*

A	aktive Diodenfläche
λ_s	Bereich der spektralen Empfindlichkeit
$\lambda_{s,max}$	Wellenlänge der maximalen spektralen Empfindlichkeit
*	long wavelength type

Pyrometer #	Diodentyp —	Material —	A mm^2	λ_s nm	$\lambda_{s,max}$ nm
1	Infineon SFH-213	Si	1	400 – 1100	850
2	Infineon SFH-213	Si	1	400 – 1100	850
3	GPD GAP-2000	InGaAs	4	850 – 1750	1550
4	Hamamatsu G5853-11	InGaAs*	1	1200 – 2570	2300

3.1.5 Das 902 nm Pyrometer

Für die Mehrwellenlängenpyrometrie (siehe Abschnitt 5.2) wurde speziell ein neues Pyrometer bei $\lambda = 902$ nm gefertigt (Pyrometer #2), um bei dieser Standardwellenlänge⁹ ebenfalls Messungen zur Verfügung zu haben. Bei der Konstruktion dieses Pyrometers haben sich ein paar Neuerungen bzw. Änderungen ergeben, sodass die wichtigsten Teile anhand dieses Pyrometers kurz dargestellt werden sollen.

Linsensystem

Das von der Probe kommende Licht wird mittels eines Linsensystems, bestehend aus zwei Achromaten, auf die Spaltblende abgebildet. Jede dieser Linsen hat einen Durchmesser von $\varnothing = 63$ mm und eine nominelle Brennweite von $f = 150$ mm. Damit ergibt sich für das Linsensystem eine Gesamtbrennweite von $f_{ges} \approx 75$ mm. Der gemessene Wert der Brennweite beträgt jedoch etwas weniger, nämlich $f_{ges,g} = 69 \pm 1$ mm.¹⁰

Interferenzfilter

Die für die Berechnung der Temperatur äußerst wichtige Bestimmung der Wellenlänge wird durch einen Interferenzfilter vorgenommen. Der IF arbeitet ähnlich wie ein FABRY-PEROT-Etalon und lässt nur Wellenlängen in seinem engen Transmissionsband durch. Wie aus Tabelle 3.1 zu sehen ist, hat der Interferenzfilter des Pyrometers #2 eine Zentralwellenlänge von $\lambda_0 = 902$ nm mit einer Halbwertsbreite von 18.2 nm. Damit ist dieser IF wesentlich selektiver als zum Beispiel der Filter im Pyrometer #1 bei 650 nm. Durch einen engbandigeren Filter wird auf der einen Seite die Temperaturbestimmung über das PLANCKSche Strahlungsgesetz genauer, auf der anderen Seite

⁹In der Pyrometrie haben sich ein paar Standardwellenlängen zur Temperaturmessung etabliert, wie zum Beispiel 650 nm oder 900 nm.

¹⁰Bestimmt wurde die Gegenstandsweite $g = 138$ mm bei einer Abbildung mit Vergrößerung von Eins, das entspricht einer 1 : 1 - Abbildung. Bei diesem speziellen Fall ist die Gegenstandsweite $g = b = 2f$.

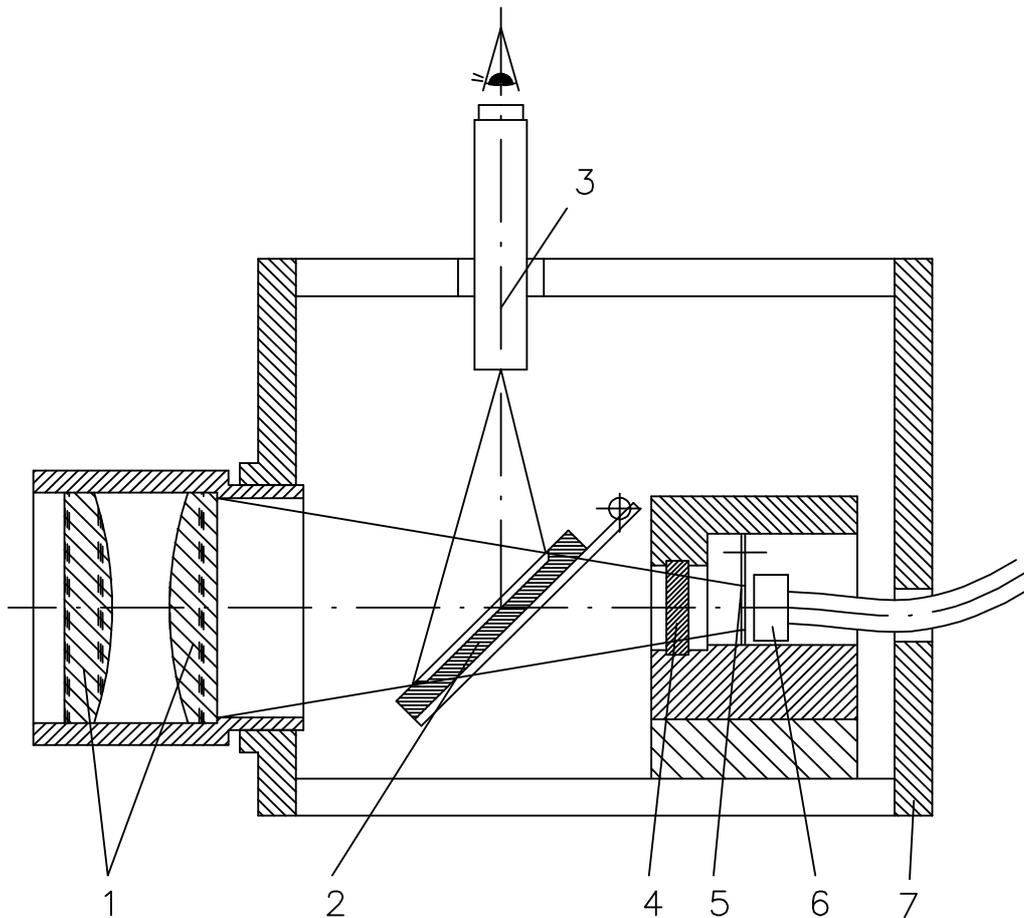


Abbildung 3.4: Schnitt durch das Pyrometer (schematisch). 1: Linsensystem bestehend aus Doppelachromat, 2: Klappbarer Justagespiegel, 3: Mikroskop, 4: Interferenzfilter, 5: Spaltblende, 6: Lichtleiter, 7: Gehäuse. Abbildung adaptiert aus [20].

nimmt die Empfindlichkeit des Pyrometers dadurch ab. Dieser Effekt ist auch experimentell beobachtbar¹¹. Wie aus Abbildung 3.4 ersichtlich ist, ist der IF erst knapp vor der Spaltblende angebracht. Das hat den Grund, dass dadurch die Größe des Filters reduziert werden kann.

In diesem Zusammenhang sollte ein latentes Problem der dielektrischen Filter¹² nicht unerwähnt bleiben. Die Zentrumswellenlänge laut Datenblatt ist nur für senkrechten Lichteinfall bzw. Parallelstrahlen exakt gültig. Diese Voraussetzung ist bei einem Pyrometer unserer Bauform nicht gegeben, der Einfluss kann aufgrund des geringen Öffnungswinkels des fokussierten Strahles ($\sim 12^\circ$) in erster Näherung vernachlässigt werden.

¹¹Bei gleichzeitiger Messung der Temperatur mittels zweier Pyrometer (siehe Abschnitt 5.2.5) ist das Signal am Schmelzübergang mit Pyrometer #2 geringer als das Signal mit Pyrometer #1.

¹²Wie die technisch exakte Bezeichnung für die Interferenzfilter lautet.

Spaltblende und Lichtwellenleiter

Die Spaltblende ist ein wichtiger Bestandteil des Pyrometers, da dadurch das Bildfeld eingeschränkt und definiert wird. Die Spaltblende ist in unserem konkreten Fall aus antimagnetischem Stahl (Dicke = 0.3 mm) durch Laserschneiden hergestellt worden. Die Spaltöffnung ist aufgrund der Drahtgeometrie rechteckig und beträgt nominell 9.80×0.17 mm. Die Blende ist im Pyrometer knapp hinter dem Interferenzfilter und direkt vor dem Lichtleiter platziert, um Streu- und Beugungsverluste zu minimieren.

Die größte Veränderung zu vorherigen Pyrometerkonstruktionen hat sich an der Halterung der Spaltblende und der Fiber ergeben. Dieser für die Justage des Pyrometers wichtige Teil wurde komplett überarbeitet und neu gestaltet, sodass sich nicht nur der Einbau wesentlich einfacher gestaltet, sondern die Blende nur einmal in Bezug auf den Lichtleiter ausgerichtet wird. Bei der weiteren Justierung des Pyrometers kann diese vorjustierte Einheit aus Spalt und Lichtleiter dann als Ganzes verändert werden. Abbildung 3.5 zeigt den neu konstruierten Blendenhalter.

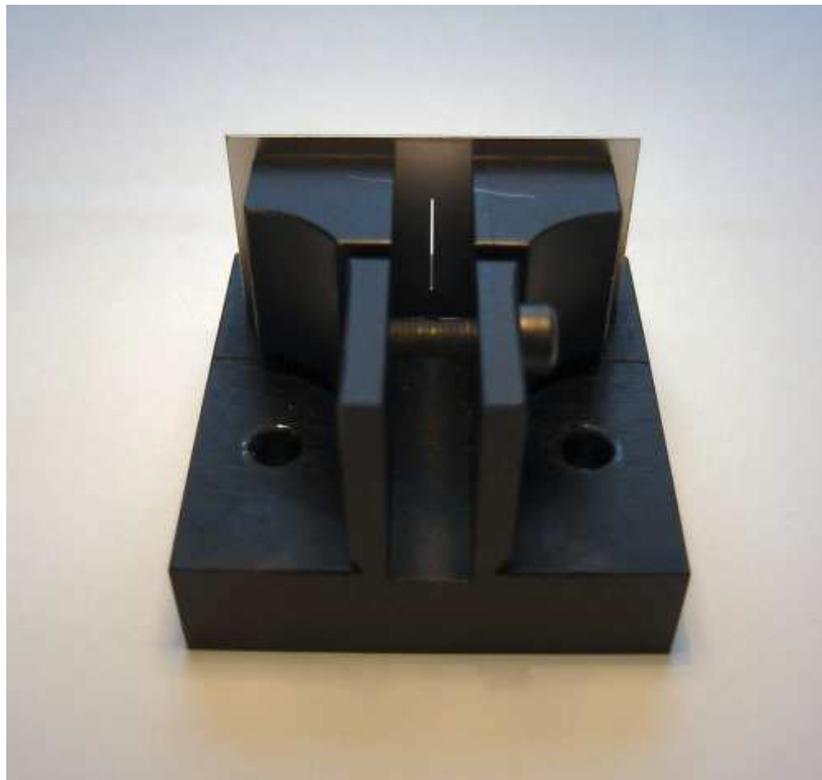


Abbildung 3.5: Der Blendenhalter mit der Aufnahme für den Lichtleiter und dem Spalt (Aufnahme von der Rückseite). Gut zu erkennen ist der Spalt, obwohl er nur 0.17×9.80 mm groß ist. Die Spaltblende ist von vorne auf den Halter geschraubt und wird dabei so eingerichtet, dass der Lichtleiter mittig auf den Spalt zentriert ist. Die Schraube dient dazu, um den Lichtleiter durch Klemmen im Halter zu fixieren.

Der Lichtleiter dient der elektrischen Entkopplung von Pyrometergehäuse und Detektoreinheit. In unserem speziellen Fall ist der Lichtleiter ein Mehrfaserbündel, d.h. mehrere einzelne Fasern sind zu einem Lichtleiter kombiniert. Generell sollte versucht

werden, die Länge des Lichtleiters so kurz wie möglich zu halten, da die Absorption in der Fiber stark von ihrer Länge abhängig ist. In unserem Fall hat die Faser eine Länge von $l \simeq 1$ m.

Detektoreinheit

Die Detektion der von der Probe kommenden Strahlung erfolgt mittels einer Photodiode, deren Signal im Anschluss verstärkt wird, um ausreichend hohe Signalpegel für die Messdatenerfassung zu erhalten. Im Fall des Pyrometers #2 ist die Diode eine Si-Pin Photodiode vom Typ SFH-213 (siehe Tabelle (3.2)). Wesentliche Punkte bei der Wahl dieser Diode waren ihre kurze typische Schaltzeit von ~ 5 ns und ihre für unsere Anwendung geeignete spektrale Empfindlichkeit im Bereich von 400 – 1100 nm.

Die zweistufige elektronische Verstärkereinheit für das Diodensignal wurde von der Elektronikgruppe des Instituts für Experimentalphysik gebaut und ist so ausgelegt, dass die Verstärkung möglichst linear über den gesamten dynamischen Bereich ist.

Justagespiegel und Messmikroskop

Nachdem sich der Probedraht nicht bei jedem Experiment exakt an derselben Position im Messgefäß befindet, muss das Pyrometer auf die Probenoberfläche justierbar sein. Dazu ist das Pyrometer auf einem lateral mittels Mikrometerschrauben verstellbaren Justiertisch aufgebaut. Um eine Überprüfung der Einstellung vornehmen zu können, werden die Pyrometer zusätzlich mit einem Klappspiegel und einem Messmikroskop ausgeführt.

Durch Verkippen des Spiegels in den Strahlengang wird dieser so verändert, dass das Bild der Probenoberfläche in der Gegenstandsebene des Mikroskops anstelle der Blendenebene entsteht. Dort befindet sich dann das Messmikroskop mit Skala¹³, das ein reproduzierbares Justieren des Pyrometers ermöglicht. Vor dem eigentlichen Experiment muss der Spiegel wieder zurückgekippt werden, damit der Strahlengang zur Blende und zur Diode wieder freigegeben ist.

Bauliche Unterschiede der Pyrometer

Von der in Abbildung 3.4 gezeigten und im Verlauf dieses Kapitels beschriebenen Bauart weicht nur das Pyrometer #4 wesentlich ab. Die Detektoreinheit ist bei diesem Pyrometer in das Gehäuse direkt integriert, wodurch der Lichtleiter wegfällt. Einen weiteren Unterschied stellen Filterräder dar, die sowohl zum Wechsel der Interferenzfilter als auch von Neutraldichtefiltern zur Abschwächung der Strahlintensität in den Strahlengang miteingebaut sind. Einzelheiten dazu können in [19] nachgelesen werden.

Weitaus umfassendere und auch detailliertere Informationen zu den Pyrometern wie Dimensionierung, Schaltungen, etc. sind auch in [20] zu finden.

¹³Das Mikroskop ist ein *direct measurement microscope* mit einer 50-fachen Vergrößerung und einem 2.5 mm Maßstab mit einer 0.02 mm Teilung von Edmund Industrieoptik GmbH.

3.1.6 Das Photopolarimeter

Das Photopolarimeter ist ein Messgerät zur Bestimmung des vollständigen Polarisationszustands von Licht mit hohen Abtastraten (einige kHz) [21]. Aus der Kenntnis des Polarisationsgrads lassen sich die optischen Konstanten und damit der normale spektrale Emissionsgrad der Probe berechnen. Aufgrund seiner Funktionsweise wird es auch oft μs -Division-of-Amplitude Photopolarimeter (oder kurz μs -DOAP) genannt.

Grundprinzip der Polarimetrie

Ellipsometrie und Polarimetrie¹⁴ sind mittlerweile Standardmessverfahren zum Beispiel zur Schichtdickenbestimmung von Si-Ge Schichten auf Si-Substraten, wie sie in der Halbleiterindustrie verwendet werden, geworden. Hierbei wird ein von der Probenoberfläche reflektierter Lichtstrahl hinsichtlich seines kompletten Polarisationszustandes analysiert. Dies geschieht im Allgemeinen durch gegenseitige Rotation eines Linearpolarisators und eines $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchens¹⁵. Wie gezeigt werden kann, ist es möglich, mit nur diesen beiden optischen Elementen jeden beliebigen Polarisationszustand herzustellen und - in Umkehrung dazu - auch zu analysieren. Hierzu werden der Linearpolarisator und das $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen so lange variiert, bis die transmittierte Intensität null wird. Aus der Winkelstellung der beiden Elemente zueinander läßt sich der gesuchte Polarisationszustand bestimmen [15].

Das DOAP-Prinzip

Aufgrund der beiden optischen Elemente, die zueinander verdreht werden müssen, um den Polarisationszustand eindeutig zu bestimmen, ist es nicht möglich, dieses Verfahren bei sehr schnellen Vorgängen, wie zum Beispiel einem Pulsheizexperiment, zu verwenden. Ein hierfür geeignetes Polarimeter muss aufgrund der Zeitskala ohne bewegliche Teile auskommen.

Ein solches Messgerät ohne bewegliche Teile zur gleichzeitigen Messung aller vier STOKES-Parameter wurde zuerst von [22] vorgeschlagen und später von [23] wieder aufgegriffen. Wie in Abschnitt 2.4.5 gezeigt wurde, ist der Polarisationszustand einer Welle durch die vier STOKES-Parameter eindeutig bestimmt.

Das in Graz verwendete μs -DOAP ist von der Firma Containerless Research, Inc., Evanston, Illinois, USA, entwickelt und hergestellt worden. Dabei wird ein Laserstrahl bekannter Wellenlänge und genau definierten Polarisationsgrads an der Probenoberfläche reflektiert und der resultierende Polarisationszustand nach der Probe analysiert. Hierzu wird der reflektierte Strahl durch einen Strahlteiler und zwei Prismen in vier Teilstrahlen zerlegt¹⁶, deren Intensität detektiert wird. Wie noch gezeigt wird, können diese vier Teilstrahlen mit den STOKES-Parametern verknüpft werden. Damit gibt es

¹⁴Beide Ausdrücke sind gebräuchlich und bezeichnen prinzipiell dasselbe Verfahren; manchmal soll dadurch ein Unterschied im Messwellenlängenbereich ausgedrückt werden.

¹⁵Ein Linearpolarisator erzeugt, wie der Name schon sagt, linear polarisiertes Licht. Ein $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen bewirkt eine Phasenverschiebung von *ordentlichem* zu *außerordentlichem Strahl* um genau $\frac{\lambda}{4}$.

¹⁶Diese Vorgehensweise ist namensgebend für *Division-of-Amplitude*.

keine beweglichen Teile im Messaufbau, und das Polarimeter kann prinzipiell beliebig schnell betrieben werden, es wird nur noch durch die verwendete Elektronik limitiert.

Das Messverfahren

Die wesentliche Physik hinter dem Messverfahren befindet sich im sogenannten *Polarization State Detector* (PSD), der mittels eines speziellen Strahlteilers den an der Probe reflektierten Laserstrahl in zwei Teilstrahlen zerlegt, die daraufhin jeweils mit zwei GLAN-THOMPSON-Prismen wiederum in zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Komponenten aufgeteilt werden. Die Intensitäten dieser vier Teilstrahlen werden durch Photodioden detektiert.

Die vier an den Detektoren aufgezeichneten Intensitäten I_0, I_1, I_2, I_3 lassen sich nun über folgende Relation mit dem STOKES-Vektor \mathbf{S} in Verbindung bringen, wenn man die Intensitäten selbst auch als Vektor \mathbf{I} auffasst. Es gilt:

$$\mathbf{I} = \mathcal{F} \cdot \mathbf{S} \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet \mathcal{F} eine 4×4 Matrize, die sogenannte Gerätematrix.

Mit Kenntnis der Gerätematrix \mathcal{F} und den gemessenen Intensitäten \mathbf{I} kann der STOKES-Vektor berechnet werden, falls \mathcal{F} nicht singular¹⁷ ist, mit:

$$\mathbf{S} = \mathcal{F}^{-1} \cdot \mathbf{I} \quad (3.2)$$

wobei \mathcal{F}^{-1} die invertierte Matrix darstellt.

Gleichung (3.2) lässt sich eindeutig lösen, falls \mathcal{F} bekannt ist. Dazu müssen sämtliche Parameter aller optischen Elemente im Strahlengang, sowie der Lichtleiter und die Empfindlichkeit der Detektoren bekannt sein (Nähere Informationen dazu sind in [22] zu finden.). Diese Eigenschaften lassen sich auch einzeln für jedes Bauteil als MUELLER-Matrize¹⁸ ausdrücken, und \mathcal{F} kann dann daraus aus Verknüpfung der einzelnen Matrizen errechnet werden.

Zielführender als die aufwändige Bestimmung aller Matrizen ist jedoch die Ermittlung von \mathcal{F} über eine Kalibration. Hierzu müsste das DOAP mit nur 4 bekannten, voneinander linear unabhängigen Polarisationszuständen beaufschlagt und die vier Intensitäten jeweils gemessen werden. Dadurch ließe sich die Gerätematrix eindeutig bestimmen. Da die Qualität der so erhaltenen Kalibration aber von der Güte der vier vorgegebenen Polarisationszustände abhängig ist, hat es sich als günstiger erwiesen, mehr als vier Zustände zu verwenden und \mathcal{F} mittels statistischen Methoden aus den Intensitäten zu errechnen. Die angesprochene Kalibrationsroutine mit samt dem optischen Aufbau ist eine thematisch getrennte Einheit, die einen ganzen Abschnitt in

¹⁷D.h. $\det \mathcal{F} \neq 0$.

¹⁸R. H. MUELLER hat in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts die nach ihm benannten (4×4) Matrizen zur Beschreibung von Polarisationskomponenten eingeführt. Somit können die Polarisations-eigenschaften eines komplexen Aufbaus durch einfache Matrizenoperationen bestimmt werden, wenn die einzelnen Komponenten bekannt sind. Für viele optische Bauteile wie zum Beispiel Linearpolarisatoren sind die Matrizen bekannt und haben eine relativ einfache Gestalt. Interessanterweise hat MUELLER seine Arbeit über die Matrizen nie publiziert, weshalb an dieser Stelle für weitere Informationen auf zum Beispiel [24] verwiesen werden muss.

Anspruch nehmen würde. Detaillierte Beschreibungen davon sind in [13], [2] bzw. [25] zu finden, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet werden kann, ohne das Verständnis des Messprinzips zu beeinträchtigen.

Nachdem nun der STOKES-Vektor bekannt ist, muss dieser noch mit den ellipsometrischen Parametern der reflektierenden Probenoberfläche in Verbindung gebracht werden können. Dazu wird die MUELLER-Matrix für die Reflexion an der Oberfläche \mathcal{M}_R verwendet. Nach [26] oder dem Anhang von [15] ist diese gegeben durch:

$$\mathcal{M}_R = \begin{pmatrix} 1 & -\cos 2\psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi \cos\Delta & \sin 2\psi \sin\Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\psi \sin\Delta & \sin 2\psi \cos\Delta \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Im Anhang von [15] ist eine Erklärung zu finden, aus welchen Einzelkomponenten sich obige Matrix zusammensetzt¹⁹.

Diese ist wiederum eine 4×4 -Matrize, die sich jedoch noch vereinfacht, da der Polarisationszustand des einfallenden Laserstrahls beim μs -DOAP mit $+45$ linear polarisiert (repräsentiert durch den STOKES-Vektor $\mathbf{S}_i = (1, 0, 1, 0)$ ²⁰) gewählt wird. Somit ergibt sich der gesuchte STOKES-Vektor des reflektierten Strahls \mathbf{S}_r mit $\mathbf{S}_r = \mathcal{M}_R \cdot \mathbf{S}_i$:

$$\mathbf{S}_r = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi \\ \sin 2\psi \cos\Delta \\ -\sin 2\psi \cos\Delta \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Gleichung (3.4) kann nun bezüglich der ellipsometrischen Parameter ψ und Δ aufgelöst werden, womit sich ergibt:

$$\begin{aligned} \tan\Delta &= -\frac{S_3}{S_2} \\ \tan 2\psi &= -\frac{\sqrt{S_2^2 + S_3^2}}{S_1} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Unter Zuhilfenahme der ellipsometrischen Parameter aus obiger Gleichung können dann die optischen Konstanten n und k und daraus der Emissionskoeffizient (bei der verwendeten Laserwellenlänge) der Oberfläche berechnet werden. (Näheres dazu im Abschnitt 4.3.)

Aufbau des μs -Polarimeters

Das DOAP besteht, neben dem Laser als Lichtquelle und dem Computer zur Datenerfassung und Auswertung, im Prinzip aus 2 optischen Komponenten, dem *Polarization State Generator* (PSG) zur Erzeugung des ursprünglichen Polarisationszustandes und

¹⁹In manchen Publikationen ist als Vorfaktor zur Matrix aus Gleichung (3.3) noch der Term $\frac{\rho_p^2 + \rho_n^2}{2}$ zu finden. Dieser Faktor repräsentiert das Reflexionsvermögen von unpolarisiertem Licht [27] und entfällt dann, wenn die Reflexionsmatrix auf ein Reflexionsvermögen von Eins normiert wird.

²⁰Diese Darstellung ergibt sich, da der STOKES-Parameter S_0 (entspricht der Gesamtintensität) üblicherweise auf Eins normiert wird, sodass mit Gleichung (2.58) die Parameter $S_0 - S_3$ nur die Werte $0 - 1$ annehmen können.

dem *Polarization State Detector* (PSD) zur Analyse des Polarisationszustandes nach der Probe. Nachdem der reflektierte Laserstrahl in die vier Intensitäten zerlegt worden ist, werden die von den Photodioden aufgezeichneten Signale mittels Glasfasern zur Auswertelektronik transportiert. Die Speicherung und endgültige Auswertung erfolgt dann mittels PC.

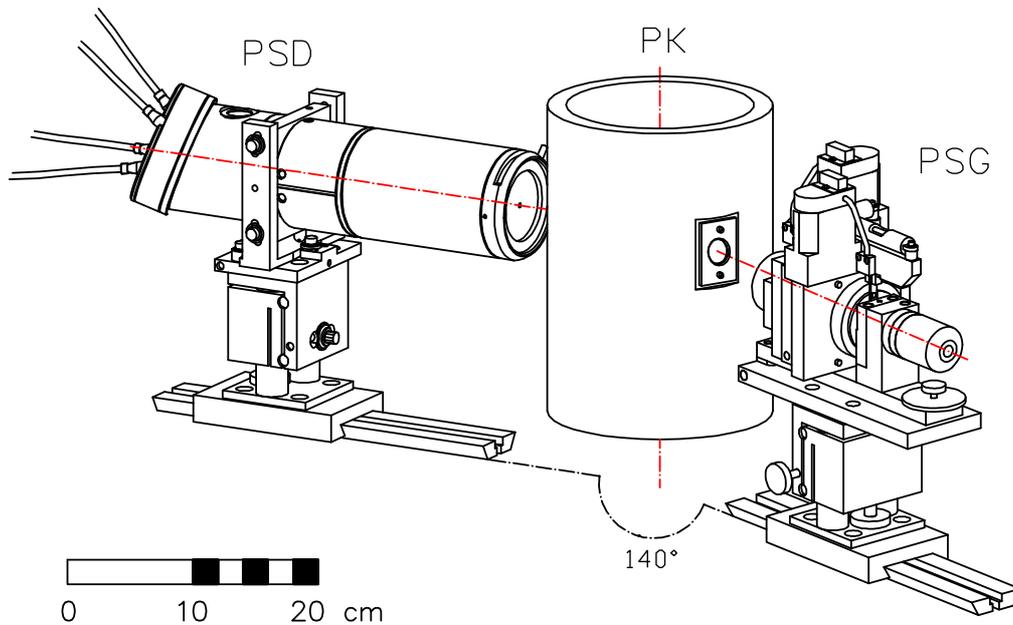


Abbildung 3.6: Die zentralen Elemente des μ s-DOAP mit der Probenkammer. PSG: Polarization State Generator, PSD: Polarization State Detector, PK: Probenkammer. Abbildung adaptiert aus [2].

Abbildung 3.6 zeigt die zentralen Elemente des DOAP, die sich auch auf dem Labortisch befinden. Besonders sollte der Messwinkel von 140° erwähnt werden, der im Aufbau zwischen PSG und PSD existiert. Dieser Winkel geht in die Berechnung der optischen Konstanten ein.

Alle wichtigen optischen Bauteile des DOAP sind auf optischen Schienen fix am Experimentiertisch verankert, um die Stabilität zu gewährleisten. Im Folgenden soll noch ganz kurz auf die einzelnen Baugruppen mit ihrer Funktion eingegangen werden.

Der Laser

Als möglichst monochromatische Lichtquelle wird ein modulierter Diodenlaser verwendet, der bei einer Wellenlänge von $\lambda = 684.5 \text{ nm}$ arbeitet. Die Messwellenlänge ist insofern von Bedeutung, als alle mit dem DOAP bestimmten optischen Konstanten und somit auch der Emissionskoeffizient wellenlängenabhängig sind und ohne Umbau²¹ nur bei dieser fest vorgegebenen Wellenlänge gemessen werden können.

²¹siehe dazu Abschnitt 5.2.

PSG

Der *Polarization State Generator* erzeugt den definiert vorgegebenen Polarisationszustand des Lasers vor der Reflexion an der Drahtoberfläche mittels eines hochwertigen Linearpolarisators. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, kann auch wahlweise der sogenannte Retarder (ein $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen) am PSG montiert werden, um verschiedene Polarisationszustände erzeugen zu können. Dafür sind sowohl der Linearpolarisator als auch der Retarder auf Schrittmotoren montiert. Der Retarder wird allerdings nur bei der Kalibrierung zur Ermittlung der Gerätematrix \mathcal{F} benötigt und findet während der Messung keine Verwendung.

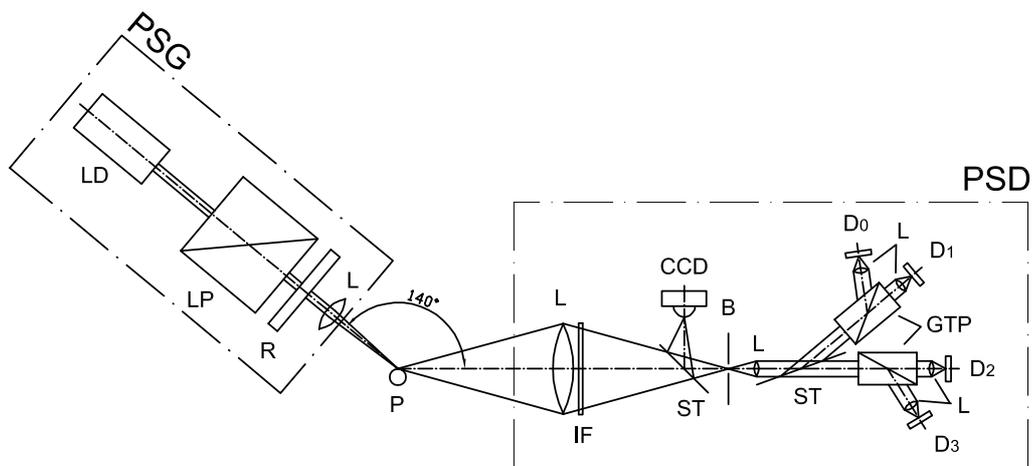


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der einzelnen Komponenten des Polarization State Generators und des Polarization State Detectors. LD: Diodenlaser, LP: Linearpolarisator, R: Retarder ($\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen), L: Linse, P: Probe, IF: Interferenzfilter, ST: Strahlteiler, CCD: CCD-Kamera zur Justage, B: Blende, D₀-D₃: Photodioden (eingezeichnet, aber nicht physikalisch im PSD; siehe Text), GTP: GLAN-THOMPSON-Prisma.

PSD

Der *Polarization State Detector* bestimmt den Polarisationszustand des Lasers nach Reflexion an der Probenoberfläche durch Zerlegung in vier Intensitäten. In Abbildung 3.7 ist ein detaillierter Aufbau mit allen verwendeten optischen Teilen des PSD zu sehen. Die CCD-Kamera dient zur optischen Justierung des Strahlengangs vor dem Experiment. An der Rückseite des PSD werden die Lichtleiter befestigt, mit denen die Messsignale zur elektronischen Auswertung transportiert werden. Die in Abbildung 3.7 dargestellten Photodioden D₀-D₃ befinden sich eigentlich nicht im PSD, sondern sind erst in der elektrisch isolierten Elektroneinheit untergebracht. Aus Gründen des besseren Verständnisses des Aufbaus wurden sie in der Abbildung direkt ins PSD mit eingezeichnet.

Lichtleiter

Bei den Lichtleitern handelt es sich um vier Multimode-Fasern mit 1 mm Faserdurchmesser, einer numerischen Apertur von 0.22 und einer Länge von ca. 11 m.

Elektronik und Messdatenerfassung

Die vier Intensitäten werden mittels optischer Fasern vom PSD in die geerdete Messkabine zur Elektronik transportiert, denn auch beim DOAP ist es notwendig die Elektronik von den starken Störeinflüssen der elektromagnetischen Felder während eines Pulsheizexperiments abzuschirmen. Aus diesem Grund befinden sich sowohl die Elektronik zur Aufzeichnung der Intensitäten mittels Photodioden, Demodulation und Verstärkung der Signale, als auch der PC zur Datenerfassung und Berechnung der optischen Konstanten und des Emissionsgrades sowie zur Speicherung der Daten im selben FARADAY-Raum wie die Datenerfassung des Pulsheizexperiments.

Das DOAP besteht noch aus einigen weiteren Bauteilen, wie dem Referenzdetektor²² zur Aufnahme der Gesamtintensität während der Kalibration. Weiters sind auch noch zwei zusätzliche Umlenkspiegel notwendig, um den Strahlengang des von der Diode kommenden Lasers relativ zum PSG justieren zu können, ein Strahlabschwächer aus zwei gekreuzten Linearpolarisatoren, um die Laserintensität variieren zu können, etc. Auf all diese Teile soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Eine umfassende Beschreibung dieser Bauteile und ihrer Verwendung ist in [2] zu finden.

²²Der sogenannte *5th detector*.

3.1.7 Aufbau zur Pyrometerkalibration

Für einige Messungen im Rahmen dieser Arbeit ist eine direkte Kalibrierung der Pyrometer an einer Strahlungsquelle, die sich direkt auf ein Sekundärnormal rückführen lässt, unbedingt erforderlich. Dazu können zum Beispiel zertifizierte Schwarzkörperstrahler oder Wolframbandlampen verwendet werden.

Aus Gründen der Vollständigkeit sei erwähnt, dass bei der Auswertung der Messdaten eines Pulsheizexperiments (siehe dazu Abschnitt 4.2) auch eine indirekte Kalibrierung der Pyrometer durchgeführt werden kann. Dabei muss zusätzlich zur Schmelztemperatur die Strahlungstemperatur am Schmelzübergang der untersuchten Probe bei der Beobachtungswellenlänge bekannt sein. Aus der Signalhöhe des Pyrometers beim Schmelzübergang kann dann mit den beiden obengenannten Temperaturen eine Kalibrationskonstante errechnet werden. Da sich diese Pyrometerkonstante auf zwei Literaturtemperaturen stützt, sind die so erhaltenen Ergebnisse nur als Anhaltspunkte zu verstehen und für die Berechnung in dieser Arbeit nicht verwertbar.

Kalibrierung am Schwarzkörperstrahler

Als Kalibrierstrahlungsquelle wird ein Schwarzkörperstrahler der Firma *Raytek* (Modell: RAYBB6000A21A) verwendet. Laut Spezifikation aus dem Datenblatt hat der Schwarzkörper einen Emissionsgrad von $\varepsilon = 0.999 \pm 0.0005$, eine Nicht-Uniformität von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ bei einem Temperaturbereich²³ von $300 - 1700^\circ\text{C}$.

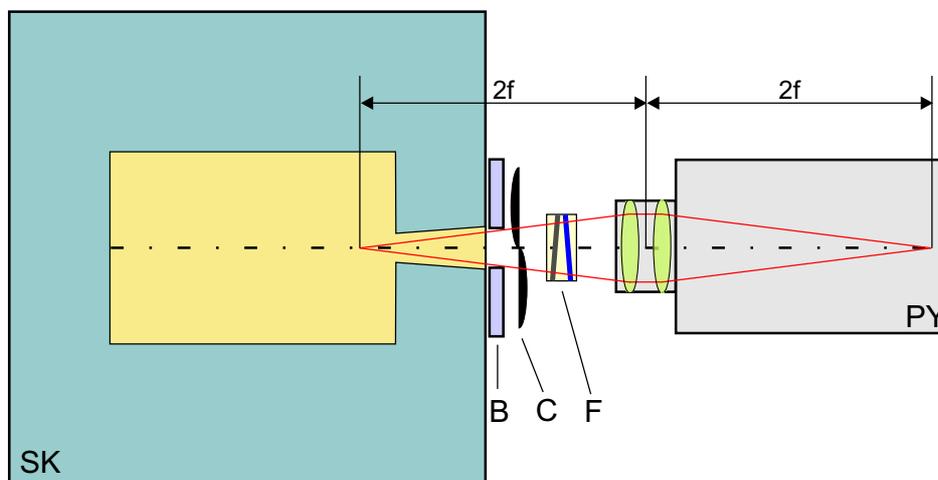


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau zur Pyrometerkalibration mittels Schwarzkörper. SK: Schwarzkörper, B: wassergekühlte Blende, C: Chopper, F: Filterhalter mit Neutraldichtefilter und Fenster, PY: Pyrometer, $2f$: Abstand der 2-fachen Brennweite.

Zur Kalibrierung wird das Pyrometer vor dem Schwarzkörper platziert, sodass nur Schwarzkörperstrahlung auf die Spaltblende abgebildet und somit detektiert wird. Die geometrischen Verhältnisse dabei entsprechen denen beim Experiment an einer Draht-

²³Der Schwarzkörper soll aber nicht über 1500°C betrieben werden, da er sonst seine Kalibrierung verliert.

probe (1 : 1-Abbildung). Der schematische Kalibrationsaufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Direkt vor die Öffnung des Schwarzkörpers wird aus mehreren Gründen eine wassergekühlte Blende platziert:

- Der Hauptgrund ist sicherlich, dass sich bei üblichen Betriebstemperaturen des Schwarzkörpers von $\sim 1300^\circ\text{C}$ die Vorderseite des Gehäuses so stark erwärmt, dass sie selbst zur Quelle von Temperaturstrahlung wird. Die gekühlte Blende verhindert, dass Strahlung von der Vorderseite des Schwarzkörpers zum Pyrometer gelangt und somit zum gemessenen Signal beiträgt.
- Nachdem der reale Schwarzkörper wie in Abbildung (3.8) eine trichterförmige Öffnung besitzt, wird das aktive Gesichtsfeld des Pyrometers durch die Blende hindurch auf den uniform temperierten Hohlraum beschränkt und somit ein Fehlsignal von den (möglicherweise) kühleren Randregionen vermieden.
- Die Blende vor der Öffnung des Schwarzkörpers erleichtert die Justage des Pyrometers, da der Interferenzfilter ein Spiegelbild der Blendenöffnung erzeugt, das durch Überlappung mit der ursprünglichen Blende zur Höhen- und Entfernungsjustage des Pyrometers verwendet werden kann.

Knapp vor der gekühlten Blende befindet sich ein Chopper, der das Signal moduliert. Damit soll verhindert werden, dass die Photodiode des Pyrometers zu stark thermisch belastet wird und möglicherweise eine Temperaturdrift erleidet. Zusätzlich kann auf diese Weise sowohl das Signal bei der entsprechenden Temperatur als auch das Dunkelsignal (erzeugt aus Vorspannung der Diode und Rauschen) des Pyrometers mit einer Messung simultan aufgezeichnet werden. Wenn die Frequenz des Choppers groß genug gewählt wird, um zwei komplette Zyklen auf einmal zu messen, dann wäre daraus sogar eine Temperaturdrift herauszulesen.

Damit eine Kalibration überhaupt auf ein Experiment übertragbar wird, müssen sich dieselben optischen Elemente wie bei einem realen Experiment im Strahlengang befinden. Deswegen muss auch ein Filterhalter mit einem Glasfenster in den Strahlengang gebracht werden, da während der Messung das Pyrometersignal durch ein Glasfenster der Probenkammer gemessen wird. Die somit erhaltene Kalibration ist aber nur auf Fenster mit derselben Dicke anwendbar, da das Transmissionsverhalten stark von der Dicke der Absorber abhängt²⁴.

Der Filterhalter bietet auch noch eine weitere Aufnahmemöglichkeit für einen Neutralsichtfilter. Das kann deshalb wichtig sein, da bei gleichzeitiger Messung mit mehreren Pyrometern das Temperatursignal nur dann korreliert werden kann, wenn alle beteiligten Pyrometer etwa denselben Temperaturbereich (vorzugsweise um den Schmelzpunkt) aufzeichnen. Wie schon in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, ist das Maximum der Wellenlänge der Wärmestrahlung eine Funktion der Temperatur, das sich mit steigender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Deswegen muss zum Beispiel das Pyrometer #3 bei 1570 nm immer mit einem Neutralsichtfilter beaufschlagt werden,

²⁴Die Absorption folgt aus dem Absorptionsgesetz von LAMBERT mit $I(d) = I_0 \cdot e^{-k \cdot d}$, wobei k der Absorptionskoeffizient ist.

wenn ungefähr derselbe Temperaturbereich wie beim Pyrometer #1 (650 nm) gemessen werden soll. Diese Neutraldichtefilter sind dann bei der Kalibration auch mit zu berücksichtigen.

Wie in Abbildung 3.9 deutlich zu sehen ist, nehmen das Fenster und der Neutraldichtefilter am Halter einen Winkel zueinander ein, womit mögliche Interferenzen und Vielfachreflexionen vermieden werden sollen.

Nachdem die Brennweite des Pyrometers nur ~ 69 mm beträgt, sind alle zur Kalibration notwendigen Elemente auf engem Raum konzentriert, wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist.

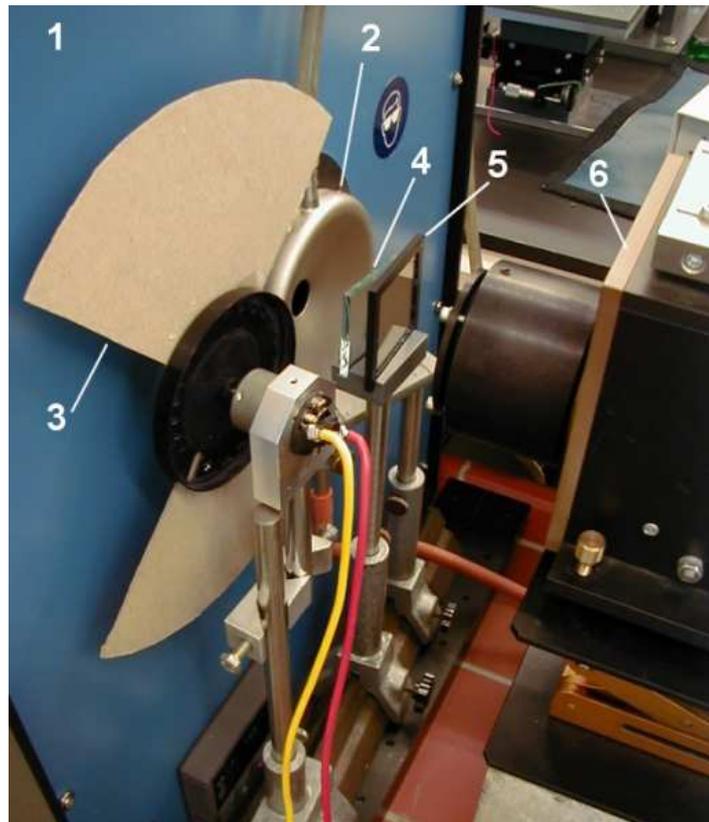


Abbildung 3.9: Zur Darstellung der geometrischen Anordnung bei der Kalibration des Pyrometers am Schwarzkörper. 1: Schwarzkörper, 2: gekühlte Blende, 3: Chopper, 4: Fenster, 5: Neutraldichtefilter, 6: Pyrometer.

Kalibrierung an der Wolframbandlampe

Der Aufbau zur Kalibrierung des Pyrometers an einer Wolframbandlampe ist sehr ähnlich dem bei der Kalibration am Schwarzkörper. Der größte Unterschied besteht darin, dass sowohl die gekühlte Blende als auch der Chopper entfallen können.

Die Kalibration an einer Wolframbandlampe gestaltet sich aber messtechnisch etwas aufwändiger, da man immer warten muss, bis sich die Lampe thermalisiert hat und schon ein Luftzug das Gleichgewicht wieder etwas verschieben kann.

Da die Wolframbandlampe ja keinen Schwarzen Körper sondern einen realen Strahler darstellt, können mit dem Pyrometer nur Strahlungstemperaturen bei der jeweiligen Pyrometerwellenlänge detektiert werden. Diese müssen dann mittels der Emissionsgradkurven aus [28] auf Schwarzkörpertemperaturen umgerechnet werden.

Nachdem für die Messungen der vorliegenden Arbeit nur Kalibrationen am Schwarzkörper vorgenommen wurden, soll auf weitere Details zur Kalibration an Wolframbandlampen verzichtet werden. Genauere Informationen dazu sind aber in [20] zu finden.

3.1.8 Andere experimentelle Hilfsmittel

Bestimmung der Drahtgeometrie

Zur Auswertung der Daten der Pulsheizexperimente bezüglich der spezifischen Enthalpie und des spezifischen elektrischen Widerstands und in weiterer Folge aller daraus berechneter Größen, ist die Kenntnis der genauen geometrischen Abmessungen der Probendrähte notwendig. Darunter fallen der Durchmesser des Drahtes und die Länge zwischen den beiden Spannungsabgriffen.

Zur Bestimmung des Probendurchmessers wird eine Mikrometerschraube mit einer Auflösung von $\frac{1}{100}$ mm verwendet und der Durchmesser an ca. 10 verschiedenen Stellen gemessen und gemittelt²⁵.

Um die aktive Drahtlänge zwischen den beiden Spannungsschneiden bestimmen zu können, wird der Probenhalter mit dem fertig präparierten Draht vor dem Einbau im Probengefäß auf einer optischen Schiene befestigt und die Länge mittels eines Messkathetometers bestimmt. Das verwendete Kathetometer weist dabei eine Genauigkeit von $\pm \frac{5}{100}$ mm auf. Bei der Längenmessung ist auch keine höhere Genauigkeit notwendig, da die Länge nicht so empfindlich ins Ergebnis eingeht, wie der zuvor besprochene Durchmesser.

²⁵Zumeist ist die Angabe des Herstellers korrekt, es gab jedoch schon Fälle mit Abweichungen von $\pm 1/10$ mm.

Kapitel 4

Datenauswertung

4.1 Zusammenhang der Messgrößen

Bei einem normalen Pulsheizexperiment werden drei Größen direkt gemessen. Das sind: der Strom I durch den Draht, der Spannungsabfall U entlang der aktiven Drahtlänge¹ und die Oberflächenstrahlung J des Drahtes mittels eines Pyrometers.

Zusätzlich dazu können während eines Experiments mit dem Photopolarimeter simultan die vier STOKES-Parameter der Probe gemessen werden.

Aus diesen gemessenen Größen können dann andere thermophysikalische Größen wie die spezifische Enthalpie H , der elektrische Widerstand ρ_{el} , die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p , die Wärmeleitfähigkeit² λ oder die Temperaturleitfähigkeit a errechnet werden. Aus den STOKES-Parametern folgen die optischen Parameter n und k und somit der normale spektrale Emissionsgrad ε der Probe.

Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Signalen und den daraus bestimm- baren thermophysikalischen Größen soll durch Abbildung 4.1 näher erklärt werden.

In Abbildung 4.1 ist auch noch der Probendurchmesser als direkte Messgröße ein- gezeichnet. Dazu wird eine schnelle CCD-Kamera verwendet, die alle $10.13 \mu s$ ein Bild des Drahtquerschnittes aufnimmt. Bei rein radialer Ausdehnung der Probe kann somit die durch die Erwärmung bedingte Expansion des Drahtes bestimmt werden. Momen- tan ist dieser Teil der Apparatur aber in Reparatur, weshalb in dieser Arbeit nicht darauf eingegangen werden kann.

¹Der Spannungsabfall besteht aus der Differenz zweier getrennter Spannungsmessungen, um somit die Unsicherheit durch den Übergangswiderstand zwischen den Abgriffen und der Probe zu minimieren.

²Die Wärmeleitfähigkeit wird in der Literatur ebenso wie die Wellenlänge mit dem griechischen Buchstaben λ bezeichnet. Das sollte aber in dieser Arbeit zu keiner Verwirrung führen, da aus dem Kontext leicht ersichtlich ist, welche Bedeutung λ gerade hat.

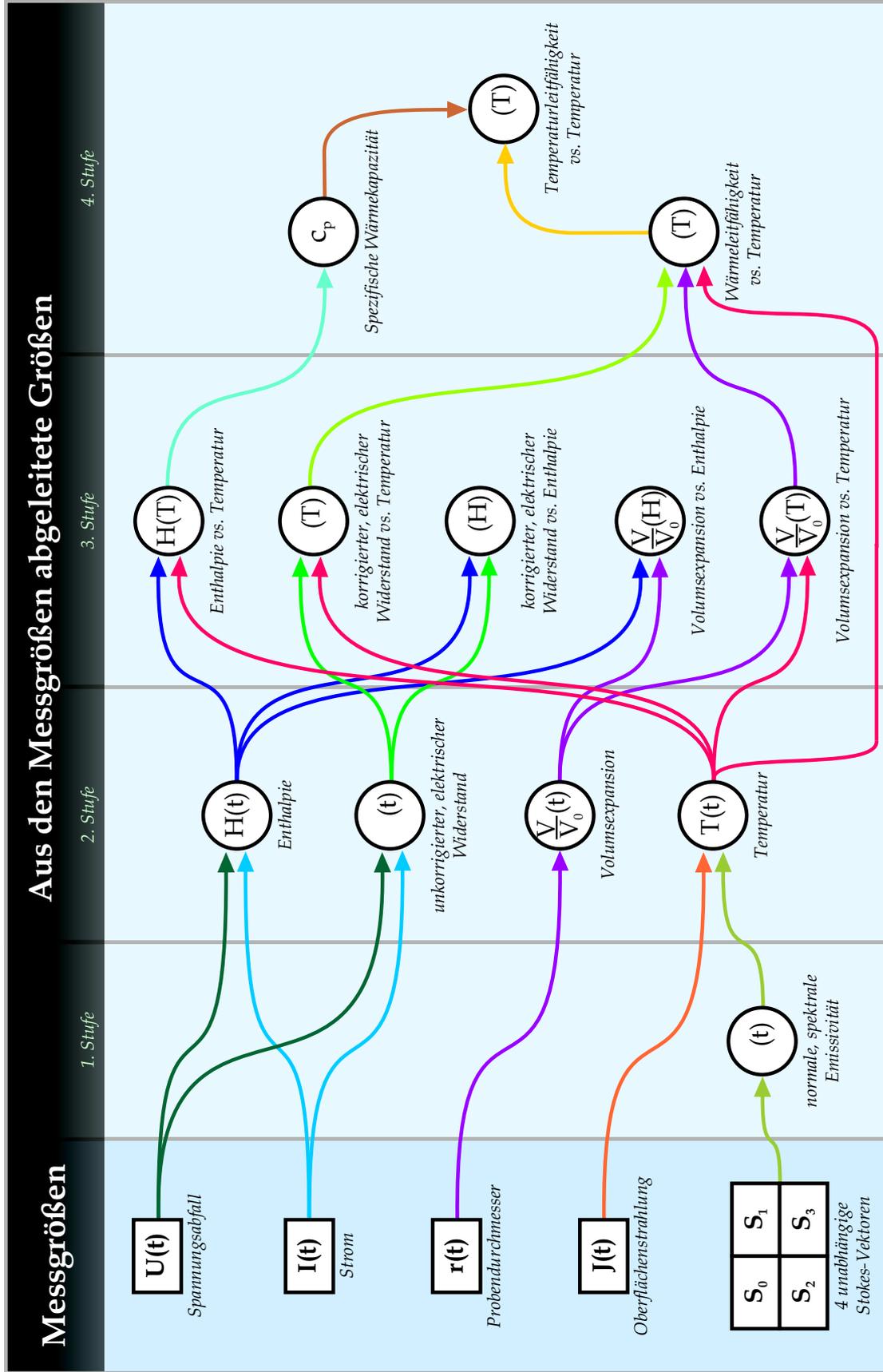


Abbildung 4.1: Darstellung der direkt gemessenen Größen und den daraus errechneten thermophysikalischen Daten. Hierbei bezeichnet t eine zeitabhängige Größe.

4.2 Auswertung der Daten des Pulsheizexperiments

Die Messsignale eines typischen Pulsheizexperiments sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Mit diesen Daten als Eingangsgrößen können alle oben genannten thermophysikalischen Daten errechnet werden, wie im Folgenden kurz dargestellt werden soll.

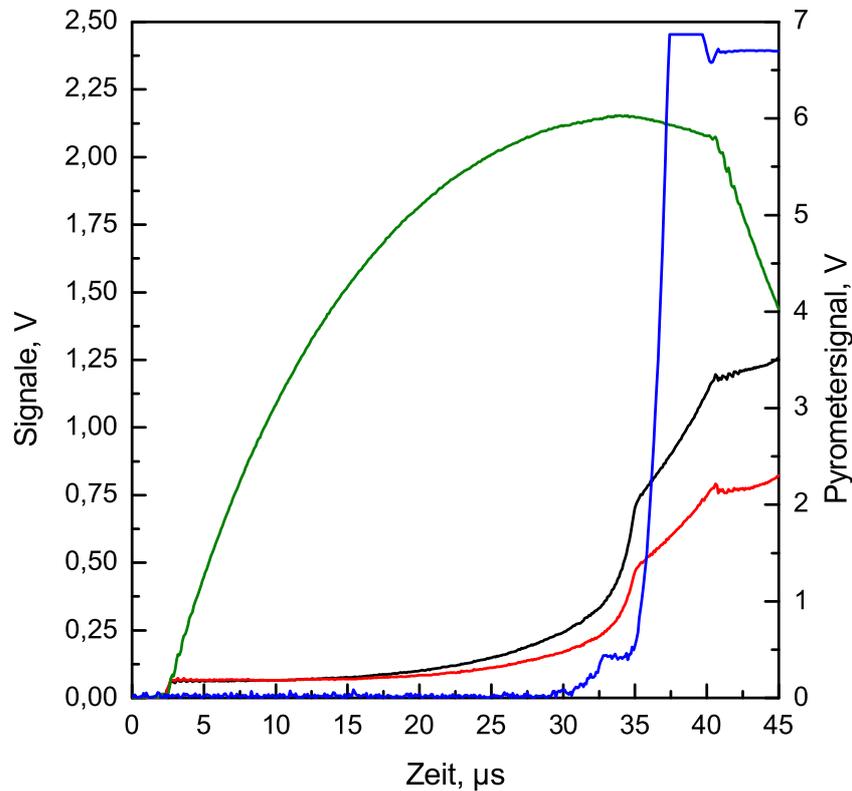


Abbildung 4.2: Die Messsignale eines typischen Pulsexperiments an Gold als Funktion der Zeit. Schwarze und rote Linie: Spannungssignale, grüne Linie: Stromsignal, blaue Linie: Pyrometersignal bei 1570 nm.

Die Temperatur

Die Strahlungstemperatur T_r der Probe kann wie in Gleichung (2.25) beschrieben aus dem Pyrometersignal S und dem Kalibrationsfaktor K ermittelt werden. Es folgt:

$$T_r = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left[\frac{K}{S(T)} + 1 \right]} \quad (4.1)$$

Um aber auf die thermodynamische Temperatur³ der Probe zu kommen, ist die

³Die thermodynamische Temperatur T der Probe wird oftmals auch als Wahre Temperatur bezeichnet.

Kenntnis des Verlaufs des Emissionsgrades ε notwendig. Ist dies der Fall, kann die Wahre Temperatur T aus der Strahlungstemperatur berechnet werden nach:

$$T = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left[\varepsilon \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T_r}} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (4.2)$$

In beiden Gleichungen (4.1) und (4.2) bezeichnet λ streng genommen die mittlere effektive Wellenlänge λ_{T_0-T} . Die Abweichung der Temperaturen ist aber so gering [13], dass meistens entweder die Zentrumswellenlänge des jeweiligen Pyrometers oder die effektive Wellenlänge λ_{eff} verwendet werden kann.

Ist der Emissionsgrad der Probe nicht bekannt, kann nur mit Annahmen über denselben die Wahre Temperatur ermittelt werden. Am häufigsten ist dabei jene Annahme anzutreffen, dass der Emissionskoeffizient sich in der flüssigen Phase der Probe nicht ändert, d.h. ε nimmt während des Schmelzübergangs einen vom Probenmaterial abhängigen Wert an, der in weiterer Folge konstant bleiben soll⁴. Durch diese Annahme kann die Temperatur T_{melt} durch Verhältnisbildung des Signals am Schmelzübergang $S(T_m)$ zum Signal bei beliebig höherer Temperatur $S(T)$ bestimmt werden nach:

$$T_{melt} = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left[\frac{S(T_m)}{S(T)} \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T_m}} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (4.3)$$

Die spezifische Enthalpie

Die von der Probe während eines Experiments aufgenommene spezifische Energie als Funktion der Zeit $Q(t)$ kann erhalten werden aus dem Integral über die elektrische Leistung bezogen auf die Masse m der Probe. Daraus folgt:

$$Q(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_0^t U(t') \cdot I(t') \, dt' \quad (4.4)$$

Die Masse wird hierzu aus den geometrischen Abmessungen der Probe (Länge l und Radius r bei Raumtemperatur) und der spezifischen Dichte d des Probenmaterials errechnet⁵.

Bei einem isobaren Vorgang, als der das Pulsheizexperiment in guter Näherung gesehen werden kann, entspricht die von der Probe aufgenommene Energie der Zunahme der spezifischen Enthalpie derselben. Somit gilt:

$$\Delta H = H(t) - H_0 = Q(t) \quad (4.5)$$

wobei H_0 normalerweise die Enthalpie bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck darstellt und üblicherweise Null gesetzt wird.

⁴Das entspricht der Bedingung $\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon(T_m)} = 1$.

⁵Wie leicht zu sehen ist, gilt: $m = d \cdot V = d \cdot r^2 \pi l$. Hierbei stellt V das Volumen der Probe dar. Um eine weitere Doppeldeutigkeit zu umgehen, wird die Dichte mit d und nicht mit dem sonst üblichen Buchstaben ρ bezeichnet.

Bei den verwendeten Geschwindigkeiten der Pulsheizexperimente können relevante Wärmeverluste der Probe nur durch Abstrahlung von der Oberfläche zustande kommen. Wie mit Hilfe des STEFAN-BOLTZMANN-Gesetzes gezeigt werden kann [13], sind diese jedoch verschwindend⁶.

Die Schmelzenthalpie

Um die Schmelzenthalpie ΔH_s zu erhalten, wird die Enthalpie als Funktion der Temperatur aufgetragen, wobei am Schmelzübergang ein Haltepunkt in der Temperatur aufscheint. Wird nun jeweils ein Fit für die Enthalpie in der festen und der flüssigen Phase gemacht⁷ und durch den Haltepunkt der Temperatur eine vertikale Linie gelegt, so ergibt sich die Schmelzenthalpie aus den Schnittpunkten dieser drei Kurven. ΔH_s wird aus der Zunahme von H zwischen Beginn und Ende des Schmelzübergangs berechnet.

Die spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p entspricht laut Definition der Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{konst.}} \quad (4.6)$$

Diese Ableitung muss numerisch durchgeführt werden, da der Verlauf von $H(T)$ am Schmelzübergang oft nicht eindeutig ist. Einfacher ist hingegen, die Wärmekapazität c_p aus der Steigung der Regressionsgeraden aus der Darstellung der Enthalpie als Funktion der Temperatur zu erhalten.

Der elektrische Widerstand

Ähnlich der Enthalpie wird der spezifische elektrische Widerstand der Probe aus den direkt ermittelten elektrischen Messsignalen Spannung $U(t)$ und Strom $I(t)$ ermittelt nach:

$$\rho_{IG}(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \cdot \frac{r_0^2 \pi}{l} \quad (4.7)$$

Hierbei bezeichnet ρ_{IG} den spezifischen elektrischen Widerstand bezogen auf die Geometrie bei Raumtemperatur (RT), r_0 ist der Radius bei RT und l die Länge.

Aufgrund der thermischen Ausdehnung ändert sich der spezifische elektrische Widerstand mit der Temperatur. Dies kann bei Kenntnis der Ausdehnung leicht rechnerisch

⁶Für ein typisches Experiment an Gold ($r = 0.25$ mm und $l = 50$ mm) betragen die Strahlungsverluste bei einer Endtemperatur von 2200 K und einem angenommenen Gesamtemissionsgrad von Eins ~ 105 W, wohingegen die eingebrachte Energie ca. 5 – 6 MW beträgt.

⁷Für die feste Phase sind das im Allgemeinen lineare (seltener quadratische) Fits. In der flüssigen Phase werden ausschließlich lineare Regressionen verwendet.

risch berücksichtigt werden, wodurch sich der spezifische elektrische Widerstand ρ der Probe ergibt aus:

$$\rho(t) = \rho_{IG} \cdot \left(\frac{V(t)}{V_0} \right) = \rho_{IG} \cdot \left(\frac{r(t)}{r_0} \right)^2 \quad (4.8)$$

wobei V und r das Volumen bzw. den Radius der Probe bezeichnen und der Index 0 die Größen bei RT.

Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit und das WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-Gesetz

Nachdem in dieser Arbeit der Schwerpunkt nicht auf der Bestimmung thermophysikalischer Daten liegt, soll der folgende Abschnitt nur zur Vervollständigung dienen und wird deswegen nur kurz ausgeführt.

Der prinzipielle Mechanismus der Wärmeleitung in flüssigen Reinmetallen basiert auf Elektronenleitung. Obwohl die Phononen bzw. das Gitter zur Wärmeleitung in der festen Phase einen signifikanten Beitrag liefern können, ist die Elektronenleitung in der Nähe des Schmelzpunktes dominierend [29]. Für all jene Fälle (sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase), bei denen die Elektronenleitung dominierend ist⁸, kann die Wärmeleitfähigkeit λ aus dem elektrischen Widerstand mittels des WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-Gesetzes ermittelt werden:

$$\lambda = \frac{L \cdot T}{\rho} \quad (4.9)$$

Die Größe L in Gleichung (4.9) ist die LORENZ-Zahl und hat den theoretisch errechneten Wert $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ [31]. Obwohl die LORENZ-Zahl für alle Metalle theoretisch den selben Wert haben sollte, kann der experimentell bestimmte Wert abhängig vom Material und der Temperatur variieren⁹.

Die Temperaturleitfähigkeit a ergibt sich nun mit der Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit aus Gleichung (4.9) nach:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot d} = \frac{L \cdot T}{\rho_{IG} \cdot c_p \cdot d_0} \quad (4.10)$$

Die Größen d bzw. d_0 bezeichnen die Dichte des Probenmaterials bzw. die Dichte bei Raumtemperatur. Aus Gleichung (4.10) ist ersichtlich, dass die Temperaturleitfähigkeit keine Abhängigkeit bezüglich der thermischen Ausdehnung der Probe aufweist.

⁸Dies ist für fast alle Reinmetalle, die als Festkörper keine Phasentübergänge zeigen, gültig. Bei Metallen mit Phasentübergängen und bei Legierungen kann der Beitrag des Gitters und der Phononen zur Leitfähigkeit beträchtliche Ausmaße annehmen [30].

⁹Nach [32] variiert zum Beispiel die LORENZ-Zahl für reines Kupfer über einen Bereich von $(2.23 - 2.60) \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$.

4.3 Datenauswertung der DOAP-Messungen

Wie der Formalismus für eine Messung mit dem Photopolarimeter funktioniert, wurde in Abschnitt 3.1.6 gezeigt. Im Folgenden soll nun kurz dargestellt werden, wie aus den erhaltenen Intensitäten (siehe dazu Abbildung (4.3)) die optischen Konstanten und somit in weiterer Folge der normale spektrale Emissionsgrad ermittelt wird.

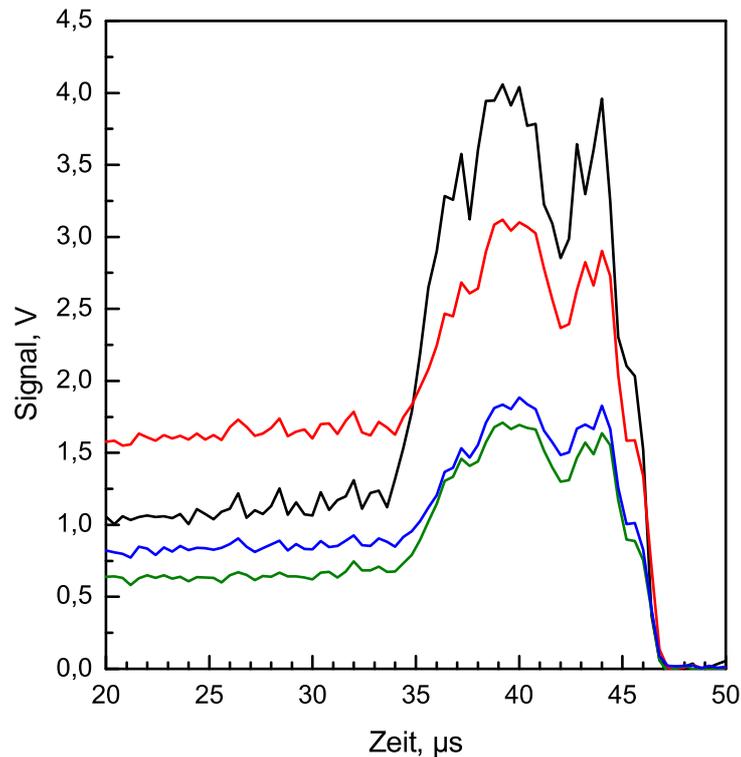


Abbildung 4.3: Die Signale der vier Intensitäten eines DOAP-Experiments an Gold als Funktion der Zeit. Schwarze Linie: I_0 , rote Linie: I_1 , grüne Linie: I_2 , blaue Linie: I_3 . Sehr gut ist das Ende der stabilen flüssigen Phase bei $47 \mu\text{s}$ am Abfall der Signale auf Null zu erkennen.

Um die Datenauswertung des DOAPs einigermaßen verständlich zu erklären, ist ein kurzer Exkurs in die Wellenausbreitung notwendig.

Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an einer ebenen Grenzfläche zweier homogener isotroper Medien

Trifft eine ebene optische Welle auf die ebene Grenzfläche zweier homogener, optisch isotroper Medien 1 und 2 (jedes soll in seinem Halbraum unendlich ausgedehnt sein), so wird ein Teil der Welle reflektiert und ein Teil gebrochen (transmittiert) werden. Die Wellenvektoren aller drei Wellen liegen in einer Einfallsebene aufgespannt aus dem Wellenvektor der einfallenden Welle und der Grenzflächennormale. Der Reflexionswinkel ist

gleich dem Einfallswinkel, und der Brechungswinkel ist gegeben aus dem Einfallswinkel mit:

$$\frac{\underline{n}_1}{\underline{n}_2} = \frac{\sin \theta_t}{\sin \theta_i} \quad (4.11)$$

wobei θ_i und θ_t den Einfallswinkel bzw. den Brechungswinkel bezogen auf die Grenzflächennormale bezeichnen¹⁰ (Siehe zur Darstellung der Winkel Abbildung 4.4). Die Größe \underline{n}_1 stellt dabei den komplexen Brechungsindex des Mediums dar, in dem sich die einfallende und reflektierte Welle ausbreiten, \underline{n}_2 ist der komplexe Brechungsindex des Ausbreitungsmediums der gebrochenen Welle.

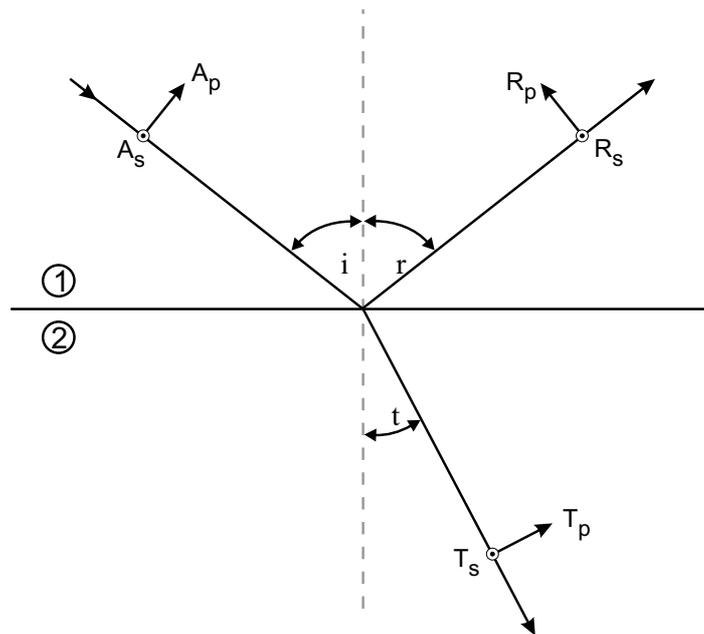


Abbildung 4.4: Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an einer ebenen Grenzfläche. In der Zeichnung fällt die Einfallsebene mit der Papierebene zusammen. Die drei Teilwellen können zerlegt werden in einen Anteil parallel (Index p) und senkrecht (Index s) zur Einfallsebene. 1 und 2 kennzeichnen die beiden unterschiedlichen Medien.

Wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt wurde, kann der komplexe Brechungsindex $\underline{n} = n - i \cdot k$ ausgedrückt werden aus dem reellen Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizienten k . Für ein transparentes (dielektrisches) Medium ist $k = 0$, wohingegen für ein absorbierendes Medium wie einen Leiter im Allgemeinen $k \neq 0$ gilt.

Die komplexen Amplituden des elektrischen Vektors der einfallenden, reflektierten und gebrochenen Welle werden mit A , R , und T bezeichnet. Jeder Vektor wird in zwei Komponenten parallel (Index p) und normal (Index s) zur Einfallsebene zerlegt. Die FRESNEL-Gleichungen (siehe zum Beispiel [27]) verknüpfen nun die p und s Komponenten der Amplitude der reflektierten bzw. gebrochenen Welle mit den p und s Komponenten der einfallenden Welle. Es gilt:

¹⁰Die Indices werden in der Literatur üblicherweise nach englischer Konvention mit i (*incident*) für den einfallenden Strahl, r (*reflected*) für den reflektierten Strahl und t (*transmitted*) für den gebrochenen Strahl bezeichnet.

$$R_p = \frac{\underline{n}_2 \cos \theta_i - \underline{n}_1 \cos \theta_t}{\underline{n}_2 \cos \theta_i + \underline{n}_1 \cos \theta_t} \cdot A_p = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \cdot A_p \quad (4.12)$$

$$R_s = \frac{\underline{n}_1 \cos \theta_i - \underline{n}_2 \cos \theta_t}{\underline{n}_1 \cos \theta_i + \underline{n}_2 \cos \theta_t} \cdot A_s = \frac{-\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \cdot A_s \quad (4.13)$$

$$T_p = \frac{2 \cdot \underline{n}_1 \cos \theta_i}{\underline{n}_1 \cos \theta_t + \underline{n}_2 \cos \theta_i} \cdot A_p = \frac{2 \cdot \sin \theta_t \cdot \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t) \cdot \cos(\theta_i - \theta_t)} \cdot A_p \quad (4.14)$$

$$T_s = \frac{2 \cdot \underline{n}_1 \cos \theta_i}{\underline{n}_1 \cos \theta_i + \underline{n}_2 \cos \theta_t} \cdot A_s = \frac{2 \cdot \sin \theta_t \cdot \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \cdot A_s \quad (4.15)$$

Aus den obigen FRESNEL-Gleichungen können nun einige allgemeine Schlüsse gezogen werden. Im Spezialfall einer p -polarisierten einfallenden Welle¹¹ folgt aus Gleichungen (4.13) und (4.15), dass auch die reflektierte und gebrochene Welle p -polarisiert ist. Analoges gilt auch für eine s -polarisierte einfallende Welle. Man spricht in diesem Zusammenhang von den *Eigenpolarisationen* der Reflexion bzw. der Brechung an einer ebenen Grenzfläche zweier optisch isotroper Medien.

Im Falle zweier transparenter Medien sind mit Ausnahme der Totalreflexion der Einfallswinkel und der Reflexionswinkel rein reell. Aus Gleichungen (4.12)-(4.15) folgt, dass der Phasensprung der Komponenten des elektrischen Feldvektors der reflektierten und gebrochenen Welle entweder Null oder π ist. Somit folgt bei einer linear polarisierten einfallenden Welle, dass auch die reflektierte bzw. gebrochene Welle linear polarisiert ist.

Fällt nun eine Welle auf die Grenzfläche eines dielektrischen und eines absorbierenden Mediums, folgt aus Gleichung (4.11), dass der Brechungswinkel komplex wird¹². Die Phasenänderungen der Komponenten des elektrischen Feldvektors der reflektierten bzw. gebrochenen Welle sind dann im Allgemeinen von null oder π verschieden. Eine linear polarisierte Welle wird nach Reflexion bzw. Brechung an einer Isolator-Leiter-Grenzfläche elliptisch polarisiert.

Die komplexen FRESNEL-Koeffizienten der Reflexion \underline{r}_p und \underline{r}_s für die p und s Komponenten werden definiert durch:

$$\underline{r}_p = \frac{\underline{R}_p}{\underline{A}_p} = |r_p| \cdot e^{i\delta_p} \quad (4.16)$$

$$\underline{r}_s = \frac{\underline{R}_s}{\underline{A}_s} = |r_s| \cdot e^{i\delta_s} \quad (4.17)$$

und mit:

¹¹d.h. die Welle ist linear polarisiert mit der Schwingungsrichtung parallel zur Einfallsebene.

¹²Die gebrochene Welle ist eine inhomogene Welle, da die Flächen konstanter Amplitude und konstanter Phase im Allgemeinen nicht mehr zusammenfallen. Eine Ausnahme bildet der Fall bei senkrechtem Einfallswinkel [4].

$$|r_p| = \frac{|R_p|}{|A_p|} \quad \delta_p = \phi_{rp} - \phi_{ip} \quad (4.18)$$

$$|r_s| = \frac{|R_s|}{|A_s|} \quad \delta_s = \phi_{rs} - \phi_{is} \quad (4.19)$$

In den obigen Gleichungen sind $|A_p|$, $|A_s|$, $|R_p|$ und $|R_s|$ die reellen Amplituden und ϕ_{ip} , ϕ_{is} , ϕ_{rp} und ϕ_{rs} die anfänglichen Phasen der harmonischen Schwingung des elektrischen Vektors der p - bzw. s -polarisierten Komponenten der einfallenden und reflektierten Welle.

Die ellipsometrischen Parameter ψ und Δ werden nun definiert aus dem Verhältnis η der komplexen Reflexionskoeffizienten:

$$\eta = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.20)$$

Somit gilt:

$$\tan\psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad \text{und} \quad (4.21)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s = (\phi_{rp} - \phi_{rs}) - (\phi_{ip} - \phi_{is}) \quad (4.22)$$

Gleichung (4.20) besagt, dass $\tan\psi$ der Änderung des Verhältnisses der reellen Amplituden der orthogonalen Komponenten des elektrischen Vektors bei der Reflexion entspricht. Δ bestimmt die Änderung der Phasenlage der orthogonalen Komponenten der einfallenden Welle bei Reflexion an der Grenzfläche.

Die Messung von ψ und Δ mit einer geeigneten Methode erlaubt es nun, den komplexen Brechungsindex \underline{n}_2 des reflektierenden Mediums aus dem komplexen Brechungsindex \underline{n}_1 des Mediums der einfallenden Welle zu bestimmen, wenn der Einfallswinkel θ_i bekannt ist [15].

Ist das Medium 1, in dem sich die einfallende und reflektierte Welle bewegen, transparent (d.h. $k = 0$), ist \underline{n}_2 verknüpft mit n_1 durch:

$$\underline{n}_2 = n_2 - i \cdot k_2 = n_1 \cdot \tan\theta_i \cdot \sqrt{1 - \frac{4\eta \cdot \sin^2\theta_i}{(1 + \eta)^2}} \quad (4.23)$$

Gleichung (4.23) wird auch als die fundamentale Grundgleichung der Ellipsometrie bezeichnet.

Auswertung der DOAP-Daten

Aus den 4 gemessenen Intensitäten wird mit Hilfe von Gleichung (3.2) mittels der Gerätematrix \mathcal{F} , die aus einer Kalibration vorher bestimmt werden muss, der STOKES-Vektor \mathbf{S} errechnet. Aus dessen 4 Komponenten können in einem weiteren Schritt die ellipsometrischen Parameter ψ und Δ aus den Gleichungen (3.5) bestimmt werden.

Wie im vorherigen Abschnitt über Reflexion an einer Grenzfläche zwischen 2 Medien gezeigt werden konnte, lässt sich aus ψ und Δ direkt der komplexe Brechungsindex $\underline{n}_2 = n_2 - i \cdot k$ der leitenden Oberfläche (diese entspricht im Experiment der Probenoberfläche) bestimmen, wenn sowohl der Einfallswinkel θ_i als auch der Brechungsindex \underline{n}_1 bekannt sind. Das Medium 1 der einfallenden Welle ist im Experiment Luft bzw. Inertgas (d.h. transparent und somit ist $k_1 = 0$), womit einer Auswertung von Gleichung (4.23) nichts mehr im Wege steht, da der Einfallswinkel durch den experimentellen Aufbau fest mit $\theta_i = 70^\circ$ vorgegeben ist.

Somit bleibt nur noch zu klären, wie aus den optischen Parametern n und k der Probenoberfläche der Emissionsgrad erhalten wird.

Mit den komplexen Reflexionskoeffizienten \underline{r}_p und \underline{r}_s , definiert in Gleichung (4.16), können nun die Reflexionsvermögen \mathcal{R}_p und \mathcal{R}_s für p bzw. s -Polarisation geschrieben werden als:

$$\mathcal{R}_p = \frac{|R_p|^2 \cos\theta_r}{|A_p|^2 \cos\theta_i} = \frac{|R_p|^2}{|A_p|^2} = |r_p|^2 \quad (4.24)$$

$$\mathcal{R}_s = \frac{|R_s|^2 \cos\theta_r}{|A_s|^2 \cos\theta_i} = \frac{|R_s|^2}{|A_s|^2} = |r_s|^2 \quad (4.25)$$

Hierbei bezeichnet θ_r den Reflexionswinkel. Fasst man nun Gleichungen (4.24) und (4.25) zusammen, so erhält man den Anteil der einfallenden Welle \mathcal{R} , der pro Zeit- und Flächeneinheit der Grenzfläche reflektiert wird, mit:

$$\mathcal{R} = \frac{(|R_p|^2 + |R_s|^2) \cos\theta_r}{(|A_p|^2 + |A_s|^2) \cos\theta_i} = \frac{\mathcal{R}_p \cdot |A_p|^2 + \mathcal{R}_s \cdot |A_s|^2}{|A_p|^2 + |A_s|^2} \quad (4.26)$$

Für senkrechten Einfall¹³ der Welle verschwindet der Unterschied zwischen der p und der s -Komponente, sodass aus Gleichungen (4.12), (4.13) und (4.26) folgt:

$$\mathcal{R}_\perp = \mathcal{R}_p = \mathcal{R}_s = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2 \quad (4.27)$$

Für den experimentell realisierten Fall, dass das Medium 1, in dem sich die einfallende und reflektierte Welle ausbreiten, transparent ist (d.h. $k = 0$), wird aus Gleichung (4.27):

$$\mathcal{R}_\perp = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad (4.28)$$

¹³Größen werden zur Kennzeichnung mit dem Index \perp versehen.

Da die Energieerhaltung gewährleistet sein muss, gilt für die reflektierten, absorbierten und transmittierten Anteile einer auf eine Oberfläche treffenden Welle:

$$\mathcal{R} + \mathcal{A} + \mathcal{T} = 1 \quad (4.29)$$

wobei \mathcal{A} und \mathcal{T} die absorbierten bzw. transmittierten Anteile bezeichnen. Für undurchsichtige Medien fällt das Transmissionsvermögen \mathcal{T} aus Gleichung (4.29) heraus und aus dem KIRCHHOFF-Gesetz folgt somit für den normalen Emissionsgrad ε_{\perp} :

$$\varepsilon_{\perp} = 1 - \mathcal{R}_{\perp} = 1 - \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} = \frac{4n_1n_2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad (4.30)$$

Somit kann aus den vier gemessenen Intensitäten aus Gleichung (4.30) der normale Emissionsgrad (genauer gesagt der normale spektrale Emissionsgrad $\varepsilon_{\perp,\lambda}$, da die optischen Konstanten frequenzabhängig sind und durch die Messung nur bei der Wellenlänge des Photopolarimeters¹⁴ bestimmt werden können) eindeutig aus den optischen Konstanten bestimmt werden.

¹⁴Das μs -DOAP in Graz operiert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 684.5$ nm, daraus ergibt sich als Resultat: $\varepsilon_{\perp,684.5 \text{ nm}}$.

4.4 Kalibration am Schwarzkörper

Zur Kalibration eines Pyrometers am Schwarzkörper wird das Signal am Ausgang der Verstärkereinheit aufgezeichnet. Ein typisches Signal bei der Kalibration ist in Abbildung 4.5 zu sehen.

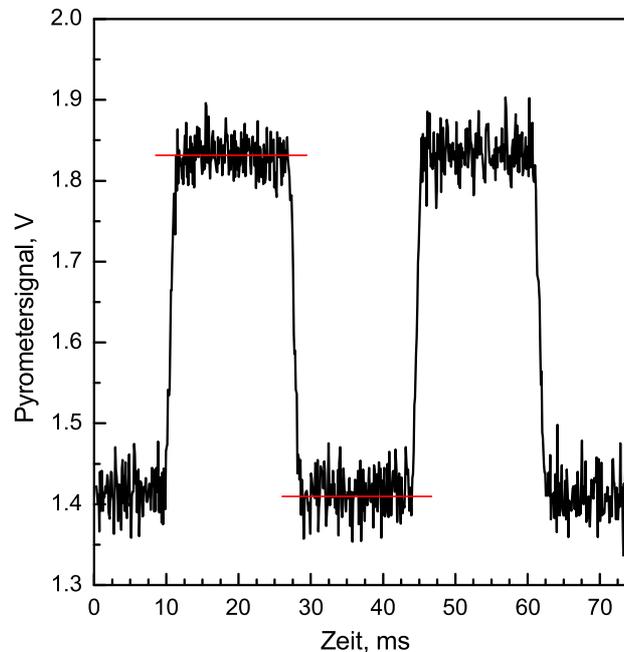


Abbildung 4.5: Pyrometersignal bei der Kalibrierung des 1570 nm Pyrometers bei einer Temperatur des Schwarzkörpers von 1500°C. Im Strahlengang war zur Abschwächung ein Neutralsichtfilter OD: 0.5 sowie ein Fenster mit 5 mm Dicke. Bedingt durch die positiv vorgespannte Diode liegt das Dunkelsignal bei ca. 1.85 V, und der Ausschlag des Pyrometers ist bezogen auf die Dunkelspannung negativ.

Wie in obiger Abbildung zu sehen ist, ist das Signal periodisch, da nach den in Abschnitt 3.1.7 angeführten Gründen ein Chopper in den Strahlengang eingebracht wird. Weiters befanden sich bei der gezeigten Kalibration ein Neutralsichtfilter mit einer optischen Dichte¹⁵ von 0.5 zur Abschwächung des Signals und ein Fenster mit einer Dicke von 5 mm im Strahlengang. Das Signal in Abbildung 4.5 entspricht mehr als zwei vollen Perioden.

Die einzelnen Teilstücke des Signals werden nun getrennt und für jeweils beide Teilstücke des Dunkelsignals und des Pyrometersausschlags die Mittelwerte über das Signal bestimmt. Dies dient dazu, um ein besseres Signal/Rauschverhältnis zu erreichen, da das Pyrometersignal mit Rauschen überlagert ist. Das absolute Pyrometer-

¹⁵Die optische Dichte gibt die Abschwächung des Neutralsichtfilters an durch 10^{-OD} ; d.h. im gezeigten Fall wird die Intensität durch den Filter auf 31.6% abgeschwächt.

signal $S(T)$ ergibt sich aus dem Betrag der Differenz des Dunkelsignals S_{DS} und des Pyrometerausschlags $S_{Sig}(T)$ durch:

$$S(T) = |S_{Sig}(T) - S_{DS}| \quad (4.31)$$

Hierzu wurde S_{DS} unabhängig von der Temperatur angenommen, was in guter Näherung erfüllt ist. Trotzdem variiert die Dunkelspannung ein wenig mit der Zeit, sodass S_{DS} bei jeder Kalibrationstemperatur erneut bestimmt werden muss.

Ist das Signal $S(T)$ des Pyrometers bekannt, kann die Kalibrationskonstante K bei der jeweiligen Temperatur des Schwarzkörpers nach Gleichung 2.25 bestimmt werden durch:

$$K = S(T) \cdot \left[e^{\frac{\epsilon_2}{\lambda T}} - 1 \right] \quad (4.32)$$

Wird diese Auswertung auf das Signal bei jeder Kalibrationstemperatur angewandt, so erhält man als Resultat einen Zusammenhang zwischen der Kalibrationskonstante K und der Temperatur T , da (wie schon in Abschnitt 2.3.1 erwähnt) $K = K(T)$ ist.

Kapitel 5

Messungen

5.1 Emissionsgrad von Reinmetallen

Dieser Teil der Arbeit beinhaltet die Ergebnisse der Messungen der Emissionskoeffizienten am Schmelzübergang und in der flüssigen Phase von 10 Reinmetallen, die im Rahmen dieser Dissertation untersucht worden sind. Zu den untersuchten Metallen gehören (in alphabetischer Reihenfolge): Gold, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Platin, Rhenium, Silber, Titan, Vanadium und Zirkon. Die zu den jeweiligen Metallen gehörenden Materialdaten sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.1: *Materialinformationen zu den in dieser Arbeit untersuchten Reinmetallen.*

∅ Nomineller Durchmesser der Drahtproben

* Reinheit bezogen auf die Metallbasis

k.A. keine Angabe

Material —	Reinheit wt. %	∅ mm	Behandlung —	Hersteller bzw. Lieferant —
Gold	99.99+	0.5	k.A.	Goodfellow Cambridge Limited
Kobalt	99.995	0.5	k.A.	Alfa Aesar
Kupfer	99.996	0.5	wie gezogen	Advent Research Materials
Molybdän	99.95	0.5	geglüht	Goodfellow Cambridge Limited
Platin	99.99+	0.5	geglüht	Advent Research Materials
Rhenium	99.97*	0.5	k.A.	Alfa Aesar
Silber	99.99	0.5	geglüht	Advent Research Materials
Titan	99.96	0.5	wie gezogen	Goodfellow Cambridge Limited
Vanadium	99.8+	0.5	wie gezogen	Goodfellow Cambridge Limited
Zirkon	99.2*	0.5	wie gezogen	Goodfellow Cambridge Limited

Die Messungen an den Reinmetallen lassen sich nochmals in zwei getrennte Gruppen unterteilen:

- Kupfer¹ und die Edelmetalle Gold, Silber und Platin: Aufgrund der ähnlich niedrigen Schmelzpunkte² kann die Temperaturmessung (mit Ausnahme von Platin) nicht mehr mit dem 650 nm Pyrometer erfolgen, sondern es muss auf das Pyrometer bei 1570 nm ausgewichen werden. Aufgrund der zu stark differierenden Wellenlängen des DOAPs und der Strahlungstemperatur ist eine Bestimmung der Wahren Temperatur nicht möglich. Es kann (wie in Abschnitt 4.2 besprochen) nur eine Annahme über den Verlauf des Emissionsgrades gemacht werden, um eine Temperatur zu erhalten, die der Wahren Temperatur nahe kommt.
- Die Übergangsmetalle: Kobalt, Molybdän, Rhenium, Titan, Vanadium und Zirkon. Bei diesen sechs Metallen (und Platin aus der Gruppe der Edelmetalle) ist der Schmelzpunkt temperaturmäßig hoch genug, um mit dem 650 nm Pyrometer messen zu können. Diese Strahlungstemperaturen können mit den Emissionsdaten des Photopolarimeters in Wahre Temperaturen umgerechnet werden. Dieses Verfahren wird bei Kobalt explizit gezeigt werden, damit der Unterschied zwischen der Strahlungstemperatur T_r , der Wahren Temperatur T und der Temperatur T_{melt} unter Annahme von $\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon(T_m)} = 1$ deutlich wird.

5.1.1 Beschreibung eines typischen Messresultats

Im Folgenden soll nun ein typisches Ergebnis für die photopolarimetrische Bestimmung des Emissionsgrades näher erörtert werden. Aufgrund der Emissionsgradbestimmung aus dem von der Probe reflektierten Laserlicht ist das Ergebnis nicht unabhängig von der Beschaffenheit der Probenoberfläche. Unebenheiten, Rillen oder Texturen können das Ergebnis stark beeinflussen, sodass eine sichere Bestimmung des Emissionsgrades für die feste Phase mit dem verwendeten DOAP nur mit sehr großem Aufwand möglich ist³. Versuche mit unterschiedlicher Probenpräparierung vor dem Experiment haben gezeigt, dass zum Beispiel durch Aufrauhern der Oberfläche mit Schleifpapier der Emissionsgrad erhöht werden kann. Als Folge davon ist der Wert von ε für die feste Phase nur als Anhaltspunkt zu verstehen und ersichtlich, dass das μs -DOAP als Messgerät zur Bestimmung des Emissionsgrades am Schmelzen und in der flüssigen Phase konzipiert ist.

Während des Schmelzens wird die Probe jedoch flüssig, und die Oberfläche beginnt sich aufgrund der Oberflächenspannung zu glätten. Das ist während eines Experiments

¹Kupfer ist ein Halbedelmetall, wird aber in dieser Arbeit aufgrund der ähnlichen Eigenschaften mit den Edelmetallen angeführt.

²Die Schmelzpunkte von Gold, Silber und Kupfer liegen im Bereich von $\sim 1234 - 1357$ K (siehe Tabelle 5.2).

³Hierzu müsste die Probe unter Vakuum gezielt bis zur Schmelze erwärmt werden, um ein *Ausheilen* dieser Oberflächenstrukturen erzielen zu können. Dieser Vorgang muss abhängig vom Material mehrmals durchgeführt werden. Die Bestimmung von ε kann danach auch für die feste Phase durchgeführt werden.

Tabelle 5.2: Schmelzpunkte und Pyrometerinformationen zu den vermessenen Reinmaterialien.

T_m	Schmelztemperatur nach ITS-90
λ	Pyrometerwellenlänge
*	Messungen ursprünglich nach ITPS-68 durchgeführt und nach ITS-90 korrigiert
†	T_m nur aus verschiedenen Werten angenommen, da kein eindeutiger Literaturwert existiert

Material —	T_m K	Pyrometer #	λ nm
Gold	1337.33 [10]	3	1569.5
Kobalt	1768.15 [33]	1	649.7
Kupfer	1357.77 [10]	3	1569.5
Molybdän	2893 [34]*	1	649.7
Platin	2042 [29]	1	649.7
Rhenium	3458 †	1	649.7
Silber	1234.93 [10]	3	1569.5
Titan	1945 [35]*	1	649.7
Vanadium	2201 †	1	649.7
Zirkon	2127 [36]*	1	649.7

typischerweise als plötzlicher Abfall des Emissionsgrades zu erkennen⁴. Am Ende des Schmelzübergangs stellt sich dann ein von der Vorbehandlung der Probe unabhängiger und über mehrere Experimente reproduzierbarer Emissionsgrad ein.

In der flüssigen Phase des Probenmaterials gibt es dann prinzipiell drei mögliche Verhalten des Emissionsgrades. Der Emissionsgrad:

- sinkt in der flüssigen Phase
- bleibt in der flüssigen Phase konstant
- steigt in der flüssigen Phase

Die Annahme $\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon(T_m)} = 1$ lässt nur die Möglichkeit eines konstanten Emissionsgrades zu. Experimentell kann nun tatsächlich gezeigt werden, dass alle 3 Fälle des Emissionsverhaltens auftreten und die obige Annahme widerlegt werden kann [37]. Trotzdem zeigt es sich, dass die Annahme eines konstanten Emissionsgrades für die flüssige Phase eine oftmals brauchbare Näherung darstellt, falls keine direkte Möglichkeit zur Bestimmung von ε zur Verfügung steht.

Die in diesem Kapitel präsentierten Messungen des Emissionsgrades sind als Mittelwerte von mehreren Einzelmessungen zu verstehen. Die jeweilige Anzahl der Einzelmessungen ist für jedes Material angeführt.

⁴Eine glatte Oberfläche reflektiert besser, woraus aus dem KIRCHHOFFSchen Gesetz direkt folgt, dass der Absorptions- bzw. Emissionsgrad abnehmen muss.

5.1.2 Gold

Gold ist eines der drei Metalle, deren Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt als Temperaturfixpunkt in der ITS-90 verwendet werden. Das hat den messtechnischen Vorteil, dass der Schmelzpunkt dieser Metalle⁵ hinreichend genau bekannt ist.

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, ist für Gold, aufgrund der Schmelztemperatur, nur eine pyrometrische Bestimmung im IR möglich, in unserem Fall bei 1570 nm. Deswegen kann die Strahlungstemperatur (bei 1570 nm ermittelt) nicht mit dem Emissionsgrad bei 684.5 nm zur Wahren Temperatur verknüpft werden. Dafür kann aus der Strahlungstemperatur am Schmelzübergang und der bekannten Schmelztemperatur zusätzlich der Emissionsgrad von Gold bei 1570 nm ($\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m)$) am Schmelzen berechnet werden.

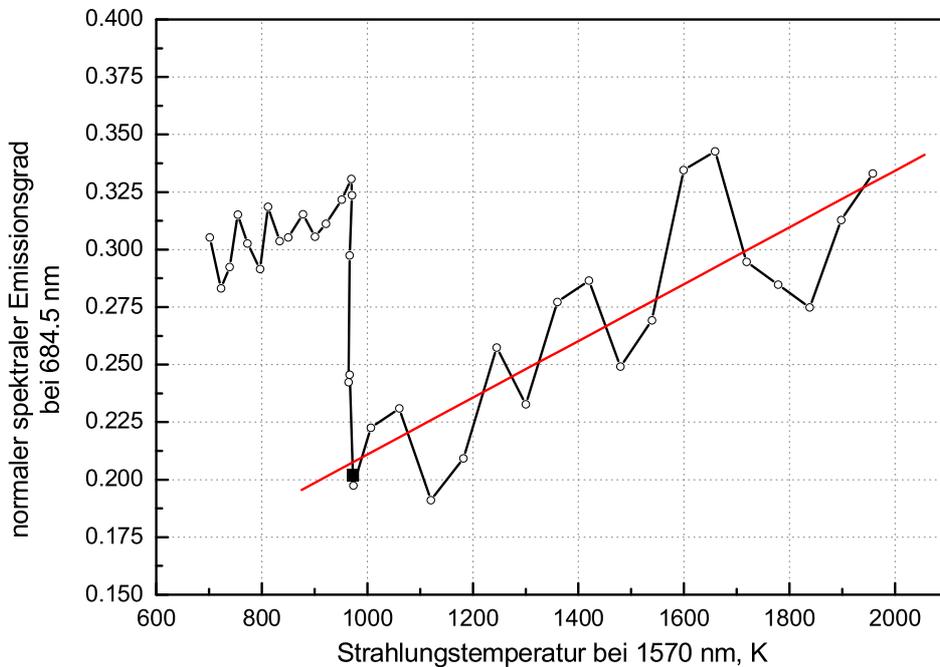


Abbildung 5.1: *Normaler spektraler Emissionsgrad von Gold bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 1570 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Quadrat: Literaturwert aus [38] interpoliert für $\lambda = 684.5 \text{ nm}$.*

Der in Abbildung 5.1 dargestellte Emissionsgradverlauf ist ein Mittelwert aus 5 Einzelmessungen. Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.208$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.0876 + 1.2337 \cdot 10^{-4} \cdot T_r \quad 973 \text{ K} < T_r < 2000 \text{ K} \quad (5.1)$$

⁵Außer Gold sind auch noch Silber und Kupfer als Fixpunkte in Verwendung (siehe dazu Abschnitt 2.3 oder [10]).

Aus der Strahlungstemperatur bei 1570 nm am Schmelzübergang errechnet sich für Gold ein Wert für das Emissionsvermögen bei 1570 nm von $\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m) = 0.078$. Zum Vergleich sei der Wert aus [39] mit $\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m) = 0.095$ erwähnt.

Für Gold ergibt sich, wie in Abbildung 5.1 gut zu erkennen ist, in der flüssigen Phase eine starke Zunahme des Emissionsgrades. Dieses Verhalten ist auch bei den anderen Edelmetallen im Verlaufe dieser Arbeit ersichtlich. Auf eine mögliche Deutung dieses Sachverhalts wird in einem späteren Kapitel dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.3) Bezug genommen werden.

Ebenfalls ist allen im Verlaufe dieser Arbeit untersuchten Edelmetallen gemeinsam, dass der Wert des Emissionsgrades am Schmelzen sehr niedrig (im Bereich von ~ 0.1) ist. Dieses Ergebnis ist aber nicht ganz unerwartet, da die Edelmetalle für ihren Glanz bzw. für ihr gutes Reflexionsvermögen bekannt sind.

5.1.3 Kobalt

Das Ergebnis für den Emissionsverlauf von Kobalt ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Es stellt einen Mittelwert aus 6 getrennten Einzelmessungen dar.

Nach einem deutlichen Absinken des Emissionsgrades am Schmelzen zeigt der Verlauf in der flüssigen Phase einen leichten Anstieg.

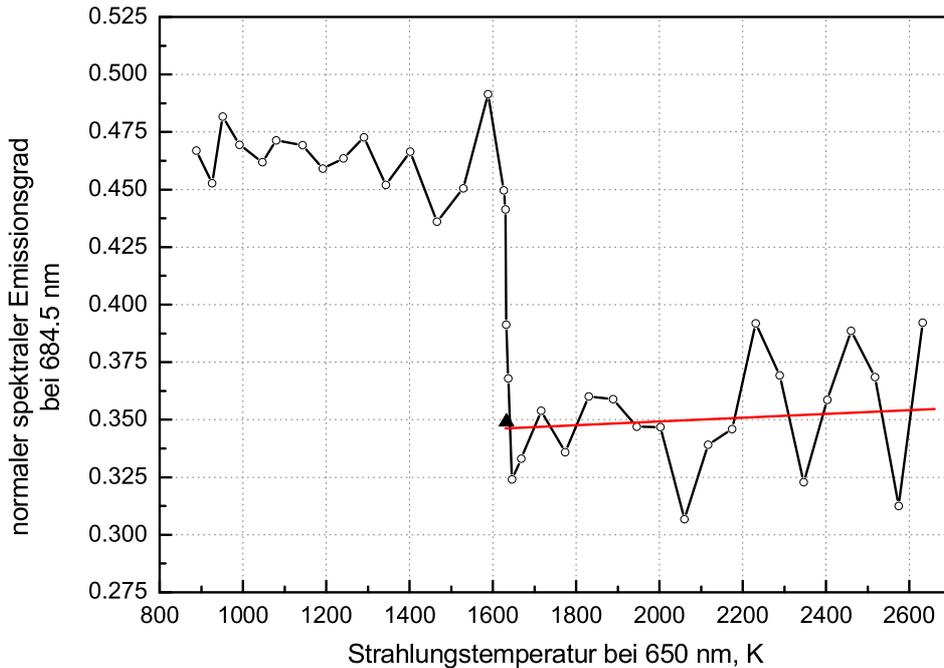


Abbildung 5.2: Normaler spektraler Emissionsgrad von Kobalt bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Dreieck: Literaturwert aus [40] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.346$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3327 + 8.2748 \cdot 10^{-6} \cdot T_r \quad 1640 \text{ K} < T_r < 2600 \text{ K} \quad (5.2)$$

Bestimmung der Wahren Temperatur

Aus der Strahlungstemperatur und dem Verlauf des Emissionsgrades in der flüssigen Phase kann nun die Wahre Temperatur nach Gleichung (4.2) bestimmt werden. Die so errechnete Wahre Temperatur T ist zum Vergleich mit der Temperatur T_{melt} und der ursprünglichen Strahlungstemperatur T_r in Abbildung 5.3 dargestellt.

Aus diesem Ergebnis sind einige Folgerungen ableitbar. Wie schon theoretisch im Rahmen der Grundlagen dieser Arbeit (siehe Abschnitt 2.2.4) behandelt, muss die

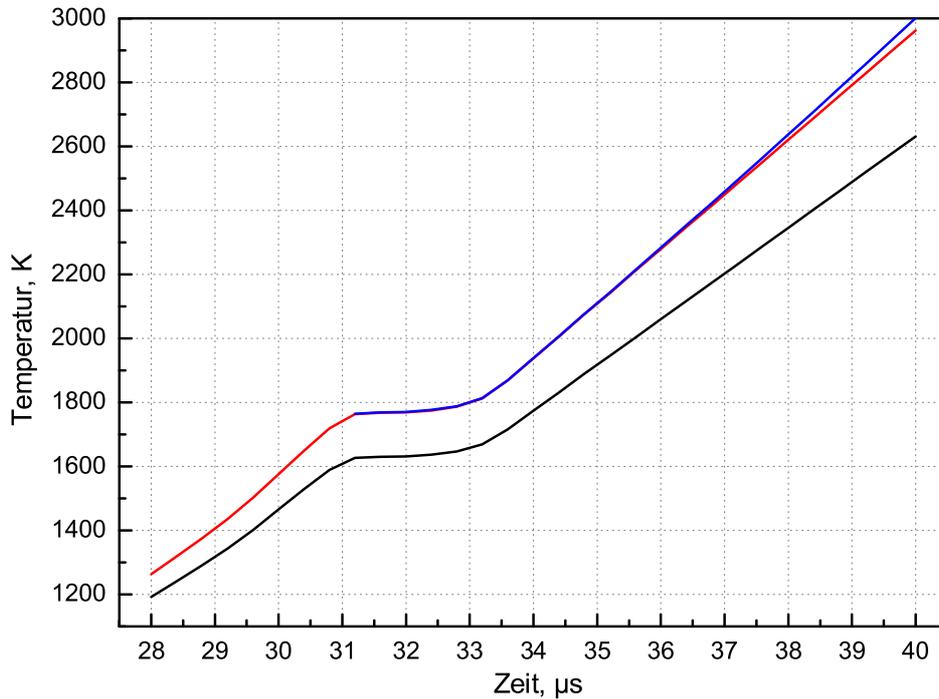


Abbildung 5.3: Das Ergebnis der verschiedenen Temperaturen von Kobalt als Funktion von der Zeit. Schwarze Kurve: Strahlungstemperatur T_r bei 650 nm, rote Kurve: Temperatur T_{melt} unter der Annahme eines konstanten Emissionsverlaufes in der flüssigen Phase, blaue Kurve: die Wahre Temperatur T von Kobalt während eines Pulsheizexperiments.

Strahlungstemperatur immer niedriger als die Wahre Temperatur sein. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen.

Aufgrund der Bestimmung der Temperatur T_{melt} nach Gleichung (4.3) fallen die Wahre Temperatur und T_{melt} am Schmelzübergang zusammen. Erst in der flüssigen Phase wird der Unterschied zwischen diesen beiden Temperaturen deutlich. Im Falle von Kobalt fällt dieser Unterschied auch nicht besonders gravierend aus, da sich der Emissionsgrad von Kobalt während der flüssigen Phase auch nur schwach ändert⁶.

Wie aus Abbildung 5.3 auch abzulesen ist, führt ein ansteigendes Verhalten von ε während der flüssigen Phase dazu, dass T_{melt} , verglichen mit der Wahren Temperatur der Probe, zu klein bestimmt wird. Für den gezeigten Fall an Kobalt bedeutet das einen absoluten Temperaturunterschied am Ende des Experiments nach $\sim 40 \mu\text{s}$ zwischen T und T_{melt} von $\sim 39 \text{ K}$ bzw. einen relativen Unterschied von 1.31%. (Eine Darstellung des relativen und absoluten Temperaturunterschieds für den besprochenen Fall ist in

⁶Für den Grenzfall eines konstanten Emissionsverlaufes in der flüssigen Phase fallen die beiden Temperaturen T und T_{melt} zu einer Temperatur zusammen. In diesem Fall sind beide Temperaturbestimmungen vom Formalismus her ident, auch wenn eine Annahme zu T_{melt} führt und nicht eine direkte Messung.

Abbildung 5.4 zu sehen.)

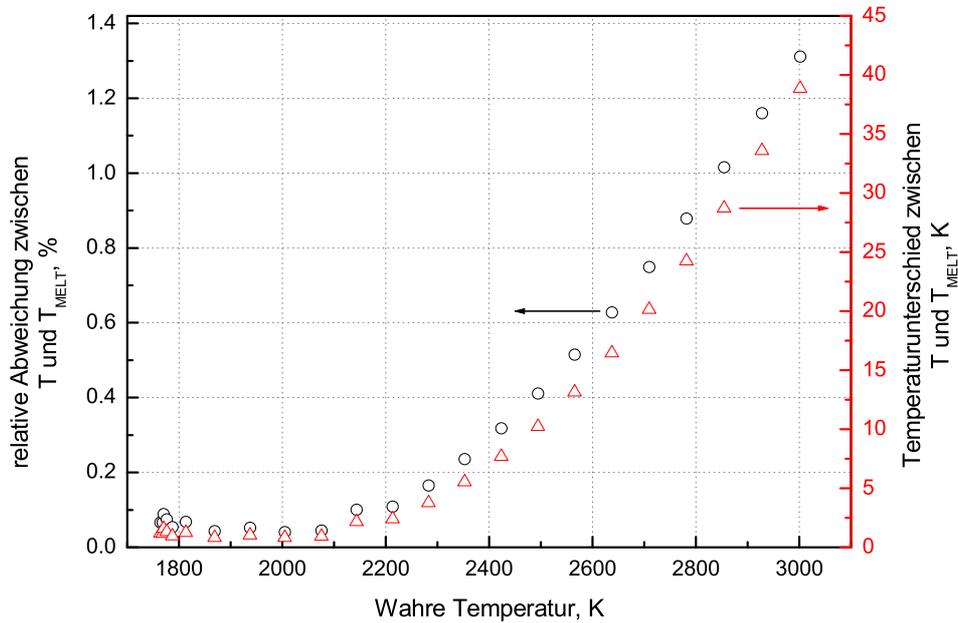


Abbildung 5.4: Der relative und absolute Unterschied zwischen T und T_{melt} von Kobalt als Funktion der Wahren Temperatur. Kreise: relativer Temperaturunterschied, Dreiecke: absoluter Temperaturunterschied.

Als Folge der Abweichung der beiden Temperaturen werden auch alle mit der Temperatur verknüpften Größen, d.h. alle thermophysikalischen Daten, falsch bestimmt. Für Kobalt ist diese Abweichung aufgrund der geringen Unterschiede der Temperaturen klein, für andere Metalle muss das aber nicht zwingend der Fall sein.

Verwendet man für Kobalt nun zur Auswertung der spezifischen Enthalpie die Wahre Temperatur an Stelle von T_{melt} , so ergeben sich folgende Änderungen:

$$H(T_{melt}) = -103.0805 + 0.7514 \cdot T_{melt} \quad (5.3)$$

bzw.

$$H(T) = -55.2985 + 0.7278 \cdot T \quad (5.4)$$

Aufgrund der geringen Änderung des Emissionsgrades und somit der Wahren Temperatur, ist auch die Änderung der spezifischen Enthalpie gering. Aus Gleichungen (5.3) und (5.4) ist jedoch ersichtlich, dass bei einem steigenden Verlauf des Emissionsgrades während der flüssigen Phase die thermophysikalischen Daten in der flüssigen Phase aufgrund der Temperaturverschiebung tendenziell zu groß bestimmt werden.

Weitaus größere Änderungen der thermophysikalischen Daten ergeben sich zum Beispiel bei Wolfram und Tantal, da sich bei diesen beiden Materialien der Emissionsgrad in der flüssigen Phase stark ändert [37].

5.1.4 Kupfer

Kupfer ist das zweite Metall in dieser Messreihe, dessen Temperatur mit dem Pyrometer bei 1570 nm bestimmt worden ist. Der Verlauf des normalen spektralen Emissionsgrades ist in Abbildung 5.5 als Funktion der Strahlungstemperatur dargestellt. Das Ergebnis ist ein Mittelwert aus 11 getrennten Einzelmessungen.

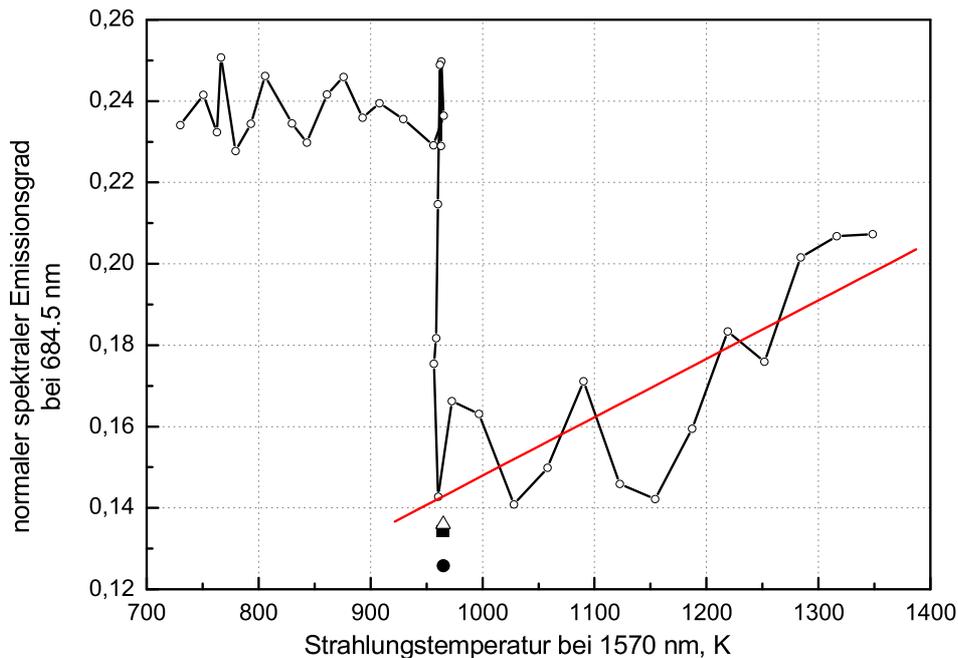


Abbildung 5.5: Normaler spektraler Emissionsgrad von Kupfer bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 1570 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Quadrat: Literaturwert aus [38] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm, Dreieck: Wert für Kupfer aus [41] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm, Kreis: Literaturwert von [42] ebenfalls interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.143$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.433 \cdot 10^{-2} + 1.436 \cdot 10^{-4} \cdot T_r \quad 965 \text{ K} < T_r < 1400 \text{ K} \quad (5.5)$$

Aus der Strahlungstemperatur bei 1570 nm am Schmelzübergang errechnet sich für Kupfer ein Wert für das Emissionsvermögen bei 1570 nm von $\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m) = 0.0653$. Zum Vergleich sei der Wert aus [39] mit $\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m) = 0.0702$ angegeben.

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, besitzt Kupfer am Schmelzübergang einen niedrigen Emissionsgrad, der jedoch im Verlauf der flüssigen Phase stark ansteigt. Aufgrund dieses niedrigen Emissionsgrades ist das Signal/Rausch-Verhältnis bei den Messungen ungünstig, was sich direkt auf die Unsicherheit der Messung auswirkt.

5.1.5 Molybdän

Zur Bestimmung des Verlaufs des Emissionskoeffizienten von Molybdän wurden 7 Einzelmessungen zu einem Resultat gemittelt. Das Ergebnis davon ist als Funktion der Strahlungstemperatur in Abbildung 5.6 zu sehen.

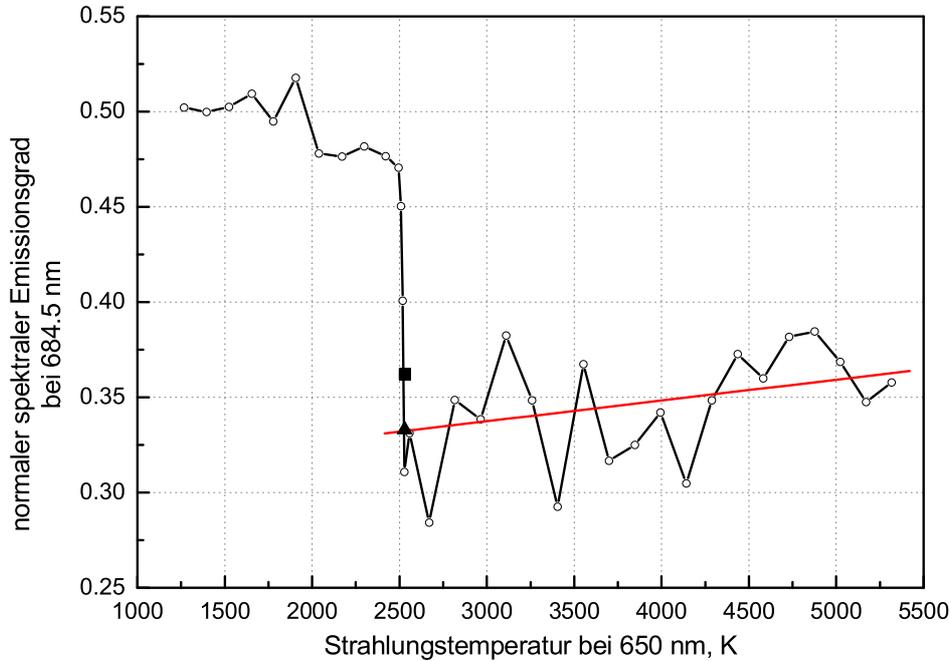


Abbildung 5.6: Normaler spektraler Emissionsgrad von Molybdän bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Dreieck: Literaturwert aus [43] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm, Quadrat: Wert bei $\lambda = 633$ nm aus [44].

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.332$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3047 + 1.0902 \cdot 10^{-5} \cdot T_r \quad 2520 \text{ K} < T_r < 4500 \text{ K} \quad (5.6)$$

Der Verlauf des Emissionsgrades von Molybdän zeigt einige nennenswerte Besonderheiten. In der festen Phase vor dem Schmelzen zeigt sich relativ wenig Streuung im Messergebnis und besonders auffällig ist, dass der Wert zum Schmelzen hin abnimmt, um kurz vor dem Schmelzen einen konstanten Wert bei ~ 0.48 anzunehmen. Das deutet darauf hin, dass es zu einer Art thermischer Ausheilung der Oberflächenstruktur vor dem Schmelzen kommt.

Während des Schmelzüberganges fällt der Wert von ε sehr deutlich, um dann während der flüssigen Phase eine steigende Tendenz zu zeigen. Obwohl die Messwerte eine gewisse Streuung aufweisen, bleibt der Verlauf des Emissionsgrades über mehr als 2000 K konstant ansteigend und wird durch den Fit gut repräsentiert.

5.1.6 Platin

Zur Bestimmung des Emissionsverlaufes von Platin wurden an 8 Einzelmessungen durchgeführt, die dann zu dem in Abbildung 5.7 dargestellten Resultat gemittelt worden sind.

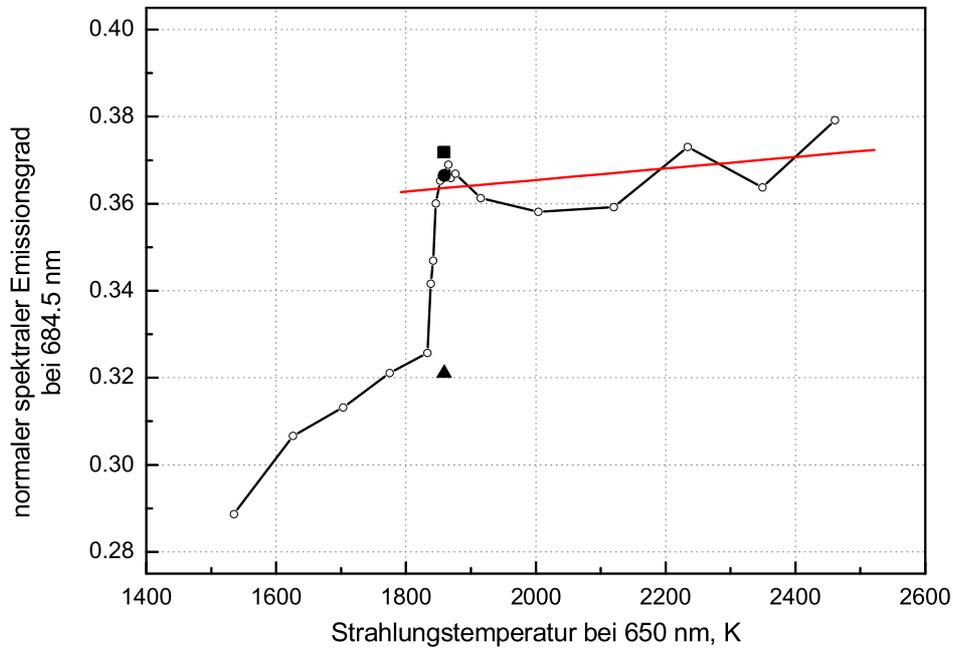


Abbildung 5.7: Normaler spektraler Emissionsgrad von Platin bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Dreieck: Literaturwert aus [45] extrapoliert aus der festen Phase bis zum Schmelzpunkt, Kreis: Wert aus [46] interpoliert für eine Wellenlänge von 684.5 nm, Quadrat: Literaturwert aus [47] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.363$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3389 + 1.3259 \cdot 10^{-5} \cdot T_r \quad 1859 \text{ K} < T_r < 2500 \text{ K} \quad (5.7)$$

Der in obiger Abbildung dargestellte Verlauf unterscheidet sich grundlegend von den anderen Ergebnissen dieses Kapitels, da der Emissionsgrad von Platin in der festen Phase einen kleineren Wert hat als in der flüssigen Phase.

Am Schmelzübergang fällt dann der Emissionsgrad nicht ab, wie sonst aufgrund der Oberflächenglättung üblich, sondern steigt sprunghaft an. In der flüssigen Phase zeigt sich dann ein weiterer leichter Anstieg des Emissionskoeffizienten mit der Temperatur.

Dieses Verhalten konnte auch bei den anderen Edelmetallen experimentell gefunden werden, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei Platin, und wird auf die herstellungsbedingt sehr glatte Oberfläche zurückgeführt. Die Edelmetalle sind alle relativ leicht rein herzustellen und lassen sich aufgrund ihrer guten plastischen Eigenschaften im Allgemeinen

auch leicht in Drahtform ziehen. Dadurch bekommen die Drähte eine perfekt glatte Oberfläche, die auch kaum mit Verschmutzungen oder Oxiden belegt ist.

Das führt im Experiment dann auch dazu, dass sich die Oberfläche am Schmelzübergang nicht erst glätten muss (d.h. es fehlt der durch die Glättung bedingte sprunghafte Abfall des Emissionsgrades), sondern einen Anstieg zur flüssigen Phase hin zeigt⁷.

Experimentell kann gezeigt werden, dass dieses besondere Verhalten durch Aufrauen der Probenoberfläche aufgehoben werden kann. Der Emissionsgrad zeigt dann in der festen Phase bis zum Schmelzen den üblich hohen Verlauf mit einem starken Abfall am Schmelzübergang selbst. In der flüssigen Phase zeigen aber alle Proben, unabhängig von ihrem Emissionsgrad in der festen Phase, denselben Verlauf. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind in Abbildung 5.8 zwei Einzelerperimente an Platin gezeigt, wobei eine der beiden Proben mit Schleifpapier (Körnung 4000) vor dem eigentlichen Experiment an der Oberfläche aufgeraut wurde.

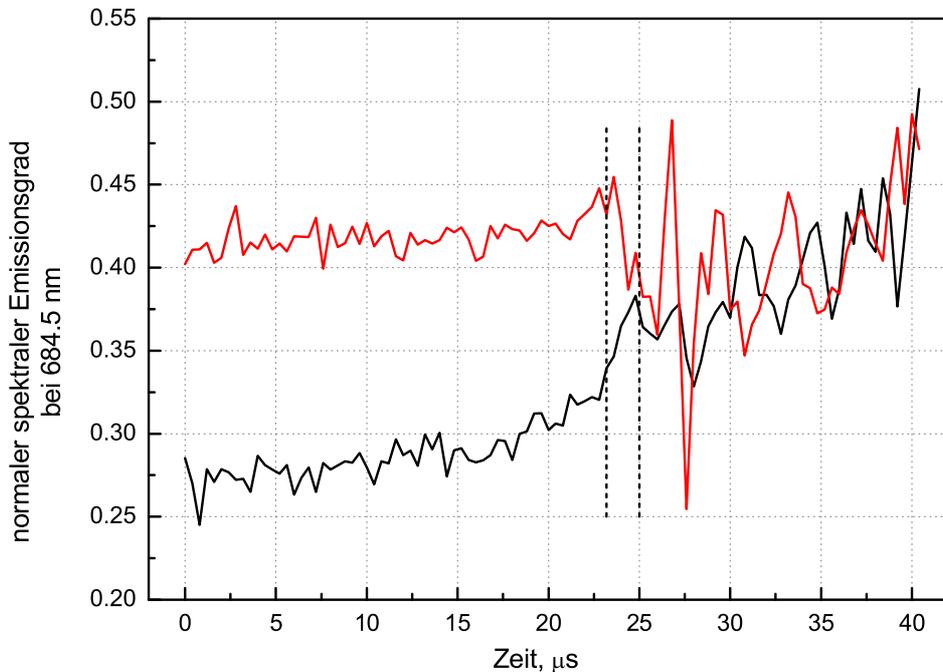


Abbildung 5.8: Der Emissionsgrad zweier Einzelerperimente an Platin in Abhängigkeit von der Zeit. Schwarze Kurve: Probe mit der unbehandelt glatten Oberfläche, rote Kurve: Probe mit aufgerauter Oberfläche (Schleifpapier mit Körnung 4000), vertikale strichlierte Linien: Schmelzbeginn und -ende der Experimente.

Die in Abbildung 5.8 dargestellten Experimente zeigen recht deutlich, dass der Emissionsgrad in der festen Phase hauptsächlich von der Rauigkeit der Oberfläche

⁷Dieser Anstieg kann interessanterweise als Erhöhung der Oberflächenrauigkeit verstanden werden.

bestimmt ist und durch Oberflächenbehandlung variiert werden kann. Der Wert in der flüssigen Phase ist hingegen vom ursprünglichen Zustand der Oberfläche unabhängig.

Im speziellen Fall von Platin (und bei allen Metallen, die diesen besonderen Verlauf zeigen) können auch die Werte in der festen Phase als vergleichbare Messwerte betrachtet werden. Wie in Abbildung 5.7 gut zu erkennen ist, stimmt der gemessene Wert vor dem Schmelzübergang gut mit dem Literaturwert von [45] für die feste Phase überein.

Auch nach der sprunghaften Änderung von ε am Schmelzübergang sind die mit dem DOAP erhaltenen Werte in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.

5.1.7 Rhenium

Rhenium war eines der Materialien, die nicht nur in der Anschaffung sehr teuer sondern auch noch sehr schwer rein herzustellen sind. Während der Messung wurden Proben von verschiedenen Herstellern verwendet, da zuerst kein eindeutiges Ergebnis gefunden werden konnte. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse sind aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten als Mittelwert von nur 4 Einzelmessungen zu verstehen. Trotzdem gab es für diese Experimente eine gute und eindeutige Übereinstimmung. Der Verlauf des Emissionskoeffizienten von Rhenium ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

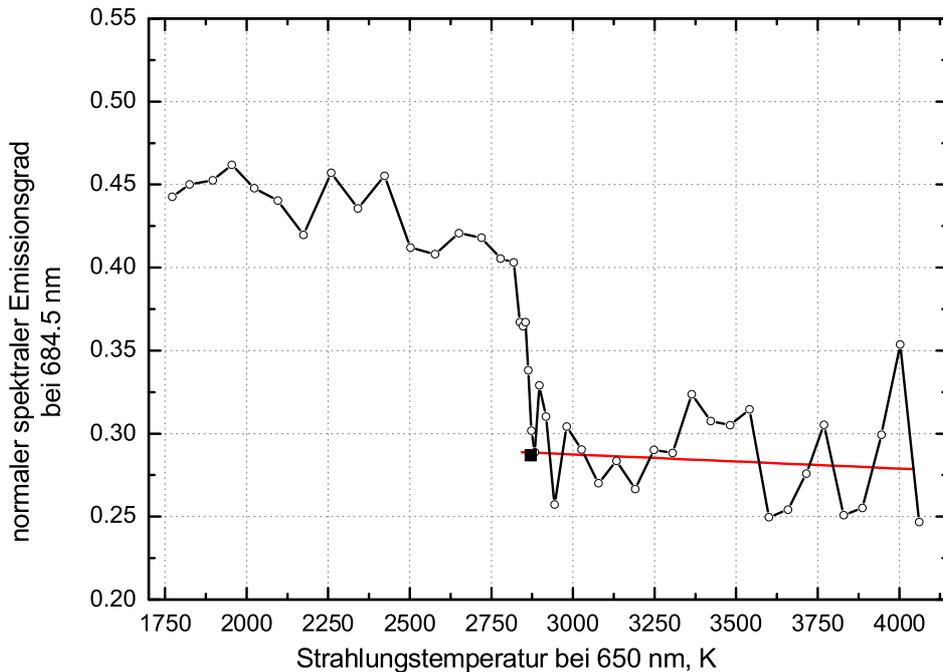


Abbildung 5.9: Normaler spektraler Emissionsgrad von Rhenium bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Quadrat: Literaturwert aus [48] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.289$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3130 - 8.5186 \cdot 10^{-6} \cdot T_r \quad 2870 \text{ K} < T_r < 4100 \text{ K} \quad (5.8)$$

Der Verlauf des Emissionsgrades von Rhenium ähnelt dem Ergebnis von Molybdän insofern, als auch bei Rhenium vor dem Schmelzen ein Absinken von ε auf eine Art Haltepunkt (bei einem Wert von ~ 0.41) zu erkennen ist.

Während des Schmelzens erfolgt dann ein starker Abfall im Emissionsgrad, der dann in der flüssigen Phase weiter leicht fällt. Trotz dieser Ähnlichkeiten unterscheidet sich Rhenium dadurch, dass es weit in der flüssigen Phase nicht mehr zu einem erneuten Anstieg des Emissionskoeffizienten kommt.

5.1.8 Silber

Die Messungen an Silber gestalteten sich als sehr schwierig, da aufgrund des extrem niedrigen Emissionskoeffizienten die reflektierte Intensität so hoch war, dass das Photopolarimeter nur schwer zu justieren war. Das in Abbildung 5.10 dargestellte Ergebnis in Form des Emissionsgradverlaufes als Funktion der Strahlungstemperatur ist ein Mittelwert aus 5 Einzelmessungen.

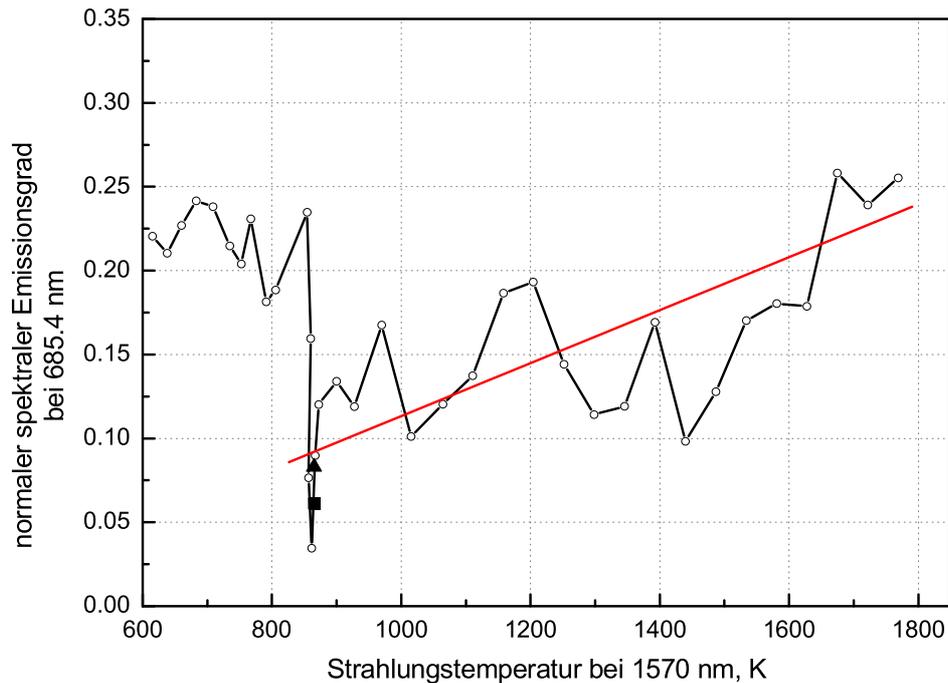


Abbildung 5.10: Normaler spektraler Emissionsgrad von Silber bei 684,5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 1570 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, Quadrat: Literaturwert aus [38] interpoliert für $\lambda = 684,5$ nm, Dreieck: Wert aus [47] ebenfalls interpoliert für $\lambda = 684,5$ nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684,5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684,5 \text{ nm}}(T_m) = 0,092$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = -0,0444 + 1,5775 \cdot 10^{-4} \cdot T_r \quad 865 \text{ K} < T_r < 1750 \text{ K} \quad (5.9)$$

Aus der Strahlungstemperatur bei 1570 nm am Schmelzübergang errechnet sich für Silber ein Wert für das Emissionsvermögen bei 1570 nm von $\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m) = 0,0418$. Als Vergleich gibt [39] den Wert mit $\varepsilon_{1570 \text{ nm}}(T_m) = 0,0492$ an.

Ähnlich wie zuvor Gold und Kupfer, zeigt nun auch Silber (neben Gold als zweites Edelmetall) einen starken Abfall des Emissionsgrades am Schmelzen auf einen Wert deutlich unter 0,1. In weiterer Folge steigt der Emissionsgrad während der flüssigen Phase wiederum stark an.

Aufgrund der oben genannten Justageschwierigkeiten und dem bei Kupfer besprochenen niederen Signal/Rausch-Verhältnis, ist auch das Messergebnis von Silber mit größerer Streuung behaftet.

5.1.9 Titan

Die Ergebnisse für die Messung des Emissionsverlaufes von Titan sind in Abbildung 5.11 als Funktion der Strahlungstemperatur dargestellt. Das gezeigte Resultat ist als Mittelwert von 6 Einzelmessungen zu verstehen.

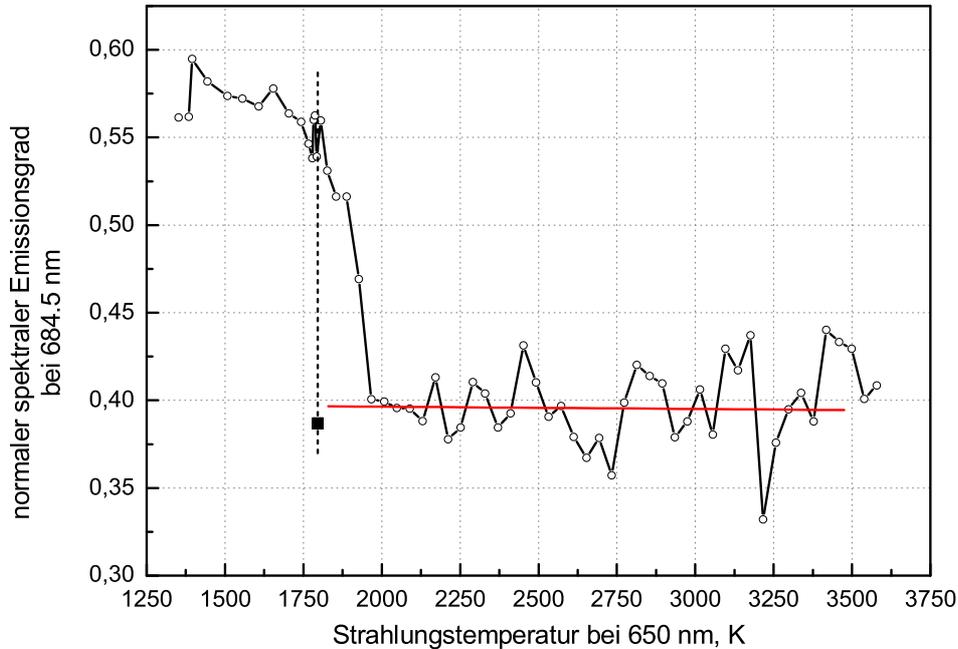


Abbildung 5.11: Normaler spektraler Emissionsgrad von Titan bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, vertikal strichlierte Linie: Strahlungstemperatur des Schmelzüberganges (1796 K), Quadrat: Literaturwert aus [49] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.397$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3990 - 1.3010 \cdot 10^{-6} \cdot T_r \quad 1790 \text{ K} < T_r < 3500 \text{ K} \quad (5.10)$$

Der Verlauf des Emissionsgrades von Titan zeigt eine Besonderheit am Schmelzübergang. Zu Schmelzbeginn oszilliert ε um den aktuellen Wert, zeigt aber keine starke Änderung, wie die bisher betrachteten Materialien. Erst nach weiteren ~ 200 K wird ein starker Abfall des Emissionsgrades sichtbar. Danach bleibt der Wert während der flüssigen Phase von Titan beinahe konstant und sinkt nur ganz leicht weiter ab.

Das ungewöhnliche Verhalten am Schmelzübergang kann zum Teil durch die Getterwirkung von Titan erklärt werden. Titan und Zirkon sind starke Gettermaterialien, d.h. sie können andere Elemente aus der Gasphase stark an der Oberfläche binden.

Aufgrund dieser besonderen Eigenschaft werden sowohl Titan und Zirkon als Gettermaterialien für Vakuumpumpen verwendet. Die an die Oberfläche gebundenen Fremdatome bzw. Moleküle können nur durch starkes Aufheizen der Wirtsmaterialien wieder entfernt werden.

Titan belegt also seine Oberfläche mit Verunreinigungen (wie Oxide und Carbide aus der Umgebungsatmosphäre), die unter Umständen einen höheren Schmelzpunkt als Titan selbst haben können. Während des Experiments wird deswegen oft eine Art Schmelzverzug im Emissionssignal beobachtet, da die für die Reflexion an der Oberfläche verantwortlichen Schichten erst nach dem Kernmaterial schmelzen bzw. durch die hohen Temperaturen verbrennen und dann in weiterer Folge abdampfen. Im Fall von Titan beträgt dieser Temperaturverzug beinahe 200 K. Während des Schmelzens ist im Emissionssignal auch noch eine Art Haltepunkt bei ~ 0.52 festzustellen. Dies kann als Indiz für das Aufschmelzen der Verunreinigung gedeutet werden.

Durch dieses Verhalten wird die Emissionsbestimmung dadurch verfälscht, dass am eigentlichen Schmelzpunkt des Reinmaterials kein brauchbarer Wert gemessen werden kann. Aufgrund der Information über den Verlauf während der restlichen flüssigen Phase können die Werte zum eigentlichen Schmelzpunkt hin rückextrapoliert werden. Bei Titan sind aufgrund der schwachen Änderung in der flüssigen Phase keine großen Unsicherheiten zu erwarten, da sich das Ergebnis durch die Extrapolation auch nicht stark verändert.

5.1.10 Vanadium

An Vanadium wurden 6 getrennte Einzelmessungen durchgeführt, die als gemitteltetes Resultat in Abbildung 5.12 dargestellt sind.

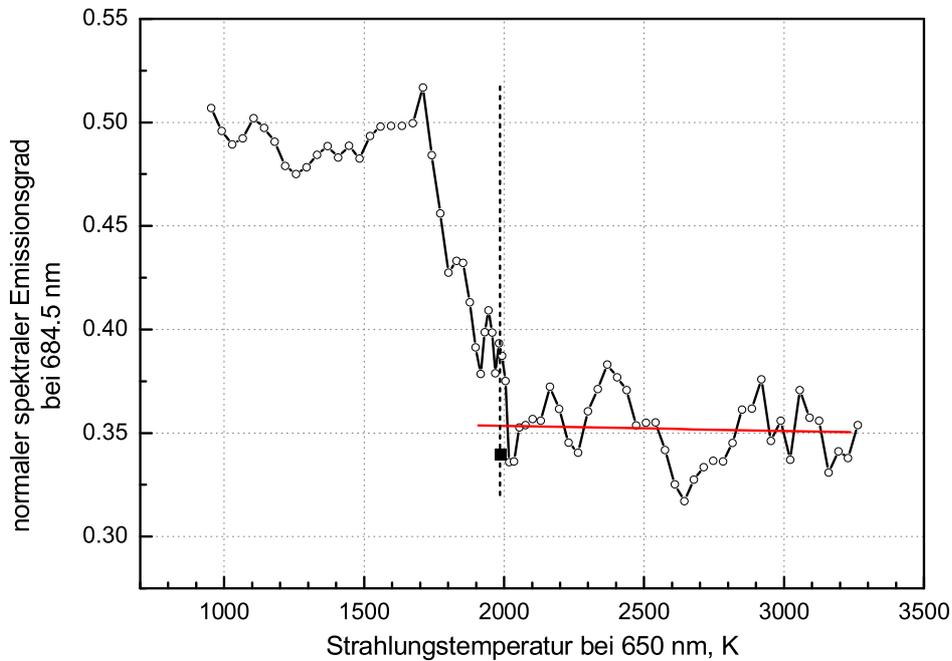


Abbildung 5.12: *Normaler spektraler Emissionsgrad von Vanadium bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, vertikal strichlierte Linie: Strahlungstemperatur des Schmelzplateaus (1945 K), Quadrat: Wert von [50] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm.*

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.353$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3584 - 2.4707 \cdot 10^{-6} \cdot T_r \quad 1990 \text{ K} < T_r < 3300 \text{ K} \quad (5.11)$$

Der Verlauf des Emissionskoeffizienten von Vanadium verhält sich ähnlich wie die Verläufe von Titan und Zirkon. Der Unterschied zu Titan besteht nun darin, dass der Emissionswert in der festen Phase schon vor dem Schmelzen stark abzusinken beginnt, um dann bei der eigentlichen Schmelztemperatur um den aktuellen Wert zu fluktuieren. Nach Beendigung des Schmelzens folgt ein zweiter Abfall im Emissionsgrad. Erst von diesem Wert aus ergibt sich ein einigermaßen glatter Verlauf mit leichtem Absinken in der flüssigen Phase.

Ähnlich wie bei Titan und Zirkon wird auch dieses Verhalten möglichen Verunreinigungen der Oberfläche zugeschrieben. Im Fall von Vanadium dürfte es dadurch jedoch zu einer Schmelzpunkterniedrigung kommen, sodass ein Teil der Oberfläche vor dem Kernmaterial der Probe schmilzt und dadurch der Emissionsgrad schon vor dem

eigentlichen Schmelzpunkt abzusinken beginnt. Wiederum ist während des Absinkens ein Haltepunkt im Emissionsverlauf bei ~ 0.42 erkennbar.

5.1.11 Zirkon

Der Verlauf des Emissionsgrades von Zirkon als Funktion der Strahlungstemperatur ist in Abbildung 5.13 dargestellt, wobei es sich um einen Mittelwert aus 8 Einzelmessungen handelt.

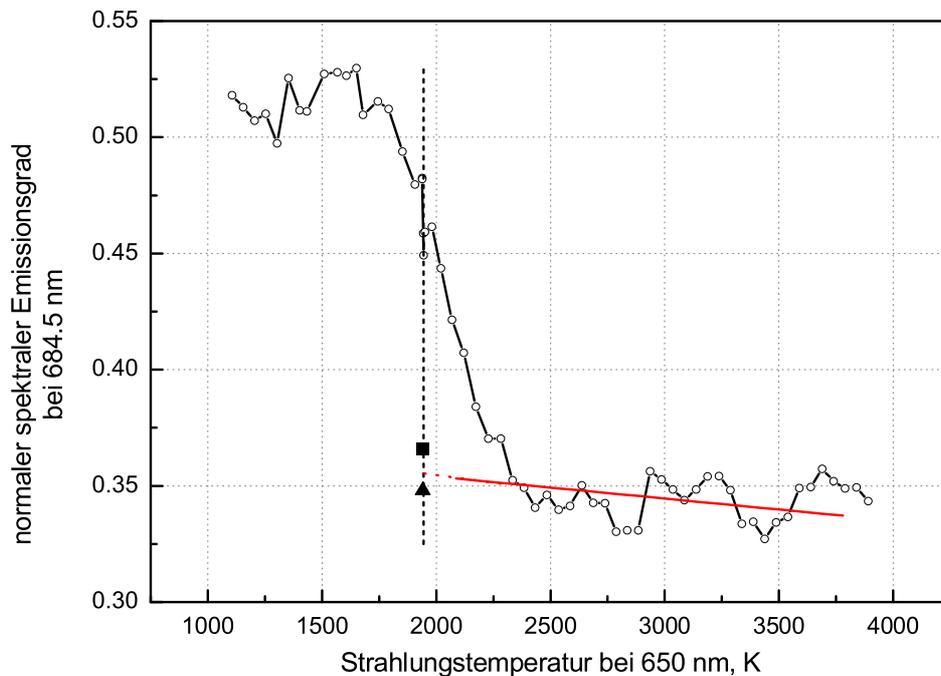


Abbildung 5.13: Normaler spektraler Emissionsgrad von Zirkon bei 684.5 nm versus Strahlungstemperatur (bei 650 nm). Volle Linie: linearer least-squares Fit der flüssigen Phase, vertikal strichlierte Linie: Strahlungstemperatur des Schmelzplateaus (1945 K), Quadrat: Literaturwert aus [49] interpoliert für $\lambda = 684.5$ nm, Dreieck: Wert von [51] bei einer Wellenlänge von 633 nm.

Am Schmelzübergang ergibt sich für das Emissionsvermögen bei 684.5 nm ein Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}(T_m) = 0.355$. Der Fit für die flüssige Phase lautet:

$$\varepsilon(T_r) = 0.3729 - 9.4435 \cdot 10^{-6} \cdot T_r \quad 1945 \text{ K} < T_r < 3700 \text{ K} \quad (5.12)$$

Analog zu Titan handelt es sich auch bei Zirkon um ein sehr starkes Gettermaterial, das zur Bildung von Oxidschichten neigt. Zusätzlich dazu ist Zirkon auch noch schwierig rein herzustellen, da es aus Hafnium gewonnen wird und diese beiden Materialien sehr schwer voneinander zu separieren sind. Deswegen ist die Reinheit der Zirkondrähte laut Spezifikationsblatt auch nur auf die Metallbasis ohne Hafnium bezogen (siehe Tabelle 5.1).

Hafnium selbst hat einen Schmelzpunkt, der um ca. 300 K⁸ höher liegt als der von Zirkon. Dies wird neben den Oberflächenverunreinigungen als Hauptgrund für den Emissionsverlauf angesehen. Bei Zirkon dauert das Absinken des Emissionsgrades ca. 400 K und der Wert am Schmelzpunkt kann wiederum nur aus Extrapolation des weiteren Verlaufes der flüssigen Phase bestimmt werden. Bei Zirkon ist diese Änderung aber weitaus größer als bei Titan, da der Emissionsgrad während der flüssigen Phase stärker absinkt als bei Titan.

Der Vergleich mit Literaturdaten am Schmelzpunkt zeigt aber eine zufriedenstellende Übereinstimmung, wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist.

5.1.12 Übersicht der Emissionsverläufe

Die Bestimmung der Emissionsgrade der angeführten Reinmetalle zeigt nicht alle in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen möglichen Verhalten, da unter diesen Materialien keines mit einem eindeutig konstanten Verlauf zu finden ist. Solch ein Verhalten wurde experimentell zum Beispiel für Niob gefunden [37].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metalle lassen sich bezüglich ihres Verhaltens in der flüssigen Phase wie folgt aufgliedern in:

- Materialien mit steigendem Emissionsgrad: Gold, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Platin und Silber
- Materialien mit fallendem Emissionsgrad: Rhenium, Titan, Vanadium und Zirkon

⁸Hafnium hat einen Schmelzpunkt von 2471 K [52].

5.1.13 Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Emissionsgrad

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die experimentell von [2] gefundene Tatsache, dass für Wolfram, Tantal, Nickel und Niob der elektrische Widerstand bezogen auf Raumtemperaturgeometrie in der flüssigen Phase in guter Näherung mit dem Verlauf des Emissionsgrades des jeweiligen Metalls übereinstimmt. Dies legte die Vermutung nahe, dass es eine Gesetzmäßigkeit ähnlich der nach HAGEN-RUBENS benannten Beziehung (siehe Abschnitt 2.3.4) auch für das sichtbare Spektrum geben könnte⁹.

Mit der Ausnahme von Kupfer und Silber sind in diesem Abschnitt die Ergebnisse aller zuvor präsentierten Reinmetalle für den Emissionsgrad mit dem elektrischen Widerstand ρ_{IG} verglichen. (Für die existierenden Messungen des elektrischen Widerstandes von Kupfer ist leider kein Strahlungstemperatursignal vorhanden und im Falle von Silber sind bis jetzt noch keine thermophysikalischen Daten gemessen worden.)

Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen den elektrischen Widerstand und den Emissionsgrad bei 684.5 nm als Funktion der Strahlungstemperatur für Gold, Kobalt, Molybdän und Platin. Mit Ausnahme von Molybdän läßt sich bei den anderen drei Materialien ein übereinstimmendes Verhalten des elektrischen Widerstandes mit dem Emissionsgrad in der flüssigen Phase feststellen, auch wenn sich die Steigungen der Kurven nicht exakt gleichen. Am deutlichsten ist die Übereinstimmung bei Gold zu erkennen, da sowohl ρ_{IG} als auch ε in der flüssigen Phase stark zunehmen¹⁰.

Molybdän zeigt ein gegensätzliches Verhalten zwischen dem elektrischen Widerstand und dem Emissionsgrad in der flüssigen Phase. Der Widerstand sinkt ab, während der Emissionsgrad einen deutlichen Anstieg während der flüssigen Phase erkennen lässt.

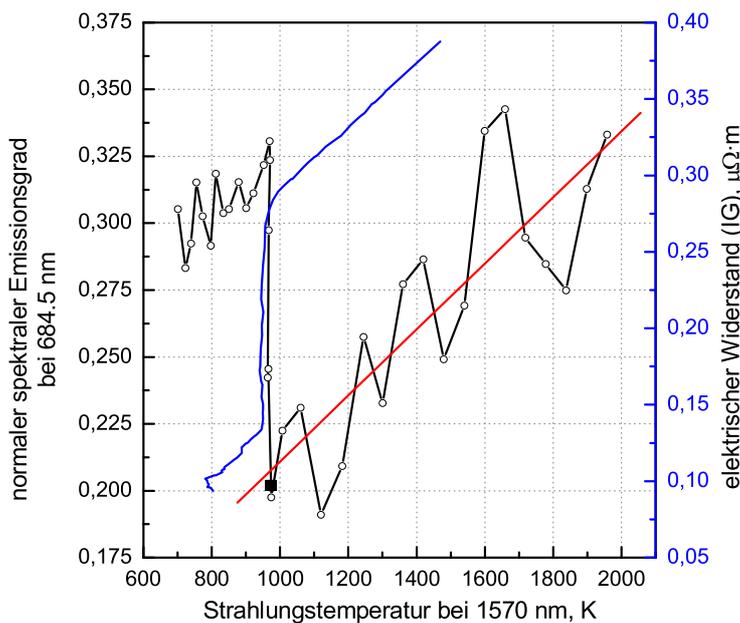
Der Vergleich zwischen dem elektrischen Widerstand und dem Emissionsgrad der verbleibenden vier Materialien Rhenium, Titan, Vanadium und Zirkon ist in Abbildungen 5.16 und 5.17 zu sehen. Anders als bei den (alphabetisch ausgewählten) ersten vier Metallen aus den Abbildungen 5.14 und 5.15, sind die Verhalten von ρ_{IG} und ε in der flüssigen Phase nicht mehr direkt miteinander vergleichbar.

Bei Rhenium zeigen sowohl der Widerstand als auch der Emissionsgrad ein fallendes Verhalten während der flüssigen Phase, der Widerstand nimmt aber weitaus stärker ab als der Emissionskoeffizient. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei Titan, jedoch in stärkerem Ausmaß. Während der Widerstand in den ersten 500 K nach dem Schmelzen sehr stark abnimmt, bleibt der Emissionsgrad beinahe konstant und ändert sich nur leicht. Trotzdem können auch bei diesen Metallen noch tendenzielle Übereinstimmungen gefunden werden, wohingegen das bei Vanadium und Zirkon auch nicht mehr der Fall ist.

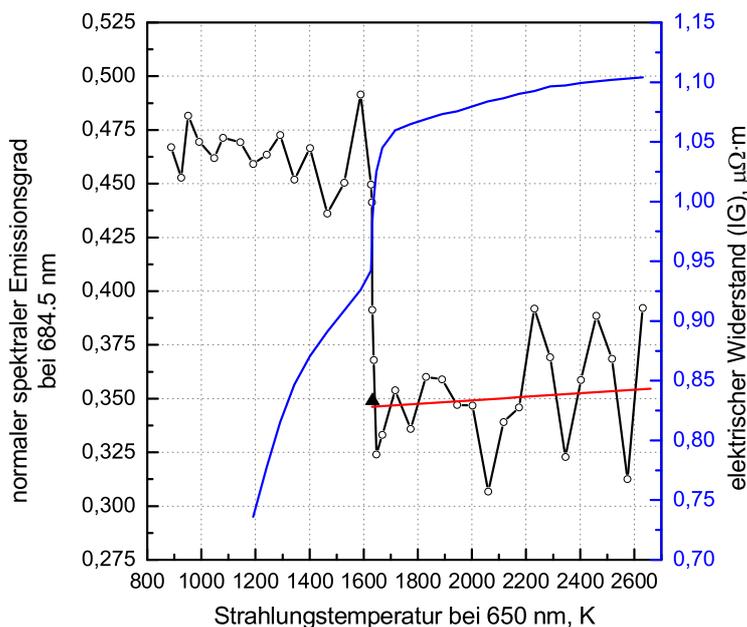
Vanadium und Zirkon zeigen beide ein gegensätzliches Verhalten zwischen dem elektrischen Widerstand und dem Emissionsgrad für die flüssige Phase. Der Emissionskoeffizient sinkt während der flüssigen Phase für beide Materialien leicht, der Widerstand

⁹Durch die Vereinfachungen bei der Herleitung der HAGEN-RUBENS- Beziehung ist diese a priori auf den Wellenlängenbereich $\lambda > 10 \mu\text{m}$ beschränkt.

¹⁰Die Skalierung des Emissionsgrades und des Widerstandes sind jedoch nicht gleich, weshalb ein optischer Vergleich schwer fällt.

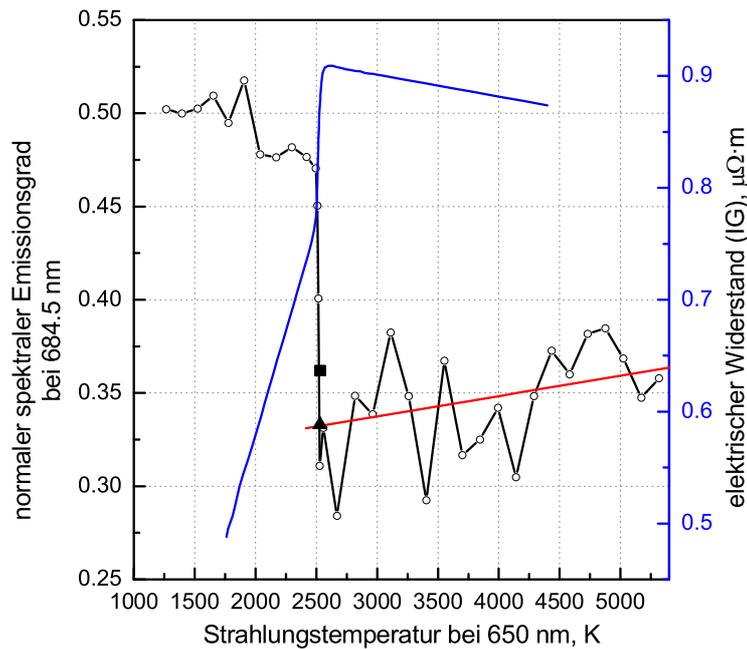


(a) Gold

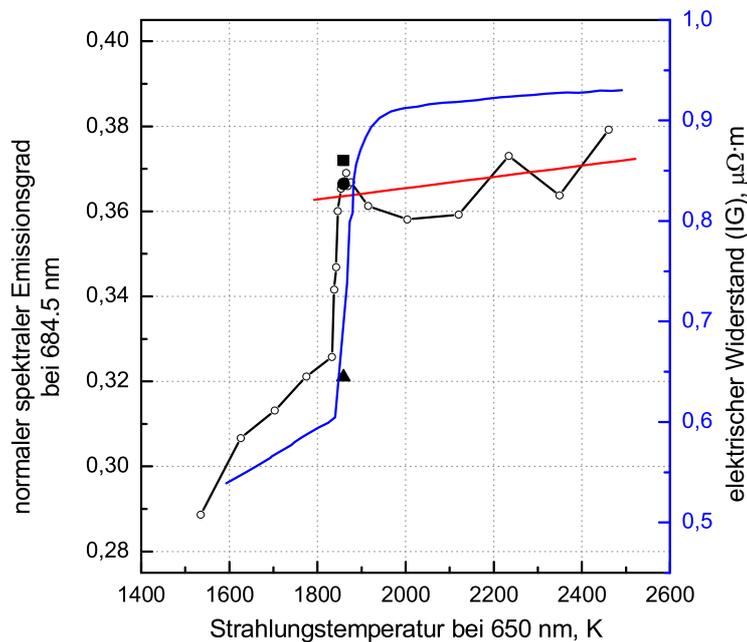


(b) Kobalt

Abbildung 5.14: Normaler spektraler Emissionsgrad $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}$ und elektrischer Widerstand ρ_{IG} bezogen auf Raumtemperaturgeometrie als Funktion der Strahlungstemperatur bei der angegebenen Wellenlänge für Gold und Kobalt. Die in den einzelnen Abbildungen dargestellten Quadrate und Dreiecke stellen die Literaturwerte aus dem vorhergehenden Abschnitt dar.

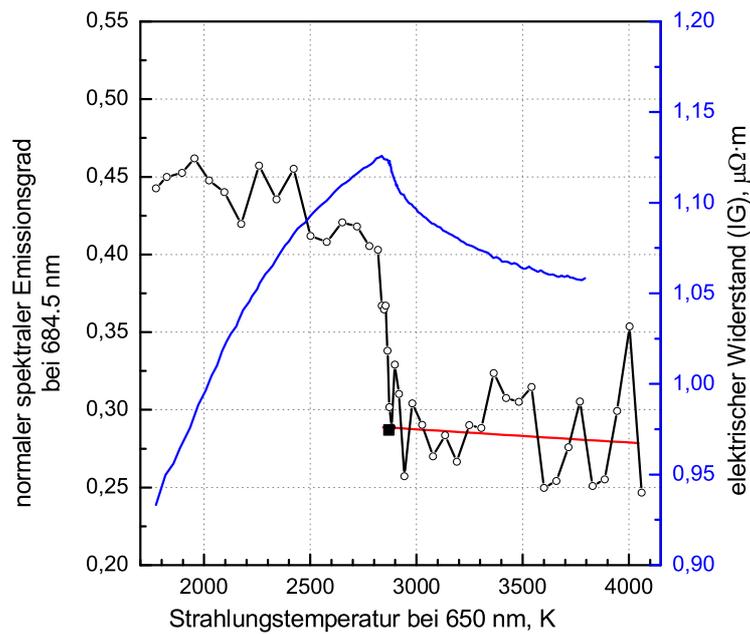


(a) Molybdän

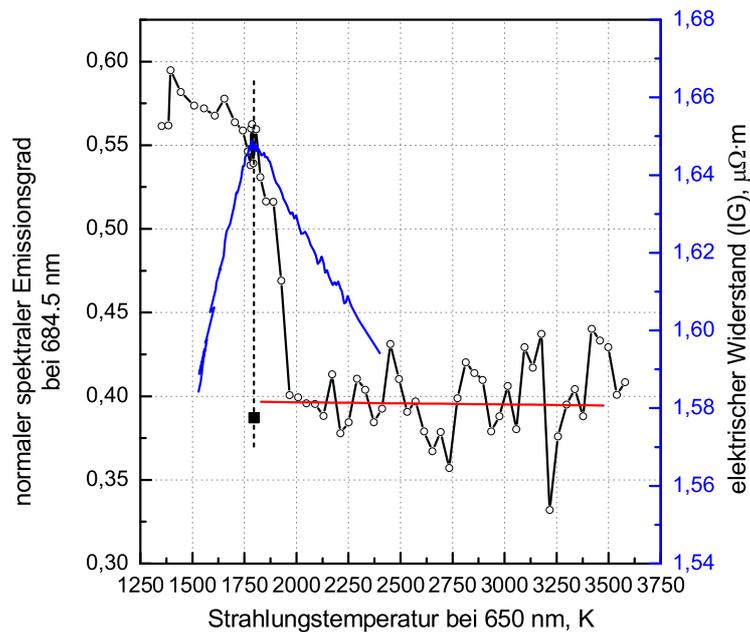


(b) Platin

Abbildung 5.15: Normaler spektraler Emissionsgrad $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}$ und elektrischer Widerstand ρ_{IG} bezogen auf Raumtemperaturgeometrie als Funktion der Strahlungstemperatur bei der angegebenen Wellenlänge für Molybdän und Platin. Die in den einzelnen Abbildungen dargestellten Quadrate und Dreiecke und Kreise stellen die Literaturwerte aus dem vorhergehenden Abschnitt dar.

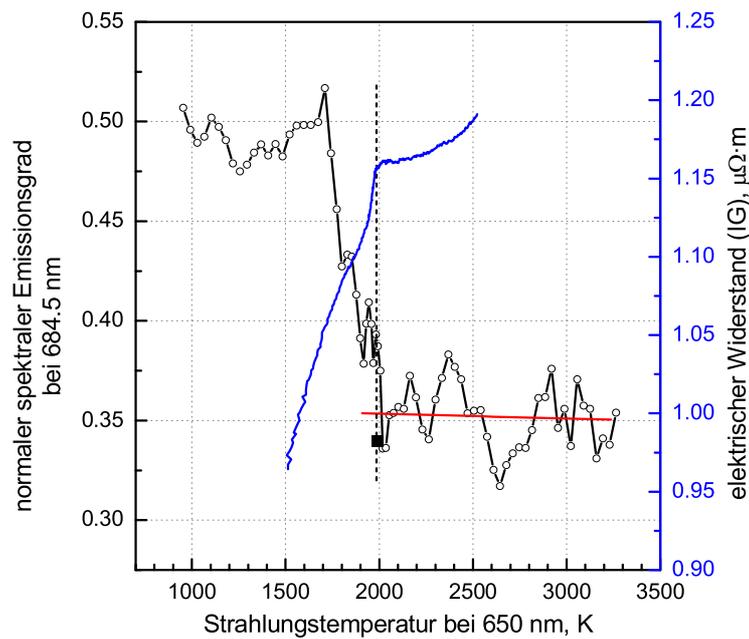


(a) Rhenium

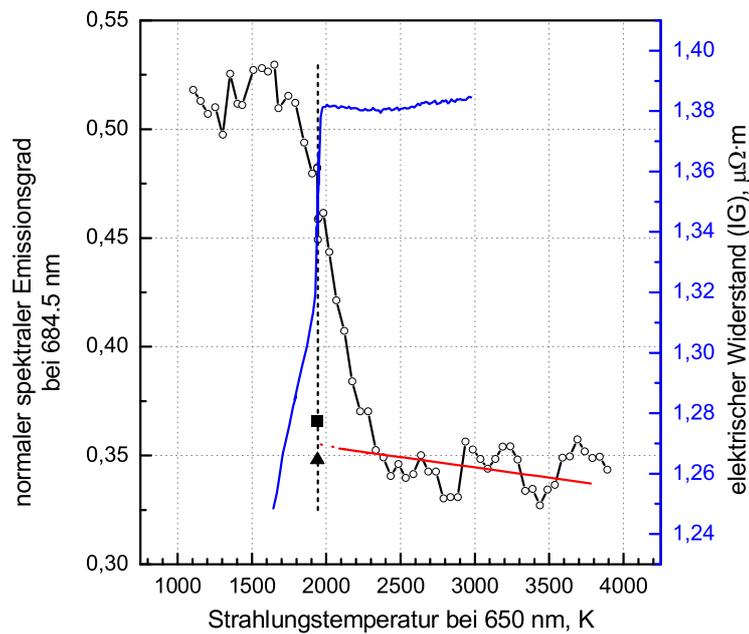


(b) Titan

Abbildung 5.16: Normaler spektraler Emissionsgrad $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}$ und elektrischer Widerstand ρ_{IG} bezogen auf Raumtemperatureometrie als Funktion der Strahlungstemperatur bei der angegebenen Wellenlänge für Rhenium und Titan. Die in den einzelnen Abbildungen dargestellten Quadrate stellen die Literaturwerte aus dem vorhergehenden Abschnitt dar.



(a) Vanadium



(b) Zirkon

Abbildung 5.17: Normaler spektraler Emissionsgrad $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}$ und elektrischer Widerstand ρ_{IG} bezogen auf Raumtemperaturgeometrie als Funktion der Strahlungstemperatur bei der angegebenen Wellenlänge für Vanadium und Zirkon. Die in den einzelnen Abbildungen dargestellten Quadrate und Dreiecke stellen die Literaturwerte aus dem vorhergehenden Abschnitt dar.

zeigt jedoch einen deutlich ansteigenden Trend. Dieses Verhalten widerspricht eindeutig einem möglichen Zusammenhang ähnlich der HAGEN-RUBENS-Beziehung.

Interpretation der Messergebnisse

Eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den Messergebnissen und der HAGEN-RUBENS-Beziehung könnte die Tatsache darstellen, dass nur der elektrische Widerstand bezogen auf Raumtemperaturgeometrie ρ_{IG} betrachtet worden ist. Dieser Widerstand stellt nur eine Rechengröße dar, da eine Volumszunahme physikalisch nicht außer Betracht gelassen werden kann und der Widerstandswert dadurch stark beeinflusst wird. So werden die Abnahme oder die Konstanz des Widerstandes während der flüssigen Phase eines Metalls nur dann beobachtet, wenn die Volumsänderung unberücksichtigt bleibt. Bei Berücksichtigung des aktuellen Volumens zeigen alle Reinelemente einen Anstieg des Widerstands in der flüssigen Phase. Diese Tatsache ist mit HAGEN-RUBENS nicht vereinbar, da in [37] gezeigt werden konnte, dass für den normalen spektralen Emissionsgrad tatsächlich alle drei eingangs besprochenen Verhalten in der flüssigen Phase auftreten.

Alle bisher experimentell entdeckten Ähnlichkeiten zwischen dem elektrischen Widerstand und dem Emissionsvermögen scheinen rein zufälliger Natur gewesen zu sein.

Eine Interpretation des Verhaltens von ε in der flüssigen Phase über das Konzept des X-Punktes (siehe Abschnitt 5.3) erscheint momentan weitaus wahrscheinlicher. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch präsentierte Messungen zeigen, dass das Emissionsverhalten der Metalle in der flüssigen Phase ursächlich dadurch bestimmt ist, ob die Emissionsgradbestimmung bei einer Wellenlänge größer oder kleiner der X-Punktswellenlänge λ_x stattfindet. Auf weitere Details diesbezüglich wird in Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen werden.

5.1.14 Gesammelte Ergebnisse der Reinmetallmessungen

Tabelle 5.3: Übersicht über die Polynome der ermittelten Emissionsverläufe der Reinelemente bei $\lambda = 684.5$ nm sowie der Werte des normalen spektralen Emissionskoeffizienten am Schmelzübergang.

ε_m normaler spektraler Emissionsgrad am Schmelzübergang bei 684.5 nm
 λ Wellenlänge der betrachteten Strahlungstemperatur $T_r(\lambda)$
 T_r Gültigkeitsbereich der Polynome in Strahlungstemperaturen

Material —	Polynom ($a + b \cdot T_r$)		ε_m —	λ nm	T_r K
	a	b			
Gold	0.0876	$1.2337 \cdot 10^{-4}$	0.208	1570	$973 < T_r < 2000$
Kobalt	0.3327	$8.2748 \cdot 10^{-6}$	0.346	650	$1640 < T_r < 2600$
Kupfer	0.0043	$1.4360 \cdot 10^{-4}$	0.143	1570	$965 < T_r < 1400$
Molybdän	0.3047	$1.0902 \cdot 10^{-5}$	0.332	650	$2520 < T_r < 4500$
Platin	0.3389	$1.3259 \cdot 10^{-5}$	0.363	650	$1859 < T_r < 2500$
Rhenium	0.3130	$-8.5186 \cdot 10^{-6}$	0.289	650	$2870 < T_r < 4100$
Silber	-0.0444	$1.5775 \cdot 10^{-4}$	0.092	1570	$865 < T_r < 1750$
Titan	0.3990	$-1.3010 \cdot 10^{-6}$	0.397	650	$1790 < T_r < 3500$
Vanadium	0.3584	$-2.4707 \cdot 10^{-6}$	0.353	650	$1990 < T_r < 3300$
Zirkon	0.3729	$-9.4435 \cdot 10^{-6}$	0.355	650	$1945 < T_r < 3700$

Tabelle 5.4: Ergebnisse des Emissionsgrades von Kupfer, sowie der Edelmetalle Gold und Silber bei $\lambda = 1570$ nm am Schmelzübergang. Die Werte sind aus der Strahlungstemperatur errechnet.

ε_m normaler spektraler Emissionsgrad am Schmelzübergang bei 1570 nm

Material	ε_m
Gold	0.0780
Kupfer	0.0653
Silber	0.0418

5.2 Mehrwellenlängenpyrometrie

5.2.1 Grundlagen der Mehrwellenlängenpyrometrie

Allgemeines

Eine der grundlegenden Limitationen der Emissionskoeffizientenmessung mit dem μ s-DOAP besteht darin, dass es nur bei einer fixen Wellenlänge misst¹¹ und ein Umbau umfassende technische Änderungen am Polarimeter erforderlich machen würde. Für jede Wellenlänge müsste ein eigener Laser samt Beschaltung verwendet werden. Das würde schon an der technischen Machbarkeit scheitern, da Laser nicht in jeder beliebigen Wellenlänge hergestellt werden können. Hinzu kommt noch, dass auch im *Polarization State Detector* wellenlängenselektive optische Elemente wie ein sehr schmalbandiger Interferenzfilter oder GLAN-THOMPSON-Prismen eingebaut sind, die entweder auf die jeweilige Laserwellenlänge abgestimmt sein müssen, oder gar nicht für alle Wellenlängenbereiche¹² erhältlich sind.

Deswegen wird versucht einen Ausweg zu finden, der diese Veränderungen technischer und baulicher Natur am DOAP nicht erforderlich macht. Einen möglichen Ausweg aus dieser Problematik stellt das Verfahren der Mehrwellenlängenpyrometrie (MWLP) dar, das im folgenden Kapitel dargestellt werden soll.

Prinzip der MWLP

Zwischen dem Pyrometersignal und der Strahlungstemperatur T_r der Probe besteht ein Zusammenhang über die Pyrometerkonstante K (siehe Gleichung (2.25)), die durch eine Kalibration an einem Schwarzkörper für jedes Pyrometer bestimmt werden kann. Die Strahlungstemperatur wiederum läßt sich bei bekanntem Verlauf des Emissionsgrades des untersuchten Materials, wie für Kobalt gezeigt (siehe Abschnitt 5.1.3), in die Wahre Temperatur T umrechnen. Auf diese Weise existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Größen Strahlungstemperatur, Pyrometerkonstante und Wahrer Temperatur. Unter Verwendung dieser Abhängigkeiten von T_r , T und K untereinander kann nun der Emissionsverlauf bei einer zweiten Wellenlänge bestimmt werden, ohne das Photopolarimeter modifizieren zu müssen.

Bei der Mehrwellenlängenpyrometrie wird die Strahlungstemperatur der Probe während eines Pulsheizexperiments gleichzeitig bei zwei (oder mehr) verschiedenen Pyrometerwellenlängen bestimmt¹³, wovon bei einer dieser Wellenlängen der Emissionskoeffizient entweder gleichzeitig mitgemessen wird oder schon bekannt sein muss.

Aus dem Wertepaar von Strahlungsintensität (bei λ_1), Pyrometerkonstante K_1 und bekanntem Emissionskoeffizienten ε_{λ_1} des Pyrometers 1 kann nun rechnerisch der Emissionskoeffizient bei der zweiten (oder den anderen) Wellenlängen ε_{λ_2} aus der Strahlungsintensität bei der Wellenlänge λ_2 und der Pyrometerkonstante K_2 ermittelt werden.

¹¹Das DOAP an der TU-Graz hat eine Messwellenlänge von $\lambda = 684.5$ nm.

¹²Wie zum Beispiel der interessante Bereich bis 3 μ m.

¹³Das kann entweder mit einem Pyrometer geschehen, das mehrere Wellenlängen gleichzeitig detektieren kann (siehe zum Beispiel [53]), oder es muss die Strahlungstemperatur mit zwei getrennten Pyrometern bestimmt werden. Letzteres ist im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden.

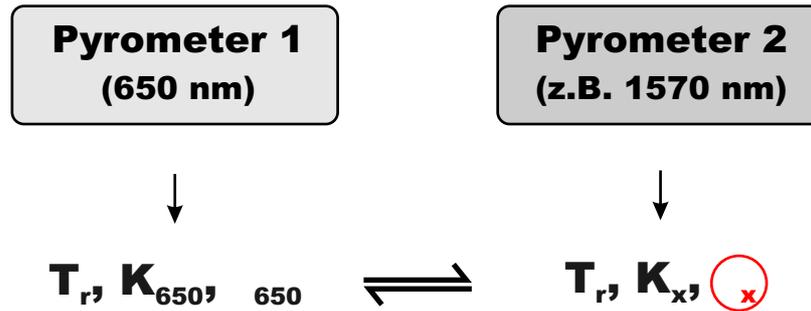


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der zentralen Größen bei der Mehrwellenlängenpyrometrie mit dem Ziel, den (unbekannten) Verlauf des Emissionskoeffizienten (durch Kreis gekennzeichnet) des zweiten Pyrometers zu ermitteln. T_r : Strahlungstemperatur, K : Pyrometerkonstante, ε : Emissionskoeffizient. Die Indices geben die jeweilige Wellenlänge wieder.

Der zur Auswertung erforderliche Formalismus verwendet ausschließlich Relationen, die eindeutig aus dem PLANCKschen Strahlungsgesetz und den Gegebenheiten des realen Strahlers bestimmt sind.

5.2.2 Formalismus der MWLP-Berechnung

Im folgenden Abschnitt wird der Formalismus für 2 Wellenlängen ($\lambda_1 = 650$ nm und $\lambda_2 = 1570$ nm) näher erläutert, er kann jedoch auf beliebige Wellenlängen erweitert werden.

Eine prinzipielle Voraussetzung des Formalismus ist es, nur Daten zu verwenden, die entweder selbst mit unserer Apparatur gemessen werden, oder die bereits publiziert und somit öffentlich zugänglich sind, wie z.B. die Schmelztemperatur von Metallen. Nur dadurch kann gewährleistet werden, dass die angestellten Berechnungen wirklich die Ergebnisse der Messungen widerspiegelt.

Pyrometer 1 ($\lambda = 650$ nm)

Gemessen werden folgende Größen, die als Ausgangsparameter für die Berechnung dienen:

- Strahlungsintensität der Probenoberfläche $S(t)$ als Funktion der Zeit
- Emissionskoeffizient ε_{T_m} bei $\lambda = 684.5$ nm am Schmelzen und in der flüssigen Phase

Beginnend mit diesen beiden Eingangsgrößen wird nun in vier Rechenschritten die Wahre Temperatur der Probe ermittelt, wobei in allen Schritten als Wellenlänge die Pyrometerwellenlänge $\lambda = 650$ nm einzusetzen ist.

1. Zu Beginn muss aus dem Emissionswert ε_{T_m} am Schmelzübergang (gemessen) und der Schmelztemperatur (aus der Literatur) T_m der Wert für die Strahlungstemperatur $T_{r,m}$ am Schmelzübergang nach Gleichung (5.13) berechnet werden.

$$T_r = \frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{\ln \left[\frac{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_m}} - 1}{\varepsilon_m} + 1 \right]} \quad (5.13)$$

2. Mit der nach Gleichung (5.13) ermittelten Strahlungstemperatur $T_{r,m}$ und der Signalhöhe des Pyrometers am Schmelzübergang $S(T_m)$ wird nun der Kalibrationsfaktor K_{650} für das Pyrometer mit Gleichung (5.14) ermittelt.

$$K_{650} = S(T_m) \cdot \left[e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{r,m}}} - 1 \right] \quad (5.14)$$

3. Nachdem nun die Pyrometerkonstante K_{650} bekannt ist, kann damit in einem weiteren Schritt aus der gemessenen Oberflächenstrahlungsintensität der Probe $S(t)$ die Strahlungstemperatur $T_r(t)$ als Funktion der Zeit während des gesamten Experiments unter Zuhilfenahme von Gleichung (5.15) bestimmt werden.

$$T_r(t) = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left(\frac{K_{650}}{S(t)} + 1 \right)} \quad (5.15)$$

4. Der wichtigste Schritt in der Berechnung für das erste Pyrometer ist die Bestimmung der Wahren Temperatur $T(t)$ aus der mittels Gleichung (5.15) bestimmten Strahlungstemperatur $T_r(t)$ und dem bekannten (oder direkt mitgemessenen) Verlauf des Emissionskoeffizient $\varepsilon(t)$. Die Wahre Temperatur der untersuchten Probe wird unter Verwendung von Gleichung (5.16) ermittelt.

$$T(t) = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left[\varepsilon(t) \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_r(t)}} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (5.16)$$

Die Wahre Temperatur T ist nun das gesuchte Ergebnis, das für weitere Berechnungen mit dem zweiten Pyrometer gebraucht wird.

Pyrometer 2 ($\lambda = 1570 \text{ nm}$)

Für die Berechnungen mit dem zweiten Pyrometer werden folgende gemessene oder schon errechnete Größen benötigt:

- Strahlungsintensität der Probenoberfläche $S(t)$ des zweiten Pyrometers als Funktion der Zeit
- Polynom der Kalibrationskonstante K_{1570} des Pyrometers
- Das Polynom von $T(t)$ aus den Berechnungen für das 650 nm Pyrometer (Gleichung (5.16))

Basierend auf einem Vergleich zwischen der Wahren Temperatur und der Strahlungstemperatur des zweiten Pyrometers kann nun der Emissionsgrad für die Pyrometerwellenlänge des zweiten Pyrometers in 3 weiteren Rechenschritten bestimmt werden.

1. Es ist die Kalibrationskonstante des Pyrometers K_{1570} zu bestimmen, da dieser Wert für die weitere Auswertung von großer Bedeutung ist. Im Allgemeinen ist die Kalibrationskonstante, wie der Name fälschlicherweise suggeriert, keine Konstante, sondern variiert in gewissen Grenzen mit der Temperatur. Die Hauptursache dafür liegt in der mittleren effektiven Wellenlänge (siehe Abschnitt 2.3.2), die sich mit steigender Temperatur verschiebt und somit eine Verschiebung der detektierten Strahlungsintensität herbeiführt.

Die eigentliche Bestimmung der Pyrometerkonstante erfolgt im Rahmen einer Kalibration des Pyrometers entweder an einer Wolframbandlampe oder aber an einem Schwarzkörper. Diese Kalibration wird im Laufe dieses Kapitels noch genauer erläutert werden und soll hier nur erwähnt sein. Als Ergebnis liegt die Abhängigkeit der Pyrometerkonstante mit der Temperatur in Form eines Polynoms vor, sodass der Wert der Konstante für die jeweilige Schmelztemperatur T_m des untersuchten Probenmaterials daraus errechnet werden kann.

2. Ähnlich wie es schon in Gleichung (5.15) für das 650 nm Pyrometer durchgeführt wurde, ist aus der Oberflächenstrahlung $S(t)$ und der im vorhergehenden Schritt errechneten Kalibrationskonstante K_{1570} die Strahlungstemperatur für das zweite Pyrometer $T_{r,1570}(t)$ als Funktion der Zeit nach Gleichung (5.17) zu bestimmen.

$$T_{r,1570} = \frac{c_2}{\lambda \cdot \ln \left[\frac{K_{1570}}{S(t)} + 1 \right]} \quad (5.17)$$

3. Als letzter Schritt der Auswertungen bleibt noch die eigentliche Bestimmung des Emissionskoeffizienten ε_{1570} bei 1570 nm übrig. Dies geschieht durch Vergleich der Wahren Temperatur $T(t)$ aus Gleichung (5.16) mit der Strahlungstemperatur $T_{r,1570}(t)$. Dazu muss der Quotient aus den zwei PLANCKSchen Strahlungsverteilungen nach Gleichung (5.18) gebildet werden.

$$\varepsilon_{1570}(t) = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T(t)}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{r,1570}(t)}} - 1} \quad (5.18)$$

Wenn all diese Schritte richtig ausgeführt worden sind, resultiert daraus als Ergebnis der Emissionsgrad bei der zweiten Pyrometerwellenlänge als Funktion der Zeit $\varepsilon(t)$.

Zur besseren Veranschaulichung dieses Formalismus und der einzelnen Schritte ist in Abbildung 5.19 eine schematische Darstellung der Messgrößen und Rechenschritte zu sehen.

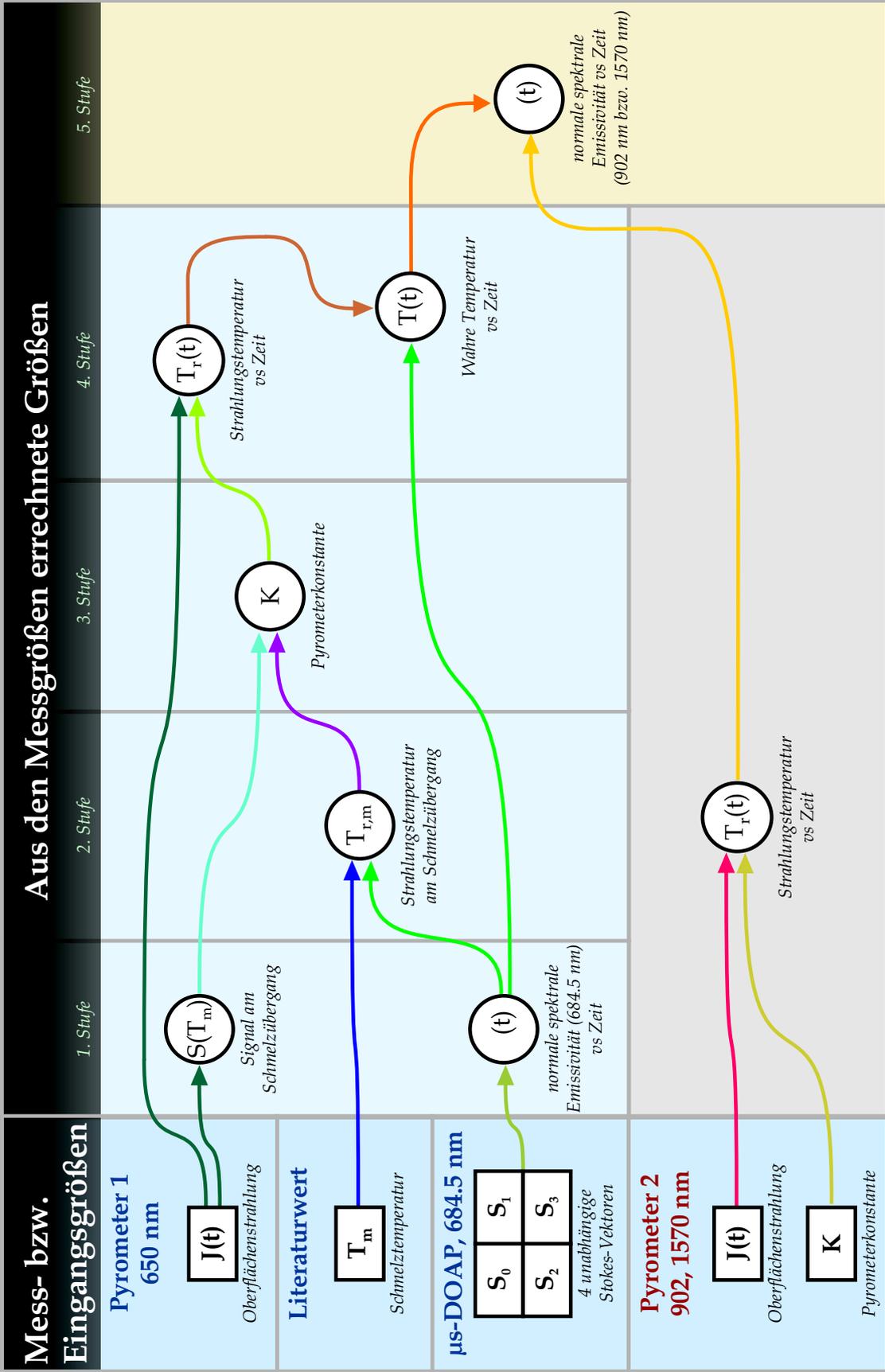


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen Eingangs- bzw. Messgrößen und den daraus ermittelten Werten bei der Mehrwellenlängenpyrometrie. Das Pyrometer 1 misst bei einer Wellenlänge von $\lambda_1 = 650 \text{ nm}$, für das Pyrometer 2 werden übereinstimmend mit den Messungen in dieser Arbeit die Wellenlängen $\lambda_2 = 902 \text{ nm}$ bzw. 1570 nm angegeben.

Anmerkungen zum verwendeten Formalismus

Bei der Verwendung des beschriebenen Formalismus zur Berechnung des Emissionsgrades haben sich einige Punkte als kritisch herausgestellt. Diese sollen kurz erwähnt werden, um das Verfahren besser verständlich zu machen.

Die Berechnung des Kalibrationsfaktors K_{650} mit Gleichung (5.14) kann sich insofern kritisch auf die weiteren Resultate auswirken, als die Pyrometerkonstante fälschlicherweise zu hoch oder zu niedrig bestimmt werden kann, falls das Schmelzplateau keinen rein horizontalen Verlauf zeigt, sondern eine Steigung aufweist.

Es soll auch darauf hingewiesen werden, dass die Berechnungen in den Gleichungen (5.13) und (5.15) keinen ungewollten Zirkelschluss darstellen, da mit der Gleichung (5.13) nur die Strahlungstemperatur am Schmelzübergang bestimmt wird, um daraus die Pyrometerkonstante mittels bekannter Schmelztemperatur berechnen zu können. In Gleichung (5.15) wird hingegen aus der Strahlungsintensität $S(t)$ die Strahlungstemperatur für den gesamten zeitlichen Verlauf des Experiments bestimmt. Einzig der Wert am Schmelzübergang $T_r(T_m)$ wird durch dieses Verfahren doppelt bestimmt.

Ähnlich wie auch schon bei der besprochenen Berechnung der Wahren Temperatur aus T_r und dem Verlauf des Emissionsgrades ε bei Kobalt (siehe Abschnitt 5.1.3) tritt auch bei der MWLP das Problem auf, dass die Wellenlängen des Pyrometers bei 650 nm und des Photopolarimeters bei 684.5 nm nicht exakt übereinstimmen. Dadurch entsteht eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Wahren Temperatur, die jedoch, wie gezeigt werden kann [13]¹⁴, im Bereich < 1 K über den gesamten Messbereich ist und somit in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

5.2.3 Pyrometerkalibrierungen

Die Kalibrationen für beide Pyrometer sind am Schwarzkörper durchgeführt worden, wodurch eine Begrenzung des zur Kalibration verwendeten Temperaturbereichs mit 1500°C auftritt (siehe dazu Abschnitt 3.1.7). Das hat zur Folge, dass das Pyrometersignal bei 1570 nm weitaus größer ist, als jenes bei 902 nm, da die spektrale Strahldichte sehr stark von der Temperatur abhängig ist.

Dadurch bedingt, müssen bei der Kalibration des 1570 nm Pyrometers Neutraldichtefilter zur Abschwächung der Schwarzkörperstrahlung benutzt werden, um die Diode des Pyrometers nicht im Sättigungsbereich zu betreiben. Die Verwendung eines Neutraldichtefilters ist aber schon messbedingt vorgegeben, da das Verfahren der MWLP nur dann sinnvoll einsetzbar ist, wenn mit beiden Pyrometern ungefähr derselbe Temperaturbereich der Probe während eines Experiments detektiert werden kann¹⁵. Dabei gibt das Pyrometer mit der kleinsten Wellenlänge (im Fall der Messungen dieser Arbeit das 650 nm Pyrometer) den Temperaturbereich vor, alle weiteren Pyrometer müssen

¹⁴In der zitierten Arbeit beträgt die Wellenlängendifferenz zwischen Pyrometer und DOAP nur ca. 25 nm und nicht 35 nm wie in Graz. Die dadurch bedingte Unsicherheit beträgt aber auch nur ~ 0.35 K.

¹⁵Ziel ist es, den Bereich des Schmelzübergangs und der flüssigen Phase mit beiden Pyrometern gleichzeitig zu detektieren.

durch Neutraldichtefilter so beaufschlagt werden, dass sich die Temperaturbereiche ähneln.

Bei der Kalibration der Pyrometer am Schwarzkörper hat es sich als zweckdienlich erwiesen, den Schwarzkörperstrahler zuerst auf die höchste Kalibrationstemperatur aufzuheizen und dort thermalisieren zu lassen. Alle weiteren Temperaturen, bei denen ein Kalibrierpunkt aufgenommen werden soll, werden dann in der Abkühlkurve des Schwarzkörpers eingestellt. Das hat den Vorteil, dass die Thermalisierung des Schwarzkörpers bei der jeweiligen Temperatur kürzer dauert. Bei dem verwendeten Schwarzkörper dauert die Thermalisierung mit dem erklärten Verfahren ungefähr 10 - 15 min, nachdem die Kontrollanzeige sich nicht mehr ändert.

Während der Aufheiz- bzw. Abkühlzeiten des Schwarzkörpers wird der Filterhalter mit dem Neutraldichtefilter und dem Fenster der Probenkammer (siehe Abschnitt 3.1.7) aus dem Strahlengang genommen, um eine Erwärmung dieser Teile zu verhindern, da sonst im IR-Bereich Wärmestrahlungsanteile der Filter das Signal verfälschen könnten.

Bestimmung der Kalibrationspolynome

Nachdem die bei der Kalibration aufgenommenen Signale nach dem in Abschnitt 4.4 beschriebenen Verfahren ausgewertet worden sind, muss aus diesen Ergebnissen schlussendlich noch ein Polynom der Kalibration berechnet werden, da die Pyrometerkonstante K aufgrund der effektiven Wellenlänge der Pyrometer noch von der Temperatur abhängig ist.

Dazu hat es sich als sinnvoll erwiesen, die einzelnen Messpunkte der detektierten Signalhöhe des Pyrometers bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Schwarzkörpertemperatur aufzutragen und dies mittels eines Fits zu nähern. Abhängig von der Art der gewählten Fit-Funktion für den Signalverlauf variiert der berechnete Verlauf der Pyrometerkonstante teilweise erheblich. Der Unterschied der berechneten Werte für K unter Verwendung verschiedener Fit-Funktionen ist in Abbildung 5.20 dargestellt.

Versuche, den Signalverlauf mittels Polynomen zu fitten, hatten physikalisch nur schwer erklärbare Verläufe als Resultat zur Folge. Aufgrund der Bestimmtheit der Strahldichte des Schwarzkörpers aus dem PLANCKschen Strahlungsgesetz liegt es nahe, den Signalverlauf durch eine PLANCK-ähnliche Funktion zu beschreiben versuchen¹⁶.

Diese PLANCK-ähnliche Funktion P_1 mit einem Fitparameter bzw. P_2 mit zwei Fitparameter hat folgende Gestalt:

$$P_1 = \frac{1}{e^{F_{1,1} \cdot T}} \quad \text{bzw.} \quad P_2 = \frac{1}{e^{-\frac{F_{2,1}}{T}}} \cdot F_{2,2} \quad (5.19)$$

Die Größen $F_{1,1}$, $F_{2,1}$ und $F_{2,2}$ in obiger Gleichung stellen die Fitparameter zur Anpassung an die Messwerte dar.

¹⁶Es kann nicht erwartet werden, dass das PLANCKsche Strahlungsgesetz direkt auf das vorliegende Problem angewendet werden kann. Zur Anpassung an die verwendete Messgeometrie (optische Abschwächung durch den Neutraldichtefilter und das Fenster, mit dem Pyrometer erfassbarer Raumwinkel, etc.) wird eine PLANCK-ähnliche Funktion verwendet, bei der ein bzw. zwei Parameter durch die Messpunkte gefittet werden.

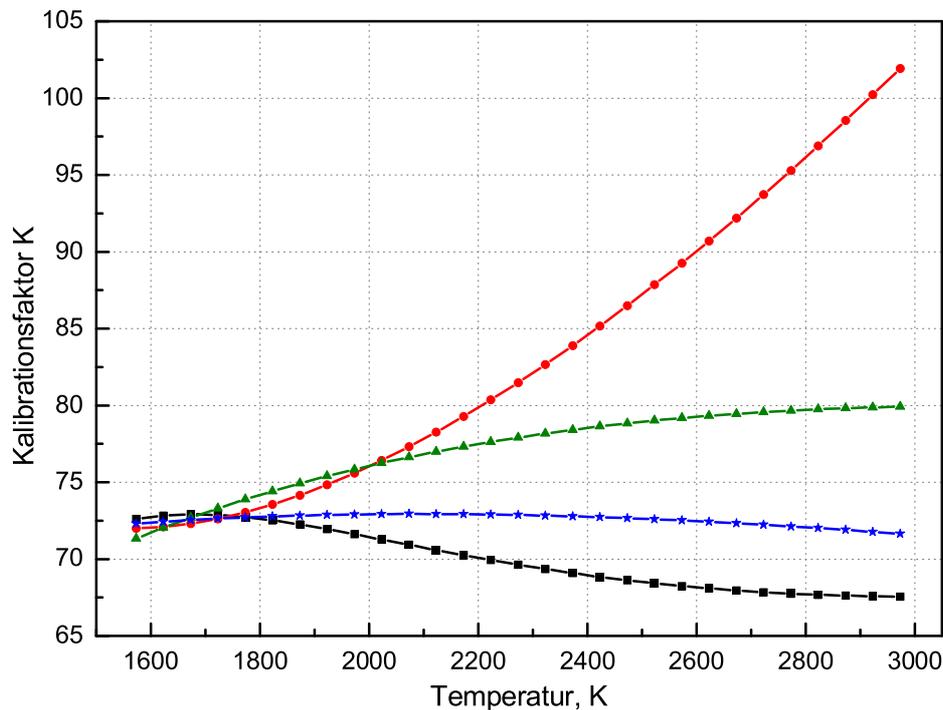


Abbildung 5.20: Berechnung der Verläufe der Pyrometerkonstante K für das 1570 nm Pyrometer mit einem Neutraldichtefilter $OD = 2.0$, einem Fenster mit 5 mm Dicke und bei Verwendung von verschiedenen Fit-Funktionen. Quadrate: Fit mit Polynom 2. Ordnung, Kreise: Fit mit Polynom 3. Ordnung, Dreiecke: Fit mit Funktion ähnlich dem PLANCKschen Gesetz mit nur einem Fitparameter, Sterne: Fit mit PLANCK-ähnlicher Funktion mit zwei Fitparameter (siehe Text).

Wie aus Abbildung 5.20 ersichtlich ist, steigt der Kalibrationsfaktor K unter Verwendung der Fit-Funktion P_1 über den gesamten Temperaturbereich stetig an. Dieses Ergebnis für K ist unerwartet und könnte auch nicht einfach erklärt werden.

Unter Verwendung der Fit-Funktion P_2 ergibt sich als Resultat jedoch ein plausibles Ergebnis¹⁷. Der Kalibrationsfaktor K für das Pyrometer steigt leicht bis ca. 2050 K und beginnt zu höheren Temperaturen hin wieder leicht zu fallen. Dieses Verhalten kommt nicht ganz unerwartet, da für das 1570 nm Pyrometer bei ca. 1900 K das Maximum der spektralen Strahldichte aus dem PLANCKschen Strahlungsgesetz mit der nominalen Mittenwellenlänge des Interferenzfilters zusammenfällt¹⁸. (Die Temperaturverschiebung lässt sich dadurch erklären, dass der Transmissionsbereich des Interferenzfilters nicht symmetrisch um die Zentralwellenlänge (zum Beispiel GAUSS-förmig) verteilt ist.)

¹⁷Zusätzlich war die statistische Bestimmtheit der Anpassung unter Verwendung der Fit-Funktion P_2 am Besten.

¹⁸Bei der Anpassung des Signalverlaufes für das 902 nm Pyrometer entfällt dieser Punkt für den betrachteten Temperaturbereich, da das Maximum der Strahldichteverteilung erst bei einer Temperatur von ca. 3300 K die Zentralwellenlänge erreicht.

Zur Anpassung der Signalverläufe zur Bestimmung von K wurde als Folge davon für beide Pyrometer die Fit-Funktion P_2 verwendet, deren Ergebnisse auch sehr gut reproduzierbar sind.

Kalibration für das 902 nm Pyrometer

Bei der Kalibration des 902 nm Pyrometers wurden am Schwarzkörper Kalibrationspunkte von 1373 K - 1773 K im Abstand von jeweils 50 K aufgenommen. Die daraus ermittelten effektiven Pyrometersignale (siehe Abschnitt 4.4) wurden mit der Funktion P_2 gefittet. Das Ergebnis dieses Fits ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

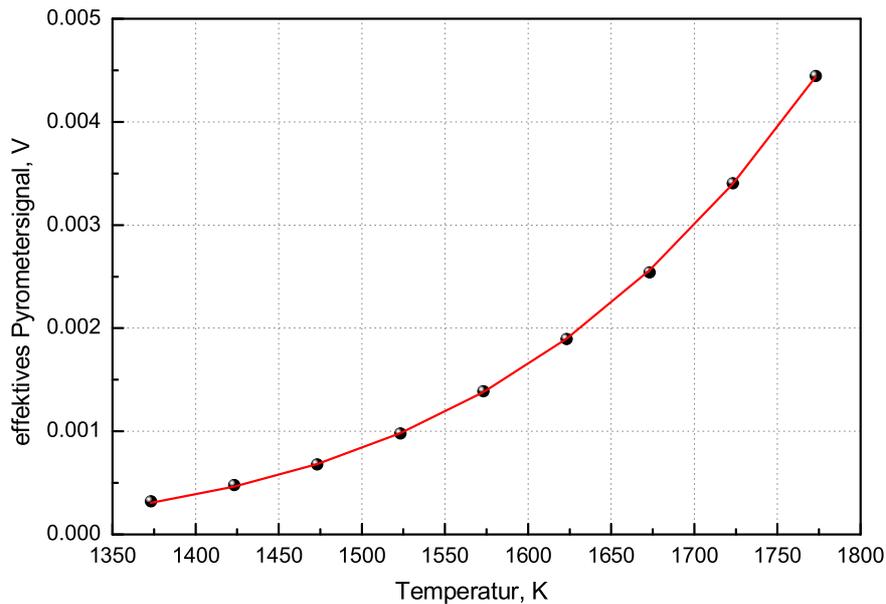


Abbildung 5.21: *Effektives Signal des 902 nm Pyrometers, gefittet als Funktion von der Temperatur des Schwarzkörpers. Kreise: Messpunkte am Schwarzkörper, Linie: Ergebnis der Kurvenanpassung mit der Funktion P_2 .*

Die Ergebnisse dieses Fits für das Modell der PLANCK-ähnlichen Funktion P_2 in Form der beiden Fitparameter und des Bestimmtheitsgrades R^2 (der Bestimmtheitsgrad R^2 stammt aus der Fitberechnung mittels der Software Origin) sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Aus diesem angepassten Signalverlauf kann nun prinzipiell der Pyrometerfaktor K in Abhängigkeit von der Temperatur aus Gleichung (5.14) berechnet werden. Dabei ergibt sich der schon erwähnte Sachverhalt, dass K mit der Temperatur variiert.

Um K genauer abschätzen zu können, ist es sinnvoll, den Kalibrationsfaktor für jedes untersuchte Material gesondert zu bestimmen. Dazu wird die Signalhöhe am Schmelzübergang bestimmt und die Funktion P_2 aus Gleichung (5.19) so umgeformt, dass als Ergebnis der Wert T aus der Signalhöhe errechnet werden kann, d.h:

$$T = \frac{F_{2,1}}{\ln\left(\frac{F_{2,2}}{S}\right)} \quad (5.20)$$

Tabelle 5.5: *Resultate der Pyrometersignalanpassung für das 902 nm Pyrometer mit der Modellfunktion P_2 .*

$F_{2,1}, F_{2,2}$ Fit-Parameter für die Funktion P_2
 R^2 Bestimmtheitsgrad der Anpassung

Größe	Wert
$F_{2,1}$	16285.98871
$F_{2,2}$	43.26119
R^2	0.99992

Nachdem die untersuchten Materialien reale Strahler sind, entspricht die mit Gleichung (5.20) bestimmte Temperatur der Strahlungstemperatur (siehe dazu die Definition in Abschnitt 2.2.4) des jeweiligen Materials am Schmelzübergang, $T = T_r$.

Schlussendlich ergibt sich die Kalibrationskonstante K bei 902 nm für das jeweilige Material mit der zuvor errechneten Temperatur aus Gleichung (5.14).

Kalibration für das 1570 nm Pyrometer

Bei der Kalibration des 1570 nm Pyrometers wurden am Schwarzkörper Kalibrationspunkte von 1273 K - 1773 K im Abstand von jeweils 50 K aufgenommen. Die daraus ermittelten effektiven Pyrometersignale wurden wiederum mit der Funktion P_2 gefittet. Daraus ergeben sich die Fitparameter laut Tabelle 5.6.

Tabelle 5.6: *Resultate der Pyrometersignalanpassung für das 1570 nm Pyrometer mit der Modellfunktion P_2 .*

$F_{2,1}, F_{2,2}$ Fit-Parameter für die Funktion P_2
 R^2 Bestimmtheitsgrad der Anpassung

Größe	Wert
$F_{2,1}$	9280.82972
$F_{2,2}$	78.08664
R^2	0.99999

Mit der Kenntnis der Fitparameter $F_{2,1}$ und $F_{2,2}$ aus Tabelle 5.6 können die Pyrometerkonstanten K für das jeweilige Probenmaterial analog zum Verfahren (siehe Abschnitt 5.2.3) für das 902 nm Pyrometer berechnet werden.

Aufgrund der geringeren Variation von K mit der Temperatur¹⁹ (verglichen mit dem 902 nm Pyrometer) kann in guter Näherung auch der Mittelwert von K (über den Temperaturbereich der Kalibration) verwendet werden.

¹⁹Ergibt sich aus der besseren Bestimmtheit der Anpassung. Diese ist wiederum auf die Tatsache zurückzuführen, dass die effektiven Signale bei 1570 nm aufgrund der Form des spektralen Strahlungsverlaufes im betrachteten Temperaturbereich höher ausfallen als bei 902 nm.

5.2.4 Messergebnisse der Mehrwellenlängenpyrometrie

Die Mehrwellenlängenpyrometrie-Messungen sind an fünf verschiedenen Reinmetallen durchgeführt worden. Diese Metalle sind (absteigend nach der Schmelztemperatur geordnet): Wolfram, Rhenium, Tantal, Molybdän und Niob. Für alle diese Metalle wurde mittels MWLP der Emissionsgrad am Schmelzen und der weitere Verlauf in der flüssigen Phase bei 902 nm und 1570 nm ermittelt.

Allgemeine Informationen zu den fünf untersuchten Metallen sind in Tabelle 5.7 zu finden.

Tabelle 5.7: *Materialinformationen zu den fünf für die MWLP-Messungen verwendeten Metallen.*

\varnothing	Nomineller Durchmesser der Drahtproben
T_m	Schmelztemperatur nach ITS-90
†	T_m nur aus verschiedenen Werten angenommen, da kein eindeutiger Literaturwert existiert
§	Messungen ursprünglich nach ITPS-68 durchgeführt und nach ITS-90 korrigiert
*	Reinheit bezogen auf die Metallbasis

Material	Reinheit wt. %	\varnothing mm	Hersteller bzw. Lieferant	T_m K
Wolfram	99.95	0.5	Goodfellow Cambridge Limited	3693 [54]§
Rhenium	99.97*	0.5	Alfa Aesar	3458 †
Tantal	99.9	0.5	Advent Research Materials	3258 †
Molybdän	99.95	0.5	Goodfellow Cambridge Limited	2893 [34]§
Niob	99.9	0.5	Goodfellow Cambridge Limited	2749 [55]§

Zur Auswertung ist, wie in Abschnitt 5.2.2 besprochen, die Kenntnis des Verlaufs des Emissionsgrades bei einer Pyrometerwellenlänge notwendig. Die benötigten Polynome für die MWLP-Berechnungen sind entweder in dieser Arbeit enthalten oder schon vorher in der Literatur publiziert worden. Die Quelle wird bei den einzelnen Materialien jeweils angeführt.

Die Messungen zur MWLP wurden jeweils bei 902 nm und 1570 nm durchgeführt, sodass als Endresultat, inklusive dem zur Auswertung benötigten ε bei 684.5 nm, der Verlauf des Emissionsgrades bei drei Wellenlängen zur Verfügung steht. Da in der Probenkammer nur 2 freie Fenster für gleichzeitige pyrometrische Messungen zur Verfügung stehen, mussten die Messungen bei 902 nm und 1570 nm getrennt (jeweils zusammen mit dem Pyrometer bei 650 nm) durchgeführt und ausgewertet werden.

In den folgenden Abschnitten sollen die Resultate der Messungen mittels Mehrwellenlängenpyrometrie einzeln für jedes der fünf Metalle dargestellt und besprochen werden.

5.2.5 Wolfram

Wolfram, das unter den Reinetallen den höchsten Schmelzpunkt aufweist, wird gerne als Standardmaterial für pyrometrische Untersuchungen verwendet, da durch die hohe Schmelztemperatur immer ausreichend Strahlungsintensität zur Verfügung steht.

Anhand von Wolfram soll der Auswerteformalismus etwas näher dargestellt und die einzelnen Schritte gezeigt werden²⁰. Die Pyrometersignale bei den drei Wellenlängen sind zur Demonstration in Abbildung 5.22 dargestellt²¹. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die aufgezeichnete Strahlung mittels Neutralfilter abgeschwächt werden musste, um mit allen drei Pyrometern einen ähnlichen Temperaturbereich detektieren zu können.

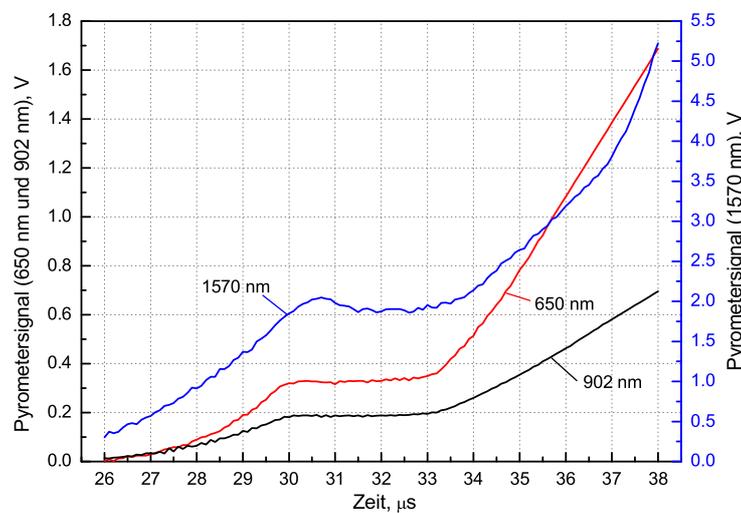


Abbildung 5.22: Pyrometersignale bei 650 nm, 902 nm und 1570 nm als Funktion der Experimentierdauer. Kurve 650 nm: Signal bei 650 nm mit $OD = 0,6$, Kurve 902 nm: Signal bei 902 nm mit $OD = 0,5$, Kurve 1570 nm: Signal bei 1570 nm mit $OD = 2,0$.

Ausgehend von diesen Pyrometersignalen wird die Strahlungstemperatur für die drei Pyrometer mit Gleichung (5.15) bzw. (5.17) berechnet. Hierzu werden die Pyrometerkonstanten verwendet, die nach Gleichung (5.14) berechnet bzw. wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, ermittelt werden. Die berechneten Pyrometerfaktoren K sind in Tabelle 5.8 angeführt.

Mit den Werten von K für das jeweilige Pyrometer werden die Strahlungstemperaturen T_r berechnet. Um für das 650 nm Pyrometer aber die Wahre Temperatur T bestimmen zu können, wird der Verlauf des Emissionsgrades benötigt. Für Wolfram ist dieser Verlauf für die flüssige Phase aus [37] gegeben durch:

$$\varepsilon = 0,4407 - 1,3916 \cdot 10^{-5} \cdot T_r \quad 3207 \text{ K} < T_r < 4400 \text{ K} \quad (5.21)$$

²⁰Bei den restlichen Materialien soll darauf verzichtet und nur mehr das Ergebnis präsentiert werden.

²¹Um die Darstellung einfacher zu gestalten, wurde nur eines der beiden Signale bei 650 nm dargestellt, obwohl es jeweils bei 902 nm und 1570 nm mitgemessen werden muss.

Tabelle 5.8: *Verwendete Messparameter und zur Auswertung an Wolfram erforderliche Pyrometerfaktoren K für alle drei Pyrometer.*

K_x Pyrometerkonstante bei der Wellenlänge x
 OD_x optische Dichte des verwendeten Neutralfilterfilters für das Pyrometer der Wellenlänge x

Berechnung für	K_{650}	OD_{650}	K_{902}	OD_{902}	K_{1570}	OD_{1570}
902 nm	333.305	0.6	38.497	0.5	—	—
1570 nm	351.650	0.6	—	—	72.603	2.0

Da das DOAP nur zur Emissionsgradbestimmung für die flüssige Phase konzipiert ist, kann die Wahre Temperatur auch nur dort richtig berechnet werden. Trotzdem wird aus Gründen der Vollständigkeit und einer kompletten Berechnung auch ein Verlauf in der festen Phase aus den Messwerten angenommen²², und damit ein hypothetischer Verlauf in der festen Phase errechnet. Das Ergebnis für die Wahre Temperatur T ist erst ab dem Schmelzübergang als korrekt zu erachten. Der Verlauf der Wahren Temperatur für Wolfram ist in Abbildung 5.23 zu sehen.

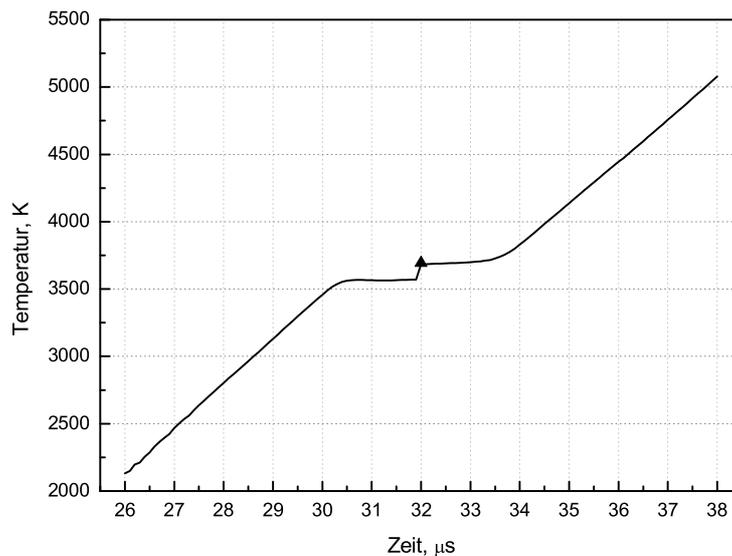


Abbildung 5.23: *Wahre Temperatur von Wolfram als Funktion der Experimentierdauer, errechnet aus der Strahlungstemperatur und dem Verlauf des Emissionsgrades in der flüssigen Phase (siehe Text). Dreieck: Schmelztemperatur nach [54].*

Der Anstieg im Temperatursignal am Schmelzübergang ist kein realer Messwert, sondern entsteht, weil (wie schon im Abschnitt 5.1 zu sehen war) bei fast allen Metallen der Emissionsgrad am Schmelzen stark absinkt. Wird nun der Verlauf von ε

²²Diese Werte sind aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Präparationszustand der Probenoberfläche, wie bei Titan in Abschnitt 5.1 erklärt, nur als Schätzwerte anzusehen.

durch einen linearen Fit für die feste bzw. flüssige Phase angegeben, dann kommt es bei der Schmelztemperatur zu diesem *Sprung*, der sich dann in der Berechnung der Schwarzen Temperatur und in allen daraus errechneten Größen (also auch dem noch zu bestimmenden Emissionsgrad bei 902 nm und 1570 nm) niederschlägt.

Als letzter Schritt der Berechnung folgt die Bestimmung des Emissionsgrades bei 902 nm und 1570 nm nach Gleichung (5.18). Das Ergebnis dieser Berechnungen für Wolfram ist in Abbildung 5.24 zu sehen.

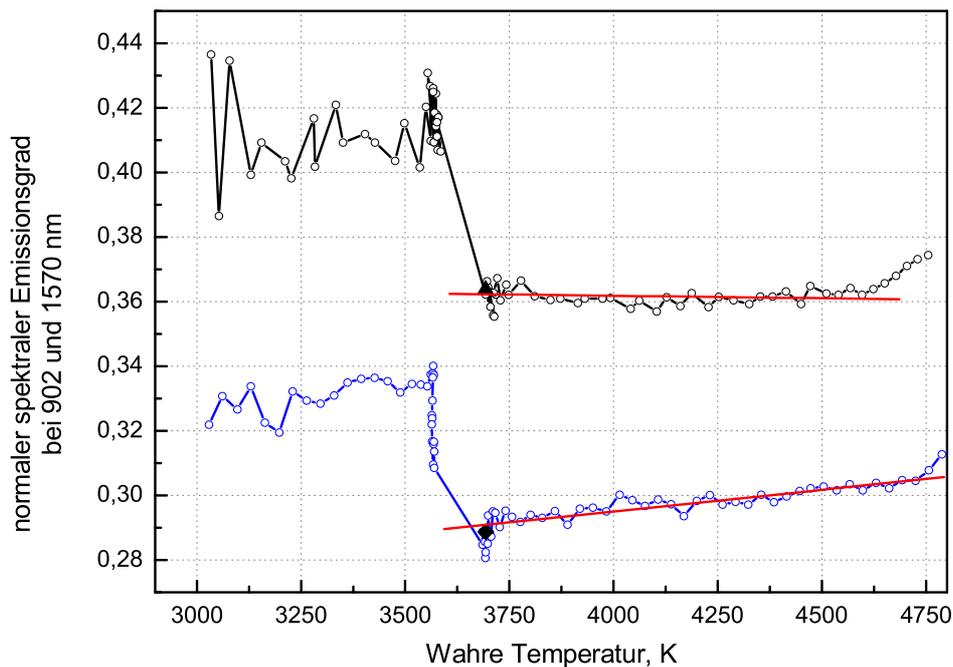


Abbildung 5.24: *Normaler spektraler Emissionsgrad von Wolfram bei 902 nm und 1570 nm in Abhängigkeit von der Wahren Temperatur. Schwarze Kurve: ε bei 902 nm, blaue Kurve: ε bei 1570 nm, rote Linien: lineare least-squares Fits der flüssigen Phase, Dreieck: Wert bei 906 nm, Viereck: Wert bei 1500 nm (beide Werte aus [56]).*

Die so errechneten Werte für den Emissionsgrad am Schmelzübergang stimmen, wie aus Abbildung 5.24 zu sehen ist, gut mit Vergleichswerten überein. Besonders interessant ist aber das Verhalten des Emissionsgrades bei beiden Wellenlängen in der flüssigen Phase. Für Wolfram sinkt der normale spektrale Emissionsgrad bei 902 nm leicht in der flüssigen Phase, wohingegen ε in der flüssigen Phase bei 1570 nm steigt. Da der Emissionsgrad bei 684,5 nm eine fallende Tendenz aufweist (wie aus Gleichung (5.21) am Vorzeichen ersichtlich ist), muss es irgendwo im Wellenlängenbereich 902 nm bis 1570 nm einen Umkehrpunkt des Emissionsverhaltens für die flüssige Phase geben²³.

²³An diesem Punkt sollte Wolfram dann ein konstantes Verhalten für den Emissionsgrad in der flüssigen Phase zeigen.

5.2.6 Rhenium

Rhenium wurde schon im Rahmen der Emissionsgradmessungen mittels Photopolarimeters in Abschnitt 5.1 behandelt. Dort wurde ε für 684.5 nm bestimmt. Basierend auf diesem Ergebnis wird in diesem Abschnitt der Verlauf des Emissionsgrades bei 902 nm und 1570 nm mittels MWLP erhalten. Die zur Auswertung an Rhenium benötigten Parameter sind in Tabelle 5.9 dargestellt.

Tabelle 5.9: *Verwendete Messparameter und zur Auswertung an Rhenium erforderliche Pyrometerfaktoren K für alle drei Pyrometer.*

K_x Pyrometerkonstante bei der Wellenlänge x
 OD_x optische Dichte des verwendeten Neutraldichtefilters für das Pyrometer der Wellenlänge x

Berechnung für	K_{650}	OD_{650}	K_{902}	OD_{902}	K_{1570}	OD_{1570}
902 nm	298.705	0.6	38.164	0.5	—	—
1570 nm	325.141	0.6	—	—	72.827	2.0

Zur Auswertung wird das Ergebnis des normalen spektralen Emissionsgrades bei 694.5 nm aus dem Abschnitt 5.1 verwendet. Das Ergebnis dafür lautet:

$$\varepsilon = 0.3130 - 8.5186 \cdot 10^{-6} \cdot T_r \quad 2870 \text{ K} < T_r < 4100 \text{ K} \quad (5.22)$$

Mit den in Tabelle 5.9 und Gleichung (5.22) angegebenen Werten wird die MWLP-Berechnung durchgeführt. Das Ergebnis der beiden Emissionsgradverläufe bei 902 nm und 1570 nm sind in Abbildung 5.25 graphisch dargestellt.

Das Ergebnis der beiden Emissionsverläufe bei 902 nm und 1570 nm zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Resultat bei Wolfram, insofern als auch bei Rhenium der Emissionsgrad bei 902 nm in der flüssigen Phase sinkt, während bei 1570 nm ein zunehmender Verlauf erhalten wird. Somit muss sich auch bei Rhenium der Umkehrpunkt dieses Emissionsverlaufes der flüssigen Phase im Bereich zwischen 902 nm und 1570 nm befinden.

Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist bei Rhenium allerdings nicht mehr ganz so gut, wie bei Wolfram. Der Wert bei 902 nm zeigt noch eine bessere Übereinstimmung als der Wert bei 1570 nm.

Bei Rhenium ist auch noch eine Besonderheit im Verlauf des Emissionsgrades zu bemerken. Am Schmelzübergang sinkt der Wert von ε abrupt ab (was auf die Annahme des Verlaufes von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}$ zurückzuführen ist, siehe dazu die Auswertung von Wolfram) und nimmt zwischenzeitlich wieder zu, bevor sich der sinkende Verlauf in der flüssigen Phase einstellt.

Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Pyrometersignale beim Schmelzens kein rein horizontales Plateau aufweisen, sondern eine Steigung haben²⁴.

²⁴Dieses Verhalten ist eigentlich von Legierungen bekannt, die abhängig von ihrer Komposition keinen Haltepunkt beim Aufschmelzen bzw. Erstarren zeigen, sondern nur mehr Knicke am Liquidus- bzw. Soliduspunkt der Temperaturkurve besitzen.

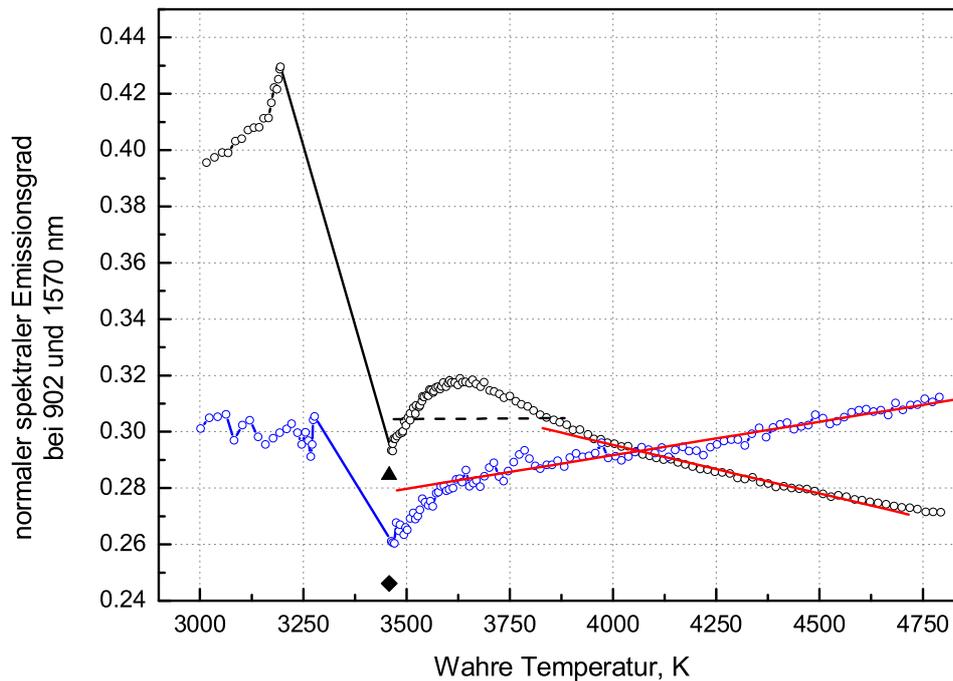


Abbildung 5.25: Normaler spektraler Emissionsgrad von Rhenium bei 902 nm und 1570 nm in Abhängigkeit von der Wahren Temperatur. Schwarze Kurve: ε bei 902 nm, blaue Kurve: ε bei 1570 nm, rote Linien: lineare least-squares Fits der flüssigen Phase, Dreieck: Wert bei 905 nm, Viereck: Wert bei 1500 nm (beide Werte aus [48]), horizontal strichlierte Linie: Verlauf bei horizontalem Schmelzplateau (siehe Text).

Diese Steigung erschwert nicht nur die Bestimmung des Schmelzpunktes, sondern ist auch noch bei den verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich groß.

Die Ursache für das *Verschmieren* des Schmelzplateaus wird in der starken Verunreinigung von Rhenium vermutet, da sich Rhenium nicht beliebig rein herstellen lässt. Außerdem haben optische Beobachtungen der Oberfläche unter dem Mikroskop gezeigt, dass diese auch unterschiedlich mit anderen Schichten belegt sein können. Dadurch kann es zu einer unterschiedlichen Detektion der Oberflächenstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen kommen²⁵.

Bei der Verhältnisbildung der Strahlungstemperatur eines Pyrometers mit der Wahren Temperatur (bestimmt durch ein zweites Pyrometer bei einer anderen Wellenlänge) kann dieser Plateauanstieg dazu führen, dass ein Verhalten, wie es in Abbildung 5.25 zu sehen ist, erhalten wird. Wird das Schmelzplateau horizontal angenommen, so ergibt sich ein Verlauf, wie er in Abbildung 5.25 durch die strichlierte Linie angedeutet ist, bevor der Emissionsgrad in der flüssigen Phase wiederum ein abnehmendes Verhalten zeigt.

²⁵Dieser Effekt tritt unter Umständen bei einigen Pyrometerwellenlängen überhaupt nicht mehr auf, da die Schicht zum Beispiel im IR durchsichtig zu werden beginnt.

5.2.7 Tantal

Die MWLP-Messungen an Tantal wurden durchgeführt, obwohl Tantal nicht unter den zehn im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reinmetallen aus Abschnitt 5.1 zu finden ist. Zur Berechnung wurde auf den in unserer Arbeitsgruppe bereits gemessenen und veröffentlichten Literaturwert für den Verlauf von ε in der flüssigen Phase zurückgegriffen.

Die verwendeten Parameter zur Auswertung an Tantal und die Kalibrationsfaktoren für die Pyrometer sind in Tabelle 5.10 angeführt.

Tabelle 5.10: *Verwendete Messparameter und zur Auswertung an Tantal erforderliche Pyrometerfaktoren K für alle drei Pyrometer.*

K_x Pyrometerkonstante bei der Wellenlänge x
 OD_x optische Dichte des verwendeten Neutraldichtefilters für das Pyrometer der Wellenlänge x

Berechnung für	K_{650}	OD_{650}	K_{902}	OD_{902}	K_{1570}	OD_{1570}
902 nm	354.486	0.6	38.136	0.5	—	—
1570 nm	473.929	0.5	—	—	72.805	2.0

Zur Berechnung der Wahren Temperatur wird der Verlauf des normalen spektralen Emissionsgrades bei 684.5 nm aus [57] verwendet. Der Verlauf ist gegeben durch:

$$\varepsilon = 0.4973 - 4.6379 \cdot 10^{-5} \cdot T_r \quad 2820 \text{ K} < T_r < 4400 \text{ K} \quad (5.23)$$

Wie aus Gleichung (5.23) leicht zu sehen ist, zeigt der Verlauf des Emissionsgrades bei 684.5 nm einen relativ stark sinkenden Verlauf während der flüssigen Phase. Die Ergebnisse der MWLP-Auswertung an Tantal sind in Abbildung 5.26 dargestellt.

Bei Tantal ergibt sich als Ergebnis ein etwas anderes Bild, als bei den beiden vorangegangenen Materialien Wolfram und Rhenium. Tantal zeigt, ähnlich wie Rhenium, nach dem Wert am Schmelzen im Emissionsgrad bei 902 nm eine kurze Erhöhung mit nachfolgendem Absinken (von ε), jedoch ist dieser Effekt weitaus weniger stark ausgeprägt als bei Rhenium. In der flüssigen Phase steigt dann der Emissionsgrad bei 902 nm wieder ganz leicht an. Beim Verlauf des Emissionsgrades bei 1570 nm ergibt sich für Tantal ein relativ steiler Anstieg während der flüssigen Phase.

Wiederum sind Literaturwerte zum Vergleich eingezeichnet, die aber nur als Anhaltspunkt dienen sollen. Die Übereinstimmung ist bei 902 nm wieder etwas besser als bei 1570 nm.

Viel interessanter ist jedoch der Verlauf der Emissionsgrade bei Tantal. Anders als bei Wolfram und Rhenium hat Tantal bei 684.5 nm einen stark fallenden Verlauf, jedoch bei 902 nm einen schwach und bei 1570 nm einen stark ansteigenden Trend. Der Umkehrpunkt bezüglich des Verhaltens des Emissionsgrades in der flüssigen Phase muss bei Tantal demzufolge bei 902 nm schon überschritten sein und sollte sich im Bereich zwischen 684.5 nm und 902 nm befinden.

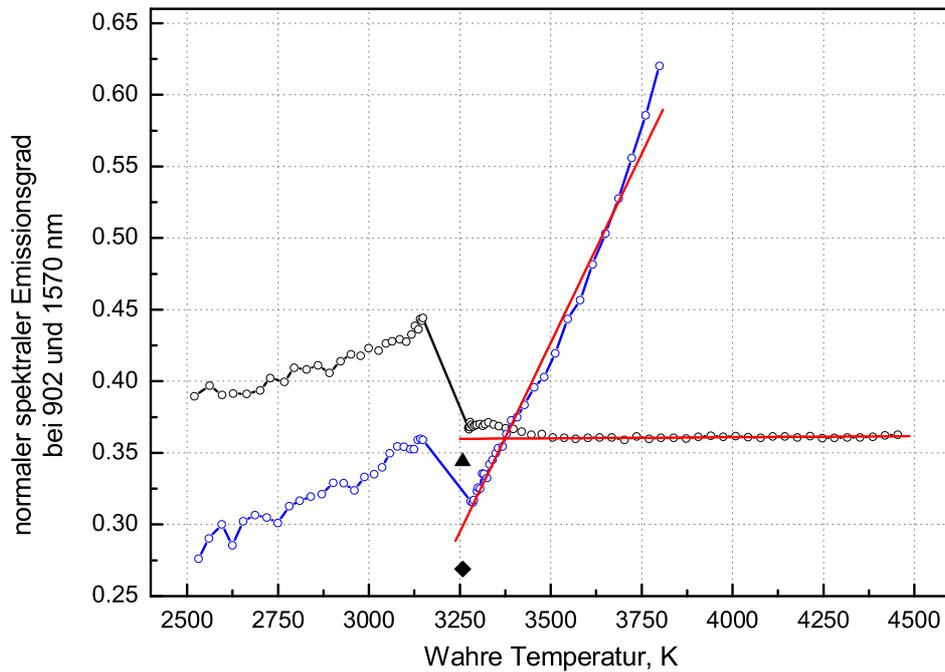


Abbildung 5.26: Normaler spektraler Emissionsgrad von Tantal bei 902 nm und 1570 nm in Abhängigkeit von der Wahren Temperatur. Schwarze Kurve: ε bei 902 nm, blaue Kurve: ε bei 1570 nm, rote Linien: lineare least-squares Fits der flüssigen Phase, Dreieck: Wert bei 906 nm, Viereck: Wert bei 1500 nm (beide Literaturwerte aus [56]).

Unter der Annahme, daß die Steigung des Emissionsverlaufes als Maßstab für die Entfernung von dieser Wellenlänge der Trendumkehr angesehen werden kann, muss dieser Punkt²⁶ in der Nähe von 902 nm zu finden sein. Auf diesen Sachverhalt wird im Abschnitt 5.3.4 noch näher eingegangen.

²⁶Genauer gesagt diese Wellenlänge.

5.2.8 Molybdän

Bei Molybdän sind die Messungen mit dem Photopolarimeter zur Bestimmung des normalen spektralen Emissionsgrades bei 684.5 nm in dieser Arbeit im Abschnitt 5.1 zu finden.

Die Parameter zur Berechnung der Emissionsgrade bei 902 nm und 1570 nm sind in Tabelle 5.11 zusammen mit den optischen Dichten der Neutraldichtefilter aufgelistet.

Tabelle 5.11: *Verwendete Messparameter und zur Auswertung an Molybdän erforderliche Pyrometerfaktoren K für alle drei Pyrometer.*

K_x Pyrometerkonstante bei der Wellenlänge x
 OD_x optische Dichte des verwendeten Neutraldichtefilters für das Pyrometer der Wellenlänge x

Berechnung für	K_{650}	OD_{650}	K_{902}	OD_{902}	K_{1570}	OD_{1570}
902 nm	369.189	0.6	37.652	0.5	—	—
1570 nm	1553.100	—	—	—	72.930	2.0

Zur Auswertung wird das Ergebnis des normalen spektralen Emissionsgrades bei 684.5 nm aus dem Abschnitt 5.1 verwendet. Das dort angeführte Ergebnis als Polynom lautet:

$$\varepsilon = 0.3047 + 1.0902 \cdot 10^{-5} \cdot T_r \quad 2520 \text{ K} < T_r < 4500 \text{ K} \quad (5.24)$$

Die MWLP-Auswertung an Molybdän zeigt einige interessante Ergebnisse, die aus Abbildung 5.27 abzulesen sind. Vorweg kann festgestellt werden, dass der Vergleich mit Literaturdaten eine recht schwache Übereinstimmung zeigt. Trotzdem sind die Ergebnisse mit den daraus abgeleiteten Folgerungen von Interesse.

Der Emissionsgrad bei 902 nm zeigt direkt nach dem Schmelzen eine Oszillation, deren Ursprung nicht geklärt werden konnte. Diese Oszillation dürfte aber keine physikalische Aussage beinhalten, sondern nur durch die Verhältnisbildung zustande kommen. In der flüssigen Phase zeigt der Emissionsgrad bei 902 nm einen steigenden Verlauf.

Ein ganz anderes Bild zeigt sich jedoch beim Resultat für den Emissionsgrad bei 1570 nm. Nach dem Schmelzen steigt ε für ~ 150 K plötzlich sehr stark an. Nach diesem Anstieg ändert sich aber die Steigung wieder, und der Emissionsgrad zeigt dann einen konstant ansteigenden Verlauf für den Rest der flüssigen Phase. Eine Erklärung für diesen starken Emissionsanstieg kurz nach dem Schmelzen mit nachfolgender Abflachung ist noch nicht vorhanden.

Gemeinsam mit ε bei 684.5 nm (wie aus Gleichung (5.24)) zeigen alle drei Emissionsgrade einen steigenden Verlauf in der flüssigen Phase. Das bedeutet entweder, dass es keinen Umkehrpunkt des Emissionsverlaufes in der flüssigen Phase gibt²⁷, oder dass

²⁷Nachdem die Ergebnisse aller bisher in dieser Arbeit untersuchten Materialien auf die Existenz eines Umkehrpunktes hindeuten, wird eher angenommen, dass dieser außerhalb des untersuchten Wellenlängenbereiches liegt.

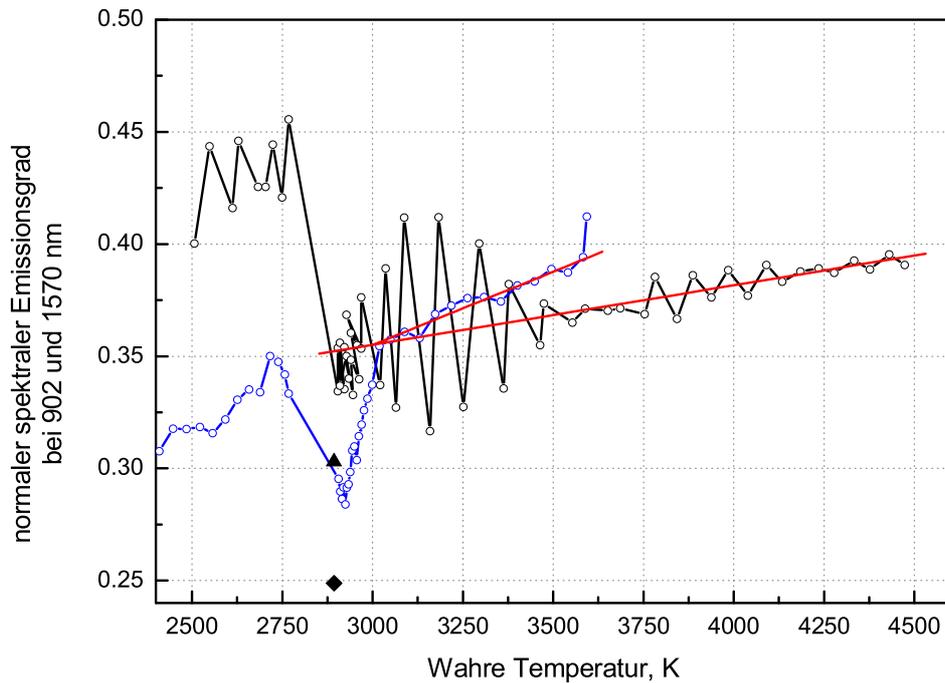


Abbildung 5.27: Normaler spektraler Emissionsgrad von Molybdän bei 902 nm und 1570 nm in Abhängigkeit von der Wahren Temperatur. Schwarze Kurve: ε bei 902 nm, blaue Kurve: ε bei 1570 nm, rote Linien: lineare least-squares Fits der flüssigen Phase, Dreieck: Wert bei 906 nm, Viereck: Wert bei 1500 nm (beide aus [43]).

dieser entweder unter 684.5 nm oder über 1570 nm liegt.

Das ungewöhnliche Verhalten des Emissionsgrades bei 1570 nm kann aber vielleicht durch die direkte Nähe dieser Wellenlänge zur Wellenlänge des Umkehrpunktes erklärt werden. Wie in Abschnitt 5.3.4 noch näher gezeigt wird, haben Messungen im Rahmen dieser Arbeit ergeben, dass sich dieser Umkehrpunkt in direkter Umgebung der Auswertewellenlänge von 1570 nm befindet.

Damit kann vielleicht die direkte Ursache für dieses Verhalten gefunden werden, die physikalische Bedeutung des Verlaufes aus Abbildung 5.27 bei 1570 nm kann damit aber noch nicht geklärt werden.

5.2.9 Niob

Niob ist als Probenmaterial für die Berechnung der Emissionsverläufe bei verschiedenen Wellenlängen besonders interessant, da der Emissionsgrad bei 684.5 nm während der flüssigen Phase konstant bestimmt worden ist. Welche Auswirkungen das auf die Emissionsgrade bei 902 nm und 1570 nm hat, soll mit der folgenden Berechnung geklärt werden.

Die Werte der ermittelten Pyrometerkonstanten und der verwendeten Neutraldichtefilter für die Messungen an Niob sind in Tabelle 5.12 angeführt.

Tabelle 5.12: *Verwendete Messparameter und zur Auswertung an Niob erforderliche Pyrometerfaktoren K für alle drei Pyrometer.*

K_x Pyrometerkonstante bei der Wellenlänge x
 OD_x optische Dichte des verwendeten Neutraldichtefilters für das Pyrometer der Wellenlänge x

Berechnung für	K_{650}	OD_{650}	K_{902}	OD_{902}	K_{1570}	OD_{1570}
902 nm	345.807	0.6	38.164	0.5	—	—
1570 nm	1496.530	—	—	—	72.903	2.0

Der Emissionsgrad von Niob bleibt über den angegebenen Temperaturbereich der flüssigen Phase konstant und hat nach [37] folgenden Wert:

$$\varepsilon = 0.3450 \quad 2422 \text{ K} < T_r < 3700 \text{ K} \quad (5.25)$$

Das nach dem Konzept der MWLP ausgewertete Ergebnis für die normalen spektralen Emissionsgrade bei 902 nm und 1570 nm ist in Abbildung 5.28 dargestellt.

Auf den ersten Blick ist bei den Ergebnissen von Niob in Abbildung 5.28 auffällig, dass sich für das Pyrometer bei 902 nm eine sehr große Änderung des Emissionsgrades am Schmelzen zeigt. Obwohl der Wert von $\varepsilon_{684.5 \text{ nm}}$ in der festen Phase für die Berechnung nur einen Schätzwert darstellt, ist es doch verwunderlich, dass die Änderung am Schmelzen bei 902 nm soviel größer ausfällt als bei 1570 nm. Der Verlauf des Emissionsgrades von Niob zeigt bei 902 nm einen leicht ansteigenden Trend, der sich bei 1570 nm um einiges stärker ausgeprägt darstellt. (Der noch stärkere Anstieg bei 1570 nm ab einer Temperatur von ca. 3500 K ist kein realer Messwert, sondern auf ein nicht exakt lineares Pyrometerverhalten bei der Detektion zurückzuführen.)

Dieses Ergebnis ist deshalb interessant, denn ohne Berücksichtigung des konstanten Emissionsverlaufes bei 684.5 nm könnte man annehmen, dass die sehr schwache Steigung bei 902 nm auf eine Messung nahe der Wellenlänge des Umkehrpunktes zurückzuführen sei.

Wie aus Abbildung 5.28 auch abzulesen ist, liegen die Messwerte am Schmelzübergang doch beträchtlich von den Literaturwerten entfernt. Im Fall von Niob ist die Übereinstimmung bei 1570 nm sogar besser als die bei 902 nm²⁸.

²⁸Bei allen anderen Materialien (mit der Ausnahme von Wolfram) konnte eher der umgekehrte Fall beobachtet werden.

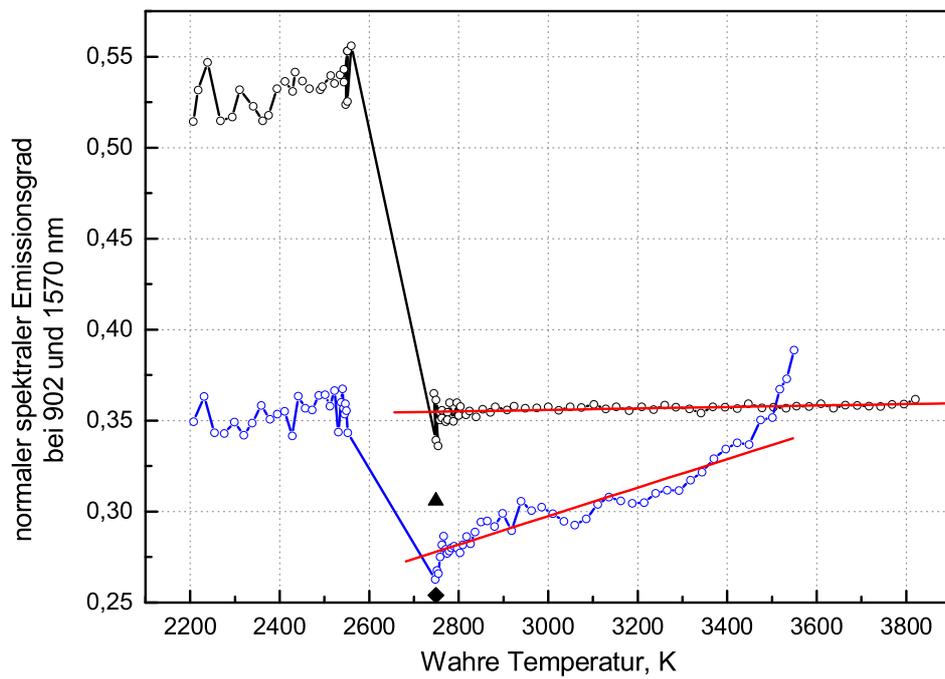


Abbildung 5.28: Normaler spektraler Emissionsgrad von Niob bei 902 nm und 1570 nm in Abhängigkeit von der Wahren Temperatur. Schwarze Kurve: ϵ bei 902 nm, blaue Kurve: ϵ bei 1570 nm, rote Linien: lineare least-squares Fits der flüssigen Phase, Dreieck: Wert bei 906 nm aus [58], Viereck: Wert bei 1500 nm aus [59].

5.2.10 Gesammelte Ergebnisse der MWLP

Tabelle 5.13: *Normaler spektraler Emissionsgrad am Schmelzen und Verlauf des Emissionsgrades in der flüssigen Phase für alle fünf untersuchten Materialien aus den MWLP-Berechnungen.*

ε_m	normaler spektraler Emissionsgrad am Schmelzen bei der angegebenen Wellenlänge
Trend	Verhalten des Emissionsgrades in der flüssigen Phase bei der angegebenen Wellenlänge
→	konstanter Verlauf in der flüssigen Phase
↗	ansteigender Verlauf in der flüssigen Phase
↘	sinkender Verlauf in der flüssigen Phase

Material	684.5 nm		902 nm		1570 nm	
	ε_m	Trend	ε_m	Trend	ε_m	Trend
Wolfram	0.369	↘	0.363	↘	0.286	↗
Rhenium	0.289	↘	0.293	↘	0.260	↗
Tantal	0.366	↘	0.366	↗	0.315	↗
Molybdän	0.332	↗	0.333	↗	0.284	↗
Niob	0.345	→	0.336	↗	0.263	↗

Tabelle 5.14: *Eingrenzung des Wellenlängenbereichs für den Umkehrpunkt des Emissionsverhaltens in der flüssigen Phase.*

λ_u Wellenlänge des Umkehrpunktes

Material	Wellenlängenbereich
Wolfram	$902 \text{ nm} < \lambda_u < 1570 \text{ nm}$
Rhenium	$902 \text{ nm} < \lambda_u < 1570 \text{ nm}$
Tantal	$684.5 \text{ nm} < \lambda_u < 902 \text{ nm}$
Molybdän	$\lambda_u < 684.5 \text{ nm}$ oder $\lambda_u > 1570 \text{ nm}$
Niob	$684.5 \text{ nm} < \lambda_u < 902 \text{ nm}$

5.3 Der X-Punkt

5.3.1 Grundlagen

Für viele Reinelemente existiert eine Wellenlänge λ_x , bei der der spektrale Emissionsgrad unabhängig von der Temperatur ist. Wegen der Gestalt der Kurven wird diese Stelle, an der sich die Isothermen der $\varepsilon(\lambda)$ -Kurven schneiden, der X-Punkt oder Emissivitäts-X-Punkt genannt. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist nur mit Hilfe der Quantentheorie der Festkörper möglich. Man nimmt jedoch an, dass der X-Punkt mit selektiven Absorptionsvorgängen zusammenhängt, für die nicht Leitungselektronen der Metalle, sondern Übergänge der gebundenen Elektronen verantwortlich sind [4]. Eine genaue Herleitung dieses Phänomens aus der Theorie ist momentan jedoch nicht bekannt. Es gibt auch Arbeiten, wie zum Beispiel [60], in denen angenommen wird, dass der X-Punkt bei keiner definierten Wellenlänge auftritt, sondern in einer spektralen Region²⁹. Zum besseren Verständnis soll der X-Punkt anhand von Abbildung 5.29 verdeutlicht werden.

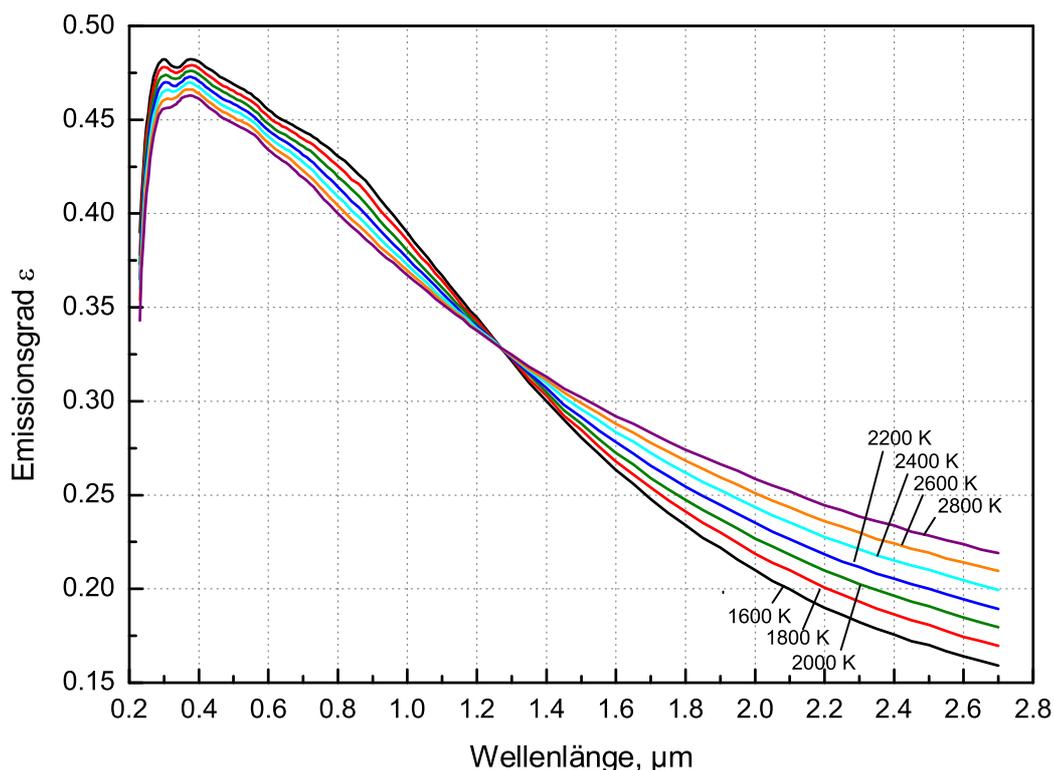


Abbildung 5.29: Emissionsgrad ε von Wolfram als Funktion der Wellenlänge für Temperaturen im Bereich zwischen 1600 K und 2800 K. Abbildung adaptiert aus [28].

²⁹In anderen Worten, λ_x hängt selbst insofern von der Temperatur ab, als sich die Wellenlänge des X-Punktes mit der Temperatur verschiebt.

Der X-Punkt ist in Abbildung 5.29 gut als der gemeinsame Schnittpunkt aller Emissionsgradkurven zu erkennen, und die dazugehörige Wellenlänge λ_x für Wolfram beträgt $1.27 \mu\text{m}$. Wie auch gut aus obiger Abbildung zu erkennen ist, kommt es am X-Punkt zu einem Vertauschen der Emissionsgradisothermen. Auf der kurzwelligen Seite von λ_x zeigt die Isotherme der höchsten Temperatur bei 2800 K den niedrigsten Verlauf des Emissionsgrades, wohingegen die Emissionsgradkurve bei 2800 K auf der langwelligeren Seite des X-Punktes die höchsten Werte annimmt.

Der X-Punkt stellt prinzipiell für die Pyrometrie eine hervorragende Möglichkeit dar, ohne direkte Messung des Emissionsgrades die Wahre Temperatur T aus der Temperatur T_{melt} bestimmen zu können. Zur Berechnung von T_{melt} wird, wie in Abschnitt 4.2 erwähnt, die Annahme getroffen, dass sich der Emissionsgrad in der flüssigen Phase, bezogen auf den Wert am Schmelzen, nicht ändert, d.h.: $\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon(T_m)} = 1$.

Wird das Pyrometer nun so ausgeführt, dass es genau bei der X-Punktwellenlänge λ_x die Temperatur misst, so ist die oben genannte Annahme immer erfüllt, da $\varepsilon \neq \varepsilon(T)$ gilt. Somit ist die Temperatur T_{melt} identisch mit der Wahren Temperatur T .

Die Problematik besteht nun darin, dass für jedes Material ein eigenes Pyrometer verwendet werden muss, das exakt bei λ_x messen kann. Dieser Aufwand wäre auch noch tragbar, wenn dadurch die Temperaturmessung verbessert werden kann, jedoch ergibt sich das grundlegende Problem, dass die Existenz des X-Punktes zwar für viele Metalle experimentell bestätigt werden kann, aber die Werte für die zugehörige Wellenlänge λ_x in der vorhandenen Literatur sehr stark variieren³⁰. Auch die Anzahl der in der Literatur angeführten Materialien, für die eine Messung von λ_x durchgeführt wurde, hält sich in bescheidenen Grenzen.

Nicht zuletzt aufgrund der mangelnden Theorie zur Erklärung des Effekts der X-Punkte gab es allgemein in den letzten 30 Jahren wenig Interesse an diesbezüglichen Untersuchungen. So verwundert es auch nicht weiters, dass viele in der Literatur publizierten Werte oftmals schon 50 Jahre oder älter sind.

Als einzig gesicherte Messwerte bezüglich des Emissionsverlaufes in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur³¹ gelten die im Jahr 1954 von DEVOS veröffentlichten Werte für Wolfram [28]. Der Grund, warum gesicherte Werte nur für Wolfram existieren, ist in seiner Bedeutung zur Herstellung von Sekundärnormalen zur Strahlungskalibrierung, wie zum Beispiel Wolframbandlampen, zu finden³². Bis heute sind noch keine genaueren Werte für Wolfram gemessen worden, sodass die Werte von DEVOS noch immer Gültigkeit haben. (Die Werte in Abbildung 5.29 sind auch aus [28] entnommen.)

³⁰Die Werte für die X-Punktwellenlänge λ_x für Niob in [61] variieren zum Beispiel im Bereich von 700 nm bis 1200 nm, womit der Bau eines Pyrometers bei dieser Wellenlänge automatisch unmöglich wird.

³¹Damit gilt auch der Wert von $\lambda_x = 1.27 \mu\text{m}$ von Wolfram als gesichert.

³²Zur Kalibrierung von Strahlungsdetektoren ist die Kenntnis der Wahren Temperatur notwendig, die durch Verknüpfung aus der Strahlungstemperatur mit dem Emissionsgrad errechnet werden kann.

5.3.2 Messung des X-Punktes

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen zur Bestimmung des X-Punktes an Molybdän und Wolfram³³ in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Materialtechnik (IAM) in Duisburg, Deutschland, durchgeführt. Das dabei verwendete Messverfahren soll im folgenden Abschnitt kurz dargestellt werden.

Beschreibung des Messverfahrens

Das IAM verfügt über eine Apparatur, die eine Messung des normalen spektralen Emissionsgrades im Temperaturbereich³⁴ von 200°C–ca. 1200°C über einen Wellenlängenbereich³⁵ von ca. 1 μm bis 24 μm erlaubt. Um das Abdampfen der Probe oder chemische Reaktionen mit der Umgebungsatmosphäre zu verhindern, kann die Messung unter Verwendung verschiedener Schutzgase durchgeführt werden.

Die Messung selbst erfolgt durch Vergleich der von der Probe bei einer bestimmten Temperatur ausgesendeten Wärmestrahlung mit der Strahlung eines Schwarzen Körpers bei derselben Temperatur. Dazu sind verschiedene Schwarze Strahler notwendig, um den gesamten Temperaturbereich abzudecken. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mittels eines FT-IR-Spektrometers, da dies eine wesentliche Zeitersparnis im Vergleich zu einer Messung mittels Monochromators darstellt.

Die Proben werden elektrisch über einen Gleichstromtransformator erwärmt und mittels einer Regelung auf konstanter Temperatur gehalten, wobei die Temperatur während des Experiments mit Thermoelementen gemessen wird, die in einer kleinen zentralen Bohrung der Probe befestigt werden. Eine detailliertere Beschreibung des Messverfahrens und des Aufbaus in Duisburg kann zum Beispiel in [62] gefunden werden.

5.3.3 Molybdän

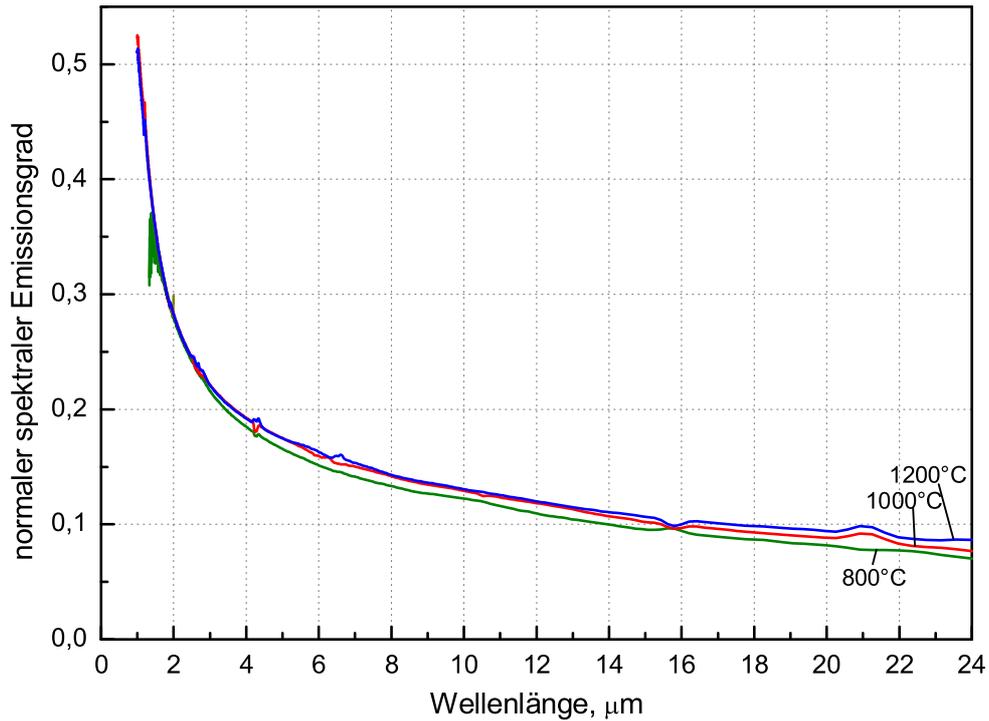
Die Messungen an Molybdän wurden an einer Probe der Fa. Plansee unter Verwendung von Argon als Inertgas durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen an Molybdän sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

Die Ergebnisse für Molybdän aus Abbildung 5.30 zeigen einige Besonderheiten, auf die kurz eingegangen werden soll. In der Abbildung des gesamten Messbereichs 5.30a sind bei einigen Wellenlängen (4 μm , 7 μm , 16 μm und 21 μm) Peaks in den Messkurven zu erkennen. Diese sind nicht auf eine lokale Änderung des Emissionsgrades zurückzuführen, sondern es handelt sich hierbei um IR-Absorptionen der Luft im Strahlengang des Spektrometers. Gut zu erkennen ist auch, dass die Messkurve bei 800°C bei ca. 2 μm endet, weil darunter kein Signal mehr detektiert werden kann.

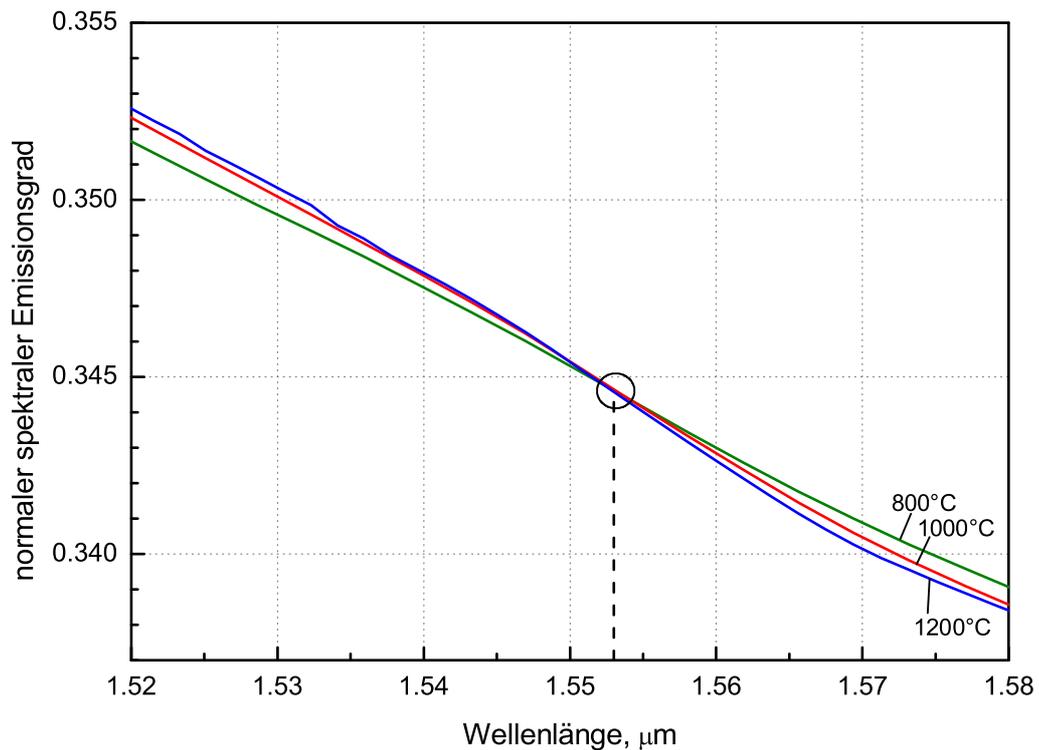
³³Die Messungen an Wolfram scheiterten daran, dass es ohne Spezialwerkzeug nicht möglich war, Bohrungen zur Aufnahme der Thermoelemente an der Wolframprobe anzubringen. Die erhaltenen Ergebnisse waren nicht verwertbar, sodass diese Messungen in dieser Arbeit nicht präsentiert werden können.

³⁴Die maximal erreichbare Endtemperatur hängt von den geometrischen Abmessungen der Probe (hauptsächlich der Dicke) und dem elektrischen Widerstand des untersuchten Materials ab.

³⁵Der Wert der kleinsten messbaren Wellenlänge variiert mit der Temperatur, da nur bei hohen Temperaturen genug Signal vorhanden ist, um kleinste Wellenlängen um 1 μm noch messen zu können.



(a) Gesamter Messbereich



(b) Ausschnitt um den X-Punkt

Abbildung 5.30: Normaler spektraler Emissionsgrad von Molybdän in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei 800°C, 1000°C und 1200°C. (a): Die Peaks bei 7 μm , 16 μm und 21 μm stellen IR-Absorptionen der Luft im Spektrometer und keine Messwerte dar. (b): Die gemessene Wellenlänge des X-Punktes für Molybdän beträgt $\lambda_x = 1.553 \mu\text{m}$.

In Abbildung 5.30b wurde die Skala so gewählt, um den Ausschnitt um den X-Punkt vergrößert darzustellen. Die Wellenlänge des X-Punktes kann mit $\lambda_x = 1.553 \mu\text{m}$ angegeben werden. Bemerkenswert ist, dass die Isothermen des Emissionsgrades um den X-Punkt von Molybdän einen anderen Verlauf als jene von Wolfram zeigen. Im Gegensatz zu Wolfram (siehe Abbildung 5.29) steigen die Emissionsgrade mit zunehmender Temperatur auf der kurzwelligen Seite des X-Punktes und fallen auf der langwelligen Seite. Dieses Verhalten erscheint etwas überraschend, da in Abbildung 5.30a über den Großteil des Wellenlängenbereiches (von $3 \mu\text{m}$ bis $24 \mu\text{m}$) eindeutig zu erkennen ist, dass die Emissionskurven in Abhängigkeit von ihrer Temperatur einen Verlauf ähnlich dem von Wolfram zeigen.

Wenn dieses besondere Verhalten von Molybdän real ist³⁶, dann muss es im Wellenlängenbereich zwischen $1.553 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ noch irgendwo einen zweiten Schnittpunkt der Emissionsgradisothermen geben, d.h. es muss für Molybdän ein zweiter X-Punkt existieren. Aus den präsentierten Messungen kann dieser nicht explizit gefunden werden, da genau in dem fraglichen Wellenlängenbereich beim FT-IR-Spektrometer der Detektor gewechselt werden muss, um den kurzwelligen Bereich überhaupt noch sinnvoll messen zu können. Dadurch sind die Messungen in diesem Bereich standardmäßig nicht exakt reproduzierbar, und es müssten nochmals genauere Untersuchungen für den fraglichen Wellenlängenbereich gemacht werden.

In der Literatur existieren Vergleichswerte für die Wellenlänge λ_x am X-Punkt, der dadurch abgesteckte Bereich ist jedoch groß. In [63] findet sich für Molybdän ein Wert von $\lambda_x = 1.215 \mu\text{m}$, wohingegen der X-Punkt in [64] nur auf den Bereich von $1.3 \mu\text{m} - 1.5 \mu\text{m}$ eingegrenzt wird. Verglichen mit diesen Ergebnissen scheint der in dieser Arbeit für Molybdän erhaltene Wert von $\lambda_x = 1.553 \mu\text{m}$ plausibel, auch wenn der X-Punkt bei höheren Wellenlängen liegt, als in den genannten Literaturquellen³⁷.

³⁶Momentan gibt es keine Anhaltspunkte, die vermuten lassen würden, dass dieses Verhalten nicht tatsächlich existiert.

³⁷Das Ergebnis für den X-Punkt scheint stark von der tatsächlichen Zusammensetzung der Probe abzuhängen, wohingegen der Gefügestand des Materials keine großen Auswirkungen zeigt. Dieses Verhalten steht mit der möglichen Erklärung des X-Punktes durch Elektronenanregungen der gebundenen Zustände im Einklang.

5.3.4 Zusammenhang zwischen dem X-Punkt und den Ergebnissen der MWLP

Im Rahmen der Ergebnisse der Mehrwellenlängenpyrometrie (siehe Abschnitt 5.2.4) war schon mehrfach die Rede von dem Umkehrpunkt des Emissionsverhaltens der flüssigen Phase. Die MWLP-Ergebnisse von Wolfram, Rhenium, Tantal, Molybdän und Niob zeigen zum Teil unterschiedliche Verläufe des Emissionsgrades bei verschiedenen Wellenlängen. So zeigt zum Beispiel Wolfram bei 684.5 nm und 902 nm einen fallenden Verlauf, der sich aber bei 1570 nm als steigende Tendenz darstellt. Daher gibt es die Annahme, dass es eine Wellenlänge geben muss, bei der sich dieses Verhalten umkehrt bzw. bei der der Emissionsgrad im Grenzfall während der flüssigen Phase konstant bleibt³⁸.

Die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit legen nun nahe, dass diese Wellenlänge des Umkehrpunktes mit dem X-Punkt des jeweiligen Probenmaterials identisch ist, und dass darüberhinaus der Verlauf des Emissionsgrades während der flüssigen Phase durch den Verlauf der Emissionsisothermen bei der jeweiligen Wellenlänge bestimmt ist.

Diese Behauptungen sollen an Wolfram ausführlicher erklärt werden³⁹ und mit den Ergebnissen der restlichen vier mit MWLP untersuchten Materialien verglichen werden.

Wolfram

Wenn man die Isothermen des Emissionsgrades von Wolfram nach [28] aus Abbildung 5.29 außerhalb der direkten Region des X-Punktes betrachtet, fällt dabei auf, dass zu kürzeren Wellenlängen hin der Emissionsgrad mit steigender Temperatur kleiner wird, d.h. mit höherem T sinkt ε . Genau verkehrt dazu verhält es sich auf der langwelligen Seite des X-Punktes, da dort das Emissionsvermögen mit steigender Temperatur zunimmt. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass die Isothermen für Wolfram in Abbildung 5.29 ausschließlich für die feste Phase bestimmt worden sind. Prinzipiell gibt es aber keine Einschränkung, warum sich dieses Verhalten am Schmelzübergang ändern sollte.

Betrachtet man nun die Ergebnisse der MWLP für Wolfram aus Tabelle 5.13 bzw. 5.14, so fällt auf, dass der spektrale Emissionsgrad von Wolfram für 684.5 nm und 902 nm sinkt, während er für 1570 nm eine ansteigende Tendenz in der flüssigen Phase zeigt. Für alle Wellenlängen, die auf der Seite kürzerer Wellenlängen relativ zum X-Punkt ($\lambda_x = 1.27 \mu\text{m}$) liegen, fällt der Emissionsgrad. Auf der Seite längerer Wellenlängen, bezogen auf den X-Punkt, steigt der Emissionsgrad an. Beide Verhalten sind in Übereinstimmung mit dem oben genannten Verhalten der Isothermen bei zunehmender Temperatur.

³⁸An diesem Punkt ist der Emissionsgrad keine Funktion der Temperatur, und somit kann sich ε in der flüssigen Phase auch nicht ändern. Dieser Effekt muss auch für die feste Phase des Materials zutreffen, kann aber bei den DOAP-Untersuchungen und damit verknüpften Resultaten (wie der MWLP) nicht beobachtet werden, da der Emissionsgrad des Festkörpers ausschließlich durch die Oberflächenstruktur bestimmt ist (siehe Abschnitt 5.1.1).

³⁹Wolfram wurde deswegen als Testmaterial ausgewählt, da die Werte für λ_x als einigermaßen gesichert angenommen werden.

Ein weiterer Literaturwert für den X-Punkt von Wolfram ist in [63] mit $\lambda_x = 1.32 \mu\text{m}$ angegeben. Die getroffenen Aussagen stimmen auch mit diesem Wert von λ_x überein.

Aus Abbildung 5.29 ist auch ersichtlich, dass aus der Steigung der Zu- bzw. Abnahme des Emissionsgrades in der flüssigen Phase nur ungenau ein Maßstab für die Verschiebung der Wellenlänge zum X-Punkt abgelesen werden kann, da die relativen Emissionsgradänderungen der Isothermen untereinander über den Wellenlängenbereich variieren und keine eindeutige Aussage zulassen. Solche Abschätzungen lassen sich, wie bisherige Auswertungen gezeigt haben, nur dann treffen, wenn sich der (vermutete) X-Punkt in direkter Umgebung zu den Messwellenlängen befindet.

Rhenium

Bei Rhenium gestaltet sich die Interpretation der Messergebnisse aus der MWLP insofern schwieriger, als für Rhenium keine gesicherten Ergebnisse für die Emissionsgradisothermen wie bei Wolfram zur Verfügung stehen.

Betrachtet man jedoch die Ergebnisse aus Tabelle 5.13 und 5.14 so kann, unter Voraussetzung der Richtigkeit der bei Wolfram angestellten Überlegungen, der X-Punkt auf das Wellenlängenintervall von 902 nm bis 1570 nm eingeschränkt werden, da sowohl bei 684.5 nm als auch 902 nm der Emissionsgrad in der flüssigen Phase sinkt und bei 1570 nm ansteigt.

Die Literaturwerte des X-Punktes von Rhenium streuen im Bereich 900 nm bis 1100 nm (siehe [61] mit enthaltenen Sekundärzitataten), wobei der Wert von $\lambda_x = 1100 \text{ nm}$ den gemessenen Wert aus [61] darstellt. Diese Werte aus der Literatur stimmen genau mit den Vorhersagen aus den Messungen der Mehrwellenlängenpyrometrie an Rhenium überein.

Tantal

Ähnlich wie bei fast allen Reinmetallen sind auch für Tantal keine Daten bezüglich des Verlaufs der Emissionsgradisothermen als Funktion der Wellenlänge bekannt. In [60] ist zumindest der Bereich um den X-Punkt für ein paar Temperaturen angegeben, sodass der Trend der Isothermen ablesbar ist.

Die Ergebnisse der MWLP-Messungen aus dem vorhergehenden Kapitel für Tantal zeigen, dass der normale spektrale Emissionsgrad von Tantal bei 684.5 nm abnimmt, bei 902 nm und 1570 nm aber einen steigenden Trend aufweist. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass der X-Punkt im Wellenlängenbereich zwischen 684.5 nm und 902 nm liegen sollte.

In der bisher veröffentlichten Literatur findet man bezüglich des Wertes von $\lambda_x = 810 \text{ nm}$ in [63], $\lambda_x = 840 \text{ nm}$ in [61] und den Bereich von 760 nm bis 820 nm in [60]. In letzterer Arbeit wird davon ausgegangen, dass der X-Punkt sich mit der Temperatur verschiebt und deshalb kein eindeutiger Wert angegeben werden kann. Interessant ist jedoch, dass in [60] auch die Isothermen im Bereich um den X-Punkt angegeben sind, und daraus eine fallende Tendenz des Emissionsgrades auf der kurzwelligen Seite

des X-Punktes bzw. das Gegenteil auf der langwelligen Seite abzulesen ist. Der mittels MWLP vorhergesagte mögliche Bereich des X-Punktes stimmt sowohl mit beiden Literaturwerten für λ_x als auch mit der Tendenz des Emissionsgrades aus [60] überein.

Molybdän

Molybdän nimmt unter den untersuchten Materialien eine besondere Stellung ein, da der Verlauf der Emissionsisothermen und somit auch der X-Punkt durch Messungen selbst bestimmt werden konnte (siehe Abschnitt 5.3.3).

Wie die Messungen an Molybdän zeigten, ist der Verlauf der Isothermen in der Umgebung des X-Punktes insofern anders, als der Verlauf im Vergleich zu Wolfram genau spiegelbildlich ist, d.h. bei kürzeren Wellenlängen steigt der Emissionsgrad mit zunehmender Temperatur und fällt vice versa bei längeren Wellenlängen. Aus dieser Tatsache ließ sich auch die Vermutung ableiten, dass es für Molybdän noch einen zweiten X-Punkt im Wellenlängenbereich von $1.553 \mu\text{m}$ bis ca. $3 \mu\text{m}$ geben sollte, da das Verhalten der Isothermen bei großen Wellenlängen wieder dem von Wolfram gleicht. Die Messungen ergaben für den X-Punkt eine Wellenlänge von $\lambda_x = 1.553 \mu\text{m}$.

Erstaunlicherweise spiegeln die Ergebnisse der MWLP genau diese *Anomalie* der Isothermen von Molybdän wieder, da für Molybdän bei allen drei Wellenlängen ein steigender Verlauf ermittelt worden ist. Einzig der Verlauf des Emissionsgrades bei 1570 nm kann dadurch nicht vollends geklärt werden, da diese Wellenlänge schon größer als λ_x ist und dort somit ein leicht fallender Verlauf erwartet werden könnte. Wie aus Abbildung 5.27 für Molybdän aber ersichtlich ist, zeigt der Messwert ein nicht eindeutig erklärbares, starkes Ansteigen des Emissionsgrades nach dem Schmelzen mit nachträglicher Änderung der Steigung. Es kann vermutet werden, dass dieses Verhalten entweder mit der Nähe der Messwellenlänge zum bestimmten X-Punkt, oder unter Umständen mit dem zweiten vorhergesagten X-Punkt zusammenhängt. Zur Klärung dieses Verhaltens sind aber zweifellos weitere Untersuchungen notwendig.

In der Literatur finden sich für Molybdän Werte für den X-Punkt bei $\lambda_x = 1.1 \mu\text{m}$ in [61], $\lambda_x = 1.215 \mu\text{m}$ in [63] und $\lambda_x = 1.3 - 1.5 \mu\text{m}$ in [64]. Diese Werte überstreichen nicht nur einen großen Wellenlängenbereich sondern stehen auch mit den Ergebnissen der MWLP nicht so gut im Einklang wie der gemessene Wert bei $\lambda_x = 1.553 \mu\text{m}$.

Niob

Niob ist das letzte im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Material, und auch hier ist der Verlauf der Emissionsgradisothermen in Abhängigkeit der Wellenlänge nicht bekannt. Trotzdem stellt Niob ein besonders interessantes Material dar, da bei 684.5 nm der Verlauf des Emissionsgrades konstant bestimmt worden ist. Das könnte bedeuten, dass diese Wellenlänge genau λ_x entspricht.

Im Rahmen der Messungen mittels Mehrwellenlängenpyrometrie konnte festgestellt werden, dass Niob den konstanten Verlauf bei 684.5 nm aufweist, jedoch bei 902 nm und bei 1570 nm eine ansteigende Tendenz in der flüssigen Phase zeigt. Daraus kann geschlossen werden, dass 684.5 nm entweder tatsächlich dem X-Punkt entspricht, oder aber dieser im Bereich zwischen 684.5 nm und 902 nm liegen sollte.

In der X-Punkt bezogenen Literatur finden sich für Niob $\lambda_x = 850$ nm in [61] bzw. $\lambda = 1.0 - 1.2$ μm in [64]. Letzterer Wertebereich kann nach den vorliegenden Messungen ausgeschlossen werden, da sonst im Bereich zwischen 902 nm und 1570 nm eine Umkehrung des Verhaltens stattfinden sollte, der in den vorliegenden Messungen experimentell nicht gefunden werden konnte. Der Wert in [61] stimmt prinzipiell mit der Vorhersage aus den MWLP-Messwerten überein, einzig der konstante Emissionsgrad bei 684.5 nm kann damit nicht erklärt werden.

Nach den vorliegenden Untersuchungen können über diesen konstanten Emissionsverlauf von Niob auch nur Vermutungen angestellt werden. Dabei gehen die möglichen Überlegungen in drei verschiedene Richtungen:

- Ähnlich wie bei Molybdän könnten bei Niob auch mehrere X-Punkte existieren, womit auch die relativ große Streuung der Literaturwerte von λ_x verständlicher werden würde.
- In Abbildung 5.29 ist gut ersichtlich, dass die Größe der Variation der Emissionsisothermen untereinander von der Wellenlänge abhängig ist. Wenn man dieses Verhalten auch für die Isothermen von Niob annimmt, dann wäre es möglich, dass diese Variation bei 684.5 nm zufällig so gering ist, dass es zu keiner merklichen Änderung (im Rahmen der Messgenauigkeit des Photopolarimeters) des Emissionsgrades kommt.
- In [38] konnte für Kupfer und Gold gezeigt werden, dass ein Wellenlängenbereich im Sichtbaren existiert, für den der Emissionsgrad unabhängig von der Phase ist, d.h. der Emissionsgrad ändert sich nicht beim Übergang der flüssigen Phase in den festen Zustand. Die zugehörigen Wellenlängen sind in guter Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden der beiden Metalle. Möglicherweise tritt bei Niob ein ähnliches Verhalten auf, das zu einem breiten Bereich des X-Punktes anstelle einer einzelnen Wellenlänge führt.

Ob eine der dargestellten Möglichkeiten tatsächlich zutrifft, können nur weiterführende Untersuchungen zeigen.

5.3.5 Gesammelte Ergebnisse zum X-Punkt

Tabelle 5.15: Zusammenstellung der Vorhersagen aus den MWLP-Messungen, der Messung von λ_x für Molybdän und Vergleich mit Literaturdaten zum X-Punkt.

λ_x Wellenlänge des X-Punktes
 $\lambda_{x,Lit}$ X-Punkt-Werte aus der Literatur mit Quellenangaben
 $\lambda_{x,g}$ X-Punkt-Werte gemessen

Material	λ_x aus MWLP nm	$\lambda_{x,Lit}$ nm	$\lambda_{x,g}$ nm
—			
Wolfram	$902 < \lambda_x < 1570$	1270 [28], 1320 [63]	—
Rhenium	$902 < \lambda_x < 1570$	1100 [61]	—
Tantal	$684.5 < \lambda_x < 902$	810 [63], 760-820 [60], 840 [61]	—
Molybdän	$\lambda_x < 684.5$ oder $\lambda_x > 1570$	1100 [61], 1215 [63], 1300-1500 [64]	1553
Niob	$684.5 < \lambda_x < 902$	850 [61], 1000-1200 [64]	—

Kapitel 6

Unsicherheitsanalyse

6.1 Allgemeines

In den letzten Jahren hat sich in den wissenschaftlichen Disziplinen immer mehr die Betrachtung der Unsicherheiten nach dem Konzept des GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) [65] durchgesetzt.

Die Unsicherheitsanalyse in dieser Arbeit soll diesem Konzept so gut wie möglich angepasst werden, sodass alle angeführten Unsicherheiten als erweiterte Unsicherheiten mit einem Überdeckungsfaktor $k = 2$ zu verstehen sind¹.

6.2 Temperaturbestimmung

6.2.1 Unsicherheit bei der Kalibration

Bei der Kalibration der Pyrometer treten einige Einflussfaktoren auf, die sich dann als Unsicherheiten auf die eigentlichen Messungen fortsetzen. Diese sollen im folgenden Abschnitt kurz besprochen werden.

Unsicherheit der Temperatur des Schwarzkörpers

Der zur Kalibration verwendete Schwarzkörperstrahler (SK) ist mit einer gewissen Temperaturunsicherheit behaftet, die laut Kalibrationszertifikat im verwendeten Temperaturbereich von 1000 K bis 1500 K maximal 1.70 K ($k = 2$) beträgt.

Zusätzlich kann es im Hohlraum des Schwarzkörpers auch noch zu einer Nicht-Uniformität der Temperatur kommen, die laut Herstellerangaben mit ± 0.1 K beziffert wird.

Justage des Pyrometers

Die Justage des Pyrometers hat auf die Kalibration weniger Einfluss als auf die eigentliche Messung, da der Schwarze Körper für das Pyrometer im Vergleich zu den

¹Da die Verteilungen nicht explizit bekannt sind, werden die Unsicherheiten als Standardabweichungen, bezogen auf eine Normalverteilung, angenommen.

Drahtproben eine gleichmäßig strahlende, ausgedehnte Fläche darstellt. Daraus ergibt sich eine Unsicherheit der Pyrometerkonstante K und der damit bestimmten Temperatur. Für den Schmelzpunkt von Wolfram ergibt sich dadurch eine Unsicherheit² von 1.90 K.

Fenster und Neutraldichtefilter

Die bei der Kalibration und bei der Messung verwendeten Glasfenster und Neutraldichtefilter beeinflussen auch direkt den Wert der Pyrometerkonstante und somit die Temperaturmessung. Bei einer Überprüfung der Dicke der Fenster (die maßgeblich die Abschwächung verändern kann) mittels Mikrometerschraube konnten nur Abweichungen von ± 0.02 mm von der nominellen Dicke (5.37 mm) festgestellt werden. Aus dieser Unsicherheit des Signals resultiert eine Temperaturunsicherheit von maximal 0.7 K.

Die Transmissionsverhalten der Neutraldichtefilter stimmen laut Messungen auch nur auf $\pm 2\%$ mit den Nominalwerten überein, daraus entsteht aber keine Unsicherheit, da dieselben Filter auch zur Messung verwendet werden und ihr Transmissionsverhalten als zeitstabil angesehen werden darf.

Signal/Rauschverhältnis des Pyrometersignals

Aufgrund des Rauschens der Verstärkerelektronik kommt es während der Kalibration zu einem Unsicherheitseinfluss. Derselbe Effekt existiert auch bei der eigentlichen Messung, limitiert jedoch nur die untere Einsatztemperatur des Pyrometers, da das eigentliche Signal während der Messung viel höher als das Rauschen ist.

²Die Berechnung wurde für das 1570 nm Pyrometer durchgeführt, für die anderen Pyrometer ergeben sich aber vergleichbare Werte.

6.2.2 Unsicherheiten bei der Messung

Bei der Messung ergeben sich einige Einflüsse auf die Messunsicherheit, die zum Teil nicht sofort ersichtlich sind. Eine Auflistung dieser Einflüsse ist im folgenden Abschnitt zu finden.

Effektive Wellenlänge des Pyrometers

Bei der Ableitung der Pyrometerkonstante und der Auswertung der Messungen über das PLANCKsche Strahlungsgesetz wird angenommen, dass die Transmissionskurve des Interferenzfilters unendlich schmal ist. Diese wird durch die Einführung des Konzepts der effektiven λ_{eff} bzw. mittleren effektiven Wellenlänge λ_{T_0-T} (siehe Abschnitt 2.3.2) berücksichtigt. Die Berechnung von λ_{eff} für das 650 nm Pyrometer führt zu dem Resultat in Abbildung 6.1.

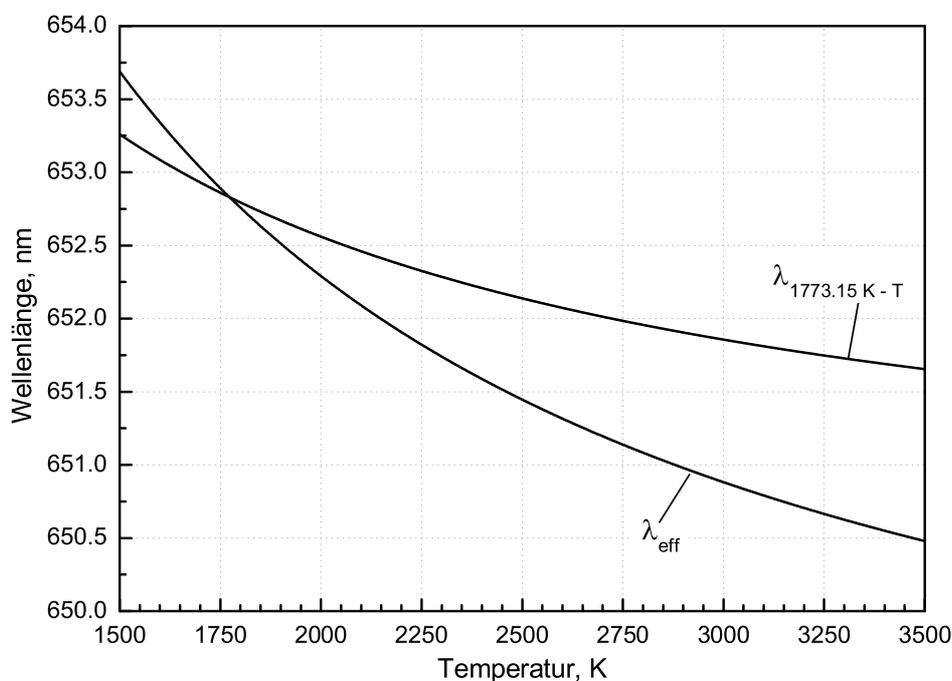


Abbildung 6.1: Effektive Wellenlänge λ_{eff} und mittlere effektive Wellenlänge $\lambda_{T_{1773.15}-T}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das 650 nm Pyrometer.

Dieselben Berechnungen sind auch für das 1570 nm Pyrometer durchgeführt worden, jedoch wird auf eine graphische Darstellung verzichtet. Anstelle dessen sind die Endergebnisse für beide Pyrometer³ in Tabelle 6.1 dargestellt.

Wie aus Tabelle 6.1 ersichtlich ist, weicht die gemittelte mittlere effektive Wellenlänge $\bar{\lambda}_{T_0-T}$ für das 650 nm Pyrometer stärker vom Nominalwert ab, als das beim

³Bis zur Vollendung dieser Arbeit existierte noch keine Berechnung für das Pyrometer bei 902 nm, weshalb das Ergebnis in der Auflistung fehlt.

1570 nm Pyrometer der Fall ist. Dies hat den Grund, dass beim 1570 nm Pyrometer das Maximum der PLANCKSchen Strahlungsverteilung beinahe mit der nominellen Wellenlänge des Interferenzfilters zusammenfällt, beim 650 nm Pyrometer ist das Maximum der Strahldichte jedoch stärker rotverschoben.

Tabelle 6.1: *Gesammelte Ergebnisse der Berechnungen zur effektiven bzw. mittleren effektiven Wellenlänge für die Pyrometer bei 650 nm und 1570 nm.*

λ_N	nominelle Wellenlänge des Interferenzfilters
$\bar{\lambda}_{T_0-T}$	Mittelwert über λ_{T_0-T} bei $T_0 = 1773.15$ K (650 nm) bzw. $T_0 = 1235.15$ K (1570 nm)
$T_{min} - T_{max}$	Temperaturbereich der Mittelung

Pyrometer	650 nm	1570 nm
λ_N	649.7 nm	1569.5 nm
$\bar{\lambda}_{T_0-T}$	652.11 nm	1570.19 nm
$T_{min} - T_{max}$	1500 K - 4000 K	1000 K - 2500 K

Verwendet man statt der nominellen Zentralwellenlänge der IF jeweils den ermittelten Wert von $\bar{\lambda}_{T_0-T}$, so ergibt sich dadurch eine Unsicherheit der Temperatur von 0.648% beim 650 nm Pyrometer (entspricht 22.7 K bei 3500 K) bzw. eine Unsicherheit von 0.024% unter Verwendung des 1570 nm Pyrometers (entspricht 0.5 K bei 2000 K). Beide Werte sind wiederum bei $k = 2$.

Zeitstabilität der Pyrometer

Generell kann sich das Verhalten des Pyrometers über einen langen Zeitraum hinweg ändern, sodass eine Neukalibration erforderlich wird. Hierzu kann es kommen, da sich unter Umständen der Strahlengang thermisch ändert, der Interferenzfilter driftet oder die Elektronik sich ändert.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich die Kalibrationskonstante über einen längeren Zeitraum hinweg nur fast unmerklich verändert hat. Der beobachtete Effekt war viel kleiner als etwa der Einfluss der Ausrichtung des Pyrometers, weshalb die Drift nicht in die Berechnung der Unsicherheit miteinbezogen wird.

Skin-Effekt

Bei der pyrometrischen Bestimmung der Temperatur aus der Oberflächenstrahlung einer dünnen Drahtprobe kann es bei einem Pulsheizexperiment zur Ausbildung des sogenannten Skin-Effekts⁴ kommen. Darunter versteht man die Erscheinung, dass hochfrequente Wechselströme nur in einer dünnen Oberflächenschicht fließen, da bei höheren Frequenzen der durch den Leiter fließende Wechselstrom nicht mehr den gesamten Querschnitt erfüllt, sondern die Stromdichte von der Oberfläche zum Leiterinneren stark abnimmt [66].

⁴Der Skin-Effekt wird auch oftmals Stromverdrängungseffekt genannt.

Als Folge des Skin-Effekts kann es prinzipiell dazu kommen, dass die Oberfläche der zylindrischen Probe stärker als der Kern des Drahtes aufgeheizt wird. Dies führt dazu, dass pyrometrisch zu hohe Temperaturen gemessen werden. Der berechnete Verlauf [67] der Temperaturzunahme am Rand und in der Mitte des Drahtes bei einem Pulsheizexperiment als Funktion der Zeiteinheit τ ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

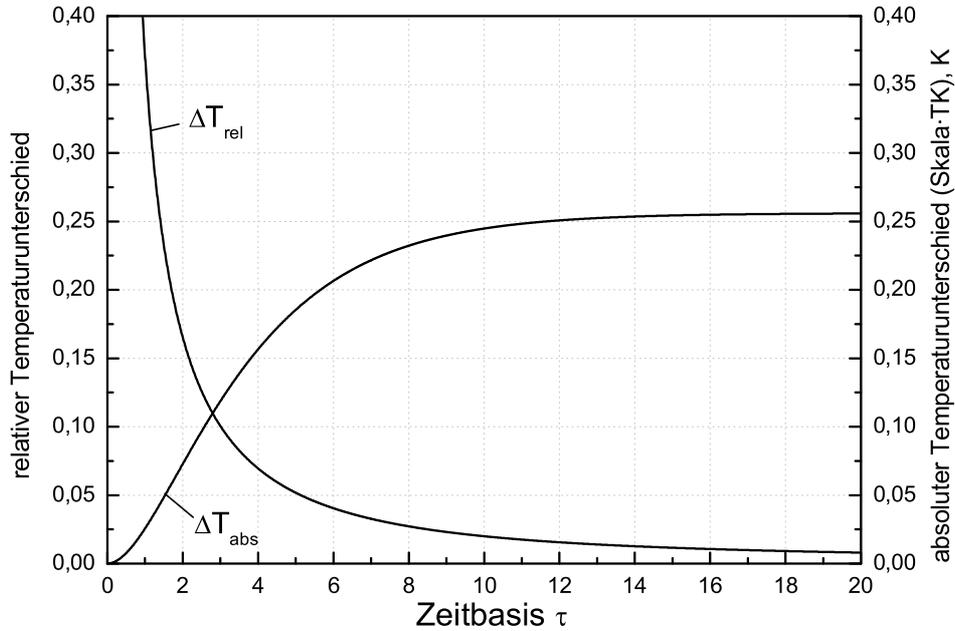


Abbildung 6.2: Verhältnis des Temperaturanstiegs am Rand zur Drahtmitte als Funktion der materialabhängigen Zeitbasis τ . ΔT_{abs} : absolute Differenz, TK : Temperaturkonstante zur Multiplikation mit Skalawert für ΔT_{abs} , ΔT_{rel} : relativer Unterschied.

Die Zeitbasis τ ist materialabhängig und setzt sich nach [68] aus dem Probenradius r , der elektrischen Leitfähigkeit zu Experimentbeginn σ_0 und μ_0 zusammen, nach:

$$\tau = \frac{t}{r^2 \cdot \mu_0 \cdot \sigma_0} \quad (6.1)$$

Die Zeit t im Zähler von Gleichung (6.1) wird geschrieben, um τ formal die Einheit einer Zeit zu geben.

Der absolute Temperaturunterschied ist wiederum von materialspezifischen Faktoren abhängig, sodass zur Berechnung der Skalierungswert aus Abbildung 6.2 mit einer für jedes Material eigenen Temperaturkonstante TK multipliziert werden muss. Der Wert für TK errechnet sich wie folgt:

$$TK \approx \frac{\mu_0 \cdot I^2}{d \cdot c_p \cdot \pi^2 \cdot a^2} \quad (6.2)$$

In Gleichung 6.2 bedeutet $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ die Permeabilitätskonstante, I ist der Maximalstrom während eines Experiments mit dem untersuchten Probenmaterial, d ist

die Dichte des Materials, c_p seine spezifische Wärmekapazität und a der Probenradius. Berechnete Werte von TK für einige Materialien sind in Tabelle 6.2 zu finden.

Wie in Abbildung 6.2 zu sehen ist, steigt die Temperatur aufgrund des Skin-Effekts zuerst am Rand stärker an als in der Drahtmitte⁵. Erst ab einer Zeit von ca. $15 \cdot \tau$ bleibt das Verhältnis der Temperaturen relativ zueinander konstant. Der absolute Temperaturunterschied zwischen Rand und Mitte bleibt bestehen, mit generell wachsender Temperatur wird der relative Unterschied jedoch immer geringer (siehe ΔT_{rel} in Abbildung 6.2).

Tabelle 6.2: Berechnung der Zeitbasis τ und $15 \cdot \tau$ für einige ausgesuchte Materialien. Bei der Berechnung wurde der Radius $r = 0.25 \text{ mm}$ verwendet.

σ_0 elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, aus [33]
 τ Zeitbasis
 TK Temperaturmultiplikationsfaktor

Material	σ_0 S/m	τ s	$15 \cdot \tau$ s	TK K
Wolfram	$1.85 \cdot 10^7$	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$2.18 \cdot 10^{-5}$	60.00
Rhenium	$5.35 \cdot 10^6$	$4.20 \cdot 10^{-7}$	$6.30 \cdot 10^{-6}$	27.90
Tantal	$7.41 \cdot 10^6$	$5.82 \cdot 10^{-7}$	$8.73 \cdot 10^{-6}$	44.19
Molybdän	$1.75 \cdot 10^7$	$1.38 \cdot 10^{-6}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$	87.56
Niob	$6.25 \cdot 10^6$	$4.91 \cdot 10^{-7}$	$7.36 \cdot 10^{-6}$	41.01
Kupfer	$5.92 \cdot 10^7$	$4.65 \cdot 10^{-6}$	$6.97 \cdot 10^{-5}$	99.80

Wie groß der Einfluss dieses Effekts auf die Temperaturbestimmung ist, hängt größtenteils vom Probenmaterial selbst ab, da sowohl die Zeitkonstante τ als auch die Temperaturkonstante TK materialabhängig sind. In Tabelle 6.2 sind τ und TK für einige Materialien angeführt. Daraus ist ersichtlich, dass die entscheidende Zeitspanne von $15 \cdot \tau$ für zum Beispiel Rhenium nur $6.3 \mu\text{s}$ entspricht, wohingegen bei Kupfer dieselbe Zeitspanne $69 \mu\text{s}$ beträgt. Das entspricht bei Kupfer für typische Aufheizraten schon beinahe der Zeit des gesamten Experiments.

Ähnlich verhält es sich auch mit der absoluten Temperaturdifferenz, da $0.25 \cdot TK$ für Rhenium nur einer Differenz von $\sim 7 \text{ K}$ entspricht, für Kupfer jedoch $\sim 25 \text{ K}$. Zur Abschätzung des Unsicherheitseinflusses des Skin-Effekts wird der Mittelwert von $0.25 \cdot TK$ aus Tabelle 6.2 für die fünf untersuchten Materialien genommen. Somit ergibt sich eine Unsicherheit der Temperatur aus dem Skin-Effekt von 26.07 K ($k = 2$).

Der Size-of-Source-Effekt

Wenn die optischen Bauteile des Pyrometers nicht hochwertig sind und zum Beispiel Abbildungsfehler auftreten, kann es passieren, dass vom Pyrometer Strahlung detektiert wird, die nicht alleine von der zu vermessenden Probe, sondern auch vom Streu-

⁵Die Werte in Abbildung 6.2 stellen die Temperaturdifferenz ($T_{Rand} - T_{Mitte}$) dar.

bzw. Reflexionslicht der Umgebung kommt. Diese Tatsache wird der Size-of-Source-Effekt genannt. Durch ihn kann bestimmt werden, wie gut der wirkliche Messpunkt des Pyrometers bestimmt ist.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Pyrometern handelt es sich im Prinzip um drei baugleiche Messgeräte⁶. Aus diesem Grund wurde die Bestimmung des SSE nur an einem der drei Pyrometer⁷ (1570 nm) durchgeführt, da für die anderen ein sehr ähnliches Ergebnis erwartet werden kann. Die Bestimmung erfolgt durch Detektion des Pyrometersignals bei verschiedenen Öffnungen eines Spaltes⁸, da diese Konfiguration dem Experiment am ähnlichsten ist. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 6.3 zu sehen.

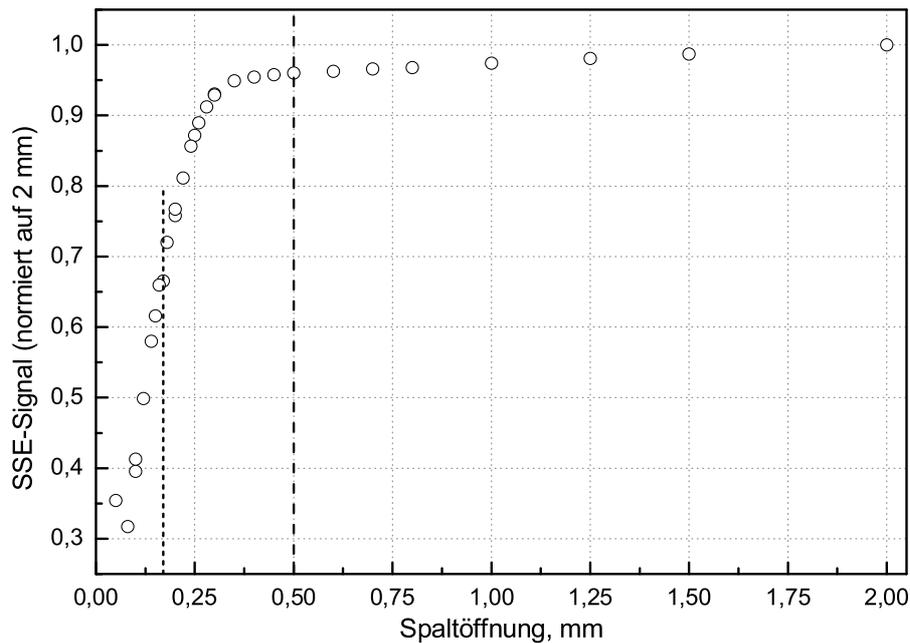


Abbildung 6.3: Ergebnis der Messungen zum SSE als Funktion der Spaltöffnung für das 1570 nm Pyrometer. Vertikal strichlierte Linien: nominelle Größe der Blende im Pyrometer (0.17 mm) und typischer Drahtdurchmesser (0.5 mm).

Aus dem SSE-Messergebnis aus Abbildung 6.3 kann abgelesen werden, dass das Pyrometer ab einer Gegenstandsgröße von ~ 0.35 mm ein beinahe konstantes Signal zeigt. Das bedeutet, dass nur Strahlung innerhalb dieser 0.35 mm zum Signal beiträgt. Nachdem der Probendraht beim Experiment in Graz typischerweise 0.5 mm im Durchmesser aufweist, ist dadurch gesichert, dass nur Strahlung vom Draht und nicht von der Umgebung detektiert wird. Als Resultat daraus ergibt sich, dass der SSE für die Temperaturmessung bei Proben mit $\varnothing = 0.5$ mm keine nennenswerte Rolle spielt und

⁶Dabei sind alle für den SSE wichtigen Teile gemeint: Die Optik aller drei Pyrometer ist identisch, der Strahlengang ist beinahe ident und die Blenden haben dieselben geometrischen Dimensionen.

⁷Das Pyrometer bei 1570 nm wurde deswegen ausgewählt, weil bei dieser Wellenlänge mit der verfügbaren Wolframbandlampe die größten Signale detektiert werden können.

⁸Nähere Details zu dieser Methode sind in [69] zu finden, zum besseren Verständnis des SSE und der verschiedenen Methoden zur Bestimmung soll auf [70] und [71] verwiesen werden.

deswegen vernachlässigt werden kann.

Ausrichtung des Pyrometers

Prinzipiell ist die Ausrichtung des Pyrometers bei der Messung kritischer, da nicht wie bei der Kalibration eine gleichmäßig strahlende Fläche betrachtet wird, sondern eine Drahtoberfläche mit einem nominellen Durchmesser von $\varnothing = 0.5$ mm.

Messungen haben gezeigt, dass die Justierung des Pyrometers durch das Messmikroskop gut reproduzierbar ist. Entscheidend ist die Justage auf die Drahtoberfläche, da die seitliche Verschiebung keinen merklichen Einfluss auf das Messergebnis hat⁹ und mit der Skala im Mikroskop leicht überprüfbar ist. Experimentell hat sich herausgestellt, dass die Einstellung des Pyrometers so reproduzierbar ist, dass sich bei verschiedenen Messungen einer Serie maximale Unterschiede im Temperatursignal von ± 3 K am Schmelzpunkt ergeben.

Wellenlängenunterschied des DOAP und des Pyrometers

Der Unterschied in der Wellenlänge zwischen dem Photopolarimeter bei 684.5 nm und dem Pyrometer bei (nominell) 650 nm wirkt sich dahingehend aus, dass die Wahre Temperatur der Probe dadurch mit einer Unsicherheit behaftet ist.

Die Berücksichtigung dieses Einflusses gestaltet sich aber schwierig, da dazu entweder der tatsächliche Emissionsverlauf bei 650 nm oder die Strahlungstemperatur bei 684.5 nm bekannt sein müssten. Da diese Daten aber nicht vorliegen, muss der dadurch entstehende Einfluss unbeziffert bleiben.

6.2.3 Summation der Unsicherheitseinflüsse

Unglücklicherweise können die aufgelisteten Unsicherheitseinflüsse der Temperatur nicht einfach nur aufsummiert werden, da einige Beiträge (wie zum Beispiel die effektive Wellenlänge oder der Skin-Effekt) entweder vom verwendeten Temperaturbereich des Pyrometers oder den speziellen Eigenschaften des Probenmaterials abhängig sind. Deswegen kann nur ein relativer Mittelwert aller Einflüsse für die jeweiligen Pyrometer angegeben werden.

Eine realistische Abschätzung aller Faktoren zeigt, dass für alle drei verwendeten Pyrometer die Unsicherheit der Temperaturbestimmung mit maximal $\pm 3\%$ ($k = 2$) angegeben werden kann.

⁹Dieser Sachverhalt gilt natürlich nur, solange das Pyrometer auf die Drahtoberfläche justiert wird. Bei der Annahme, dass die Abstrahlung von der Oberfläche nach dem LAMBERTSchen Cosinusetz erfolgt, sollte es bei seitlicher Verschiebung keine Änderung der detektierten Strahlung von einer kreisförmig gekrümmten Oberfläche geben, da nur die Projektion der gekrümmten Oberfläche detektiert wird und somit die Anzahl der *Strahler* konstant bleibt.

6.3 Elektrischer Widerstand und Enthalpie

Da in der vorliegenden Arbeit Ergebnisse des elektrischen Widerstandes und der spezifischen Enthalpie nur zur Ergänzung oder zur Darstellung verschiedener Sachverhalte angeführt werden, soll die Unsicherheitsbetrachtung für diese beiden Größen auch nur kurz ausfallen.

Elektrischer Widerstand

Wie aus Abschnitt 4.2 ersichtlich ist, wird der elektrische Widerstand der Proben aus den elektrischen Signalen Strom I , dem Spannungsabfall U und den geometrischen Abmessungen der Probe berechnet. Somit setzt sich auch die Unsicherheit aus den Beiträgen dieser Größen zusammen. Als obere Grenze für die Gesamtunsicherheit des elektrischen Widerstandes (bei Raumtemperaturgeometrie) wird ein Wert von $\pm 3\%$ abgeschätzt.

Spezifische Enthalpie

Wie aus Abschnitt 4.2 ersichtlich ist, wird die spezifische Enthalpie einer Probe aus den elektrischen Signalen I , U und der Probenmasse m bestimmt. Die Gesamtunsicherheit setzt sich demnach auch aus den Beiträgen dieser Größen zusammen und wird mit $\pm 3\%$ abgeschätzt.

6.4 Emissionsgradbestimmung mittels DOAP

Die Unsicherheit der Messung von ε mit dem Photopolarimeter setzt sich hauptsächlich aus einer Unsicherheit bei der Kalibration des DOAP und aus Unsicherheitsbeiträgen bei der direkten Messung zusammen. Beide Gruppen sollen kurz diskutiert werden.

Kalibration des DOAP

Bei der Kalibration wird die Gerätematrix \mathcal{F} bestimmt und in weiterer Folge zur Berechnung der STOKES-Parameter aus dem Messsignal invertiert. Für eine Unsicherheitsbetrachtung müssten sowohl die einzelnen Zeilen und Spalten von \mathcal{F} analysiert werden, als auch wie stark die einzelnen Komponenten der Matrix durch leicht veränderte Polarisationszustände während der Kalibration variieren. Da die vorgegebenen Kalibrationszustände an sich mit einer nicht exakt benennbaren Unsicherheit behaftet sind, lässt sich die Auswirkung auf \mathcal{F} nur abschätzen.

In weiterer Folge wird die invertierte Kalibrationsmatrize \mathcal{F}^{-1} dazu verwendet, um die STOKES-Parameter aus den 4 Messsignalen zu bestimmen. Um diese Unsicherheitsfortpflanzung größenmäßig beziffern zu können, wäre es sinnvoll, die Variation der errechneten STOKES-Parameter bei veränderten Werten von \mathcal{F} zu betrachten. Nachdem die Gerätematrize jedoch eine 4×4 -Matrize ist, wäre der Aufwand nicht unerheblich. Am ehesten ließe sich diese Abschätzung durch eine sogenannte MONTE-CARLO-Simulation berechnen. Diese Berechnung ist jedoch noch ausständig, da sich

eine konsistente Übereinstimmung der Messwerte zusammen mit der abgeschätzten Unsicherheit zu Literaturdaten für ε gezeigt hat.

Beiträge der Messung

Auch bei der Messung selbst entstehen noch Beiträge zur Unsicherheit, wie zum Beispiel die Neigung des DOAP bei Justage auf die Geometrie, Intensität vor dem Experiment, Rauschen der Elektronik, etc. Diese zufälligen Beiträge sind schwer zu berücksichtigen, können im Allgemeinen aber dadurch minimiert werden, dass bei der Auswertung des Emissionsgrades immer mehrere Messungen zu einem Ergebnis gemittelt werden.

Abschätzung der Gesamtunsicherheit

Aufgrund der genannten Einflüsse auf das Ergebnis des normalen spektralen Emissionsgrades wird die Gesamtunsicherheit bei der Messung mit dem DOAP eher großzügig mit $\pm 5\%$ ($k = 2$) abgeschätzt, auch wenn diese für die meisten Messungen darunter liegt.

6.5 Emissionsgradbestimmung mittels MWLP

Bei der Mehrwellenlängenpyrometrie erweist sich die Abschätzung der Unsicherheit insofern komplizierter, als mehrere Strahlungstemperaturen und der Emissionsgrad mit dem DOAP bestimmt werden.

Wahre Temperatur

Zur Bestimmung der Wahren Temperatur T wird sowohl einmal eine pyrometrische Temperaturbestimmung als auch eine Messung mit dem DOAP durchgeführt.

Weiters wird zur Bestimmung der Literaturwert des Schmelzpunktes der einzelnen Materialien verwendet. Die Unsicherheit in den Literaturdaten ist relativ gering, da zum Beispiel für den Schmelzpunkt von Wolfram eine maximale Unsicherheit von ± 15 K angegeben wird, was einer Unsicherheit von $\pm 0.4\%$ entspricht.

Die Unsicherheit von T setzt sich nun aus den Einzelunsicherheiten der Literaturdaten und den beiden Messungen zusammen, die jeweils als unabhängig voneinander zu betrachten sind.

Emissionsgrad durch MWLP

Die Unsicherheit der Emissionsgradberechnung nach dem MWLP-Formalismus beinhaltet die Unsicherheit der Wahren Temperatur, die Unsicherheit der Temperaturmessung mit einem zweiten Pyrometer sowie einen Beitrag aus der Unsicherheit der Kalibration dieses Pyrometers, der jedoch in die Unsicherheit der Temperaturbestimmung miteinbezogen wird. Die verbleibenden beiden Einflüsse können abermals als einigermaßen unabhängig voneinander betrachtet werden.

Gesamtunsicherheit

Da die aufgeführten Beiträge unabhängig voneinander sind, ergibt sich aus der Wurzel der Summe der Unsicherheitsquadrate für die Gesamtunsicherheit der MWLP ein Wert von $\pm 7\%$ ($k = 2$).

6.6 Bestimmung des X-Punktes

Nachdem die Bestimmung des X-Punktes am IAM in Duisburg stattfand und keine genaueren Abschätzungen der Unsicherheit der dort verwendeten Apparatur vorliegen, kann die Unsicherheit nur geschätzt werden.

Aus den Messkurven und dem daraus bestimmten X-Punkt für Molybdän zeigt sich, dass eine Schwankungsbreite von ± 2 nm existiert (das entspricht $\pm 0.13\%$). Die Messung der Temperatur hat keinen Einfluss auf das Ergebnis des X-Punktes, da die Werte (wie in Abschnitt 5.3 besprochen) an dieser Stelle unabhängig von der Temperatur sind. Deswegen wird die Unsicherheit der Temperaturmessung nicht berücksichtigt.

Um möglichen unberücksichtigten Faktoren Rechnung zu tragen, wird die Gesamtunsicherheit der Bestimmung des X-Punktes für Molybdän mit $\pm 0.5\%$ ($k = 2$) angegeben.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Emissionsgrad bei 684.5 nm

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Vermutung, dass der normale spektrale Emissionsgrad eines Materials im sichtbaren Spektralbereich (in dieser Arbeit 684.5 nm) mit dem elektrischen Widerstand korrelieren könnte, wie es das Gesetz nach HAGEN-RUBENS für das mittlere Infrarot (ca. 10 μm bis 25 μm) vorhersagt.

Basierend auf dieser Annahme, die auf der Messung des Emissionsgrades sowie des elektrischen Widerstandes (bezogen auf die Geometrie bei Raumtemperatur) von Nickel, Niob, Tantal und Wolfram beruhte [2], sind in dieser Arbeit 10 weitere Reinelemente mittels Photopolarimetrie (μs -DOAP) auf ihr Verhalten des Emissionsgrades in der flüssigen Phase untersucht worden. Dabei konnte als Ergebnis festgestellt werden, dass 3 mögliche Emissionsverläufe bei der Wellenlänge von 684.5 nm in der flüssigen Phase beobachtet werden können:

- ansteigender Verlauf: Au, Ag, Co, Cu, Mo, Ni*, Pt
- konstanter Verlauf: Nb*
- sinkender Verlauf: Re, Ti, Ta*, V, W*, Zr

Materialien, die mit einem * gekennzeichnet sind, wurden nicht im Rahmen dieser Arbeit vermessen, und die Ergebnisse sind schon anderswo veröffentlicht worden.

Zur Komplettierung der obigen Liste fehlen noch ein paar wenige Materialien wie Eisen, Hafnium, Iridium, Palladium oder Rhodium, die als Reinelemente in Drahtform erhältlich sind und mit der vorhandenen Apparatur vermessen werden können. Die Messungen an Eisen sind im Rahmen einer zukünftigen Arbeit schon gemessen worden, Hafnium wird demnächst auch untersucht werden. Die Messung der verbleibenden Metalle Ir, Pa, Rh ist fraglich, da diese Metalle extrem selten und daher teuer sind und deswegen in der Metallurgie auch wenig Anwendung finden. Physikalisch sind außerdem keine neuen Erkenntnisse von diesen Materialien zu erwarten. Am interessantesten wären noch Messungen an Rhodium anzusehen, da dieses Metall für Thermoelemente in Kombination mit Platin häufig verwendet wird.

Unter den vermessenen Materialien lassen Gold, Kobalt, Platin und eventuell Rhenium einen ähnlichen Verlauf zwischen dem Emissionsgrad und dem elektrischen Widerstand erkennen, auch wenn bei den meisten Materialien die Steigung des Verhaltens (Anstieg bzw. Abfall) in der flüssigen Phase unterschiedlich ist. Molybdän, Titan, Vanadium und Zirkon zeigen jedoch, dass ein allgemein gültiger Zusammenhang als unwahrscheinlich anzusehen ist, da der Emissionsgrad und der Widerstand in der flüssigen Phase einen teilweise recht gravierend unterschiedlichen und zum Teil auch gegensätzlichen Verlauf zeigen.

Dieses Resultat kommt aber nicht ganz überraschend, da sich die Beobachtungen des übereinstimmenden Verhaltens auf den elektrischen Widerstand ρ_{IG} bezogen auf die Raumtemperaturgeometrie beschränken, d.h. es wird die thermische Ausdehnung der Materialien vernachlässigt. Der Widerstand ρ_{IG} stellt nur eine Hilfsgröße dar, der keine tiefere physikalische Bedeutung zukommt. Berücksichtigt man die thermische Ausdehnung der Probenmaterialien, so zeigt sich, dass der elektrische Widerstand in der flüssigen Phase immer ansteigt, was im Widerspruch zu den beobachteten Emissionsverhalten der flüssigen Phase bei 684.5 nm steht. Zusätzlich dazu müssen bei der Herleitung der HAGEN-RUBENS-Beziehung einschneidende Vereinfachungen gemacht werden, wodurch diese für den Frequenzbereich des sichtbaren Spektrums nicht mehr allgemein gültig ist.

Mehrwellenlängenpyrometrie und X-Punkt

Der zweite große Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Messung der Emissionsverläufe flüssiger Metalle bei weiteren Wellenlängen. Hierzu wird das Konzept der Mehrwellenlängenpyrometrie so adaptiert, dass aus der gleichzeitigen Messung der Strahlungstemperatur mit zwei verschiedenen Pyrometern (bei unterschiedlichen Wellenlängen) und dem normalen spektralen Emissionsgrad bei 684.5 nm aus DOAP-Messungen der Emissionsgrad bei der jeweils unbekanntem Pyrometerwellenlänge bestimmt werden kann. Prinzipiell lässt sich dieses Verfahren bei jeder beliebigen Wellenlänge durchführen, einzige Einschränkung ist jedoch, dass die beiden (oder mehr) Pyrometer einen ähnlichen Temperaturbereich aufzuzeichnen vermögen.

Die MWLP wird in dieser Arbeit für 902 nm und 1570 nm an Wolfram, Rhenium, Tantal, Molybdän und Niob erprobt, und es zeigt sich, dass die damit erhaltenen Werte am Schmelzen durchaus mit Literaturwerten vergleichbar sind. Soll jedoch eine exaktere Bestimmung des Emissionsvermögens am Schmelzen und daraus die Strahlungstemperatur bestimmt werden, sind andere Methoden zu bevorzugen. Großer Vorteil der MWLP ist, dass nicht nur der Wert des normalen spektralen Emissionsgrades am Schmelzen bestimmt werden kann, sondern auch der Verlauf desselben in der flüssigen Phase. In dieser Information lag der Hauptgrund für diese Untersuchungen.

Um die Methode der MWLP weiter zu entwickeln und die damit erhaltenen Messungen genauer zu machen, sollte daran gedacht werden, Messungen in der unmittelbaren Nähe der DOAP-Wellenlänge von 684.5 nm durchzuführen. Dadurch kann der schwer abschätzbare Unsicherheitseinfluss aus der Verschiebung der Pyrometerwellenlänge bei 650 nm und der DOAP-Wellenlänge bei 684.5 nm eliminiert werden. Einzige Einschränkung dabei ist jedoch, dass gleichzeitig mit einer pyrometrischen Messung

bei ~ 685 nm wegen des auftretenden Laserstreulichts keine Emissionsgradbestimmung mit dem Photopolarimeter durchgeführt werden kann.

Die Ergebnisse für die Emissionsverläufe der untersuchten Materialien bei 684.5 nm, 902 nm und 1570 nm sind in Tabelle 5.13 gesammelt angeführt. Als äußerst interessanter Befund hat sich ergeben, dass das Verhalten von ε in der flüssigen Phase nicht erhalten bleibt, sondern sich bei verschiedenen Wellenlängen ändert. Die drei Wellenlängen haben sich als sehr gute Wahl erwiesen, da sich, mit Ausnahme von Molybdän, bei allen Materialien der Trend des Emissionsgrades während der flüssigen Phase in diesem Bereich (684.5 nm - 1570 nm) umkehrt.

Demzufolge sollte es in diesem Wellenlängenbereich einen Umkehrpunkt geben, an dem sich das Verhalten umkehrt, d.h. an dem der Emissionsgrad in der flüssigen Phase konstant bleibt.

Betrachtet man die Emissionskurven für Wolfram nach DEVOS (siehe dazu Abbildung 5.29) so fällt ein ausgezeichnete Punkt auf, an dem sich alle Emissionskurven schneiden. Dieser Punkt wird der X-Punkt genannt, an dem sich alle Emissionsisothermen in einem Punkt schneiden¹, und ist experimentell bei einigen Metallen gefunden worden, obwohl wenige Literaturwerte dazu existieren. Eine eindeutige theoretische Erklärung dieses Phänomens ist bis jetzt auch noch nicht bekannt. Eine mögliche Erklärung basiert auf Übergängen der gebundenen Elektronen des Metalles.

Im Rahmen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass es sich bei dem bereits erwähnten Umkehrpunkt des Emissionsverhaltens um den X-Punkt des jeweiligen Materials handelt. Das bedeutet, dass das Verhalten des Emissionsgrades in der flüssigen Phase nur dadurch bestimmt ist, auf welcher Seite sich, relativ auf die Wellenlänge des X-Punktes bezogen, die Beobachtungswellenlänge befindet.

Diese These wird dadurch untermauert, dass für Molybdän zusätzlich zu den Emissionsmessungen mittels DOAP und MWLP auch noch eine direkte Messung der Emissionsisothermen in Abhängigkeit von der Wellenlänge am IAM in Duisburg durchgeführt wurde. Aus diesen Messungen lässt sich die Wellenlänge des X-Punktes von Molybdän mit $\lambda = 1.553 \mu\text{m}$ bestimmen. Ein weiteres interessantes Ergebnis aus diesen Messungen ist, dass der Verlauf der Emissionsisothermen in der Region um den X-Punkt im Bezug auf die Temperaturverteilung genau gegensätzlich zu dem Verlauf von Wolfram ist. Dieses Verhalten wird durch die MWLP-Ergebnisse direkt bestätigt, und es folgt daraus der Schluss, dass es für Molybdän einen zweiten X-Punkt geben sollte.

Unter Verwendung von Messwerten des X-Punktes aus der Literatur (die mitunter doch eine gewisse Streuung aufweisen) bestätigen auch die Resultate der restlichen Materialien eindeutig den Zusammenhang zwischen dem X-Punkt und dem Emissionsverhalten in der flüssigen Phase. Alle bisherigen Messungen und Resultate bestätigen die in dieser Arbeit aufgestellte Vermutung, dass die Lage der Messwellenlänge relativ zum X-Punkt das Verhalten in der flüssigen Phase bestimmt.

¹D.h. der Emissionsgrad nimmt an diesem Punkt für alle Temperaturen denselben Wert an.

Dadurch ist es möglich eine Vorhersage über den Verlauf des Emissionsgrades bei einer Wellenlänge in der flüssigen Phase zu treffen, wenn die Wellenlänge des Punktes (oder der X-Punkte) und zumindest zwei Emissionsisothermen bekannt sind. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, dass es gänzlich ohne langwierige und komplizierte Messungen des Emissionsgrades mit dem DOAP auskommt. Bis dato sind aber noch keine derartigen Messungen oder ähnliche Arbeiten über die Verknüpfung des X-Punktes mit dem Emissionsverhalten flüssiger Metalle bekannt.

Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass diese Erklärung des Emissionsverhaltens auch noch einige ungeklärte Punkte offen lässt. So kann mit der angeführten Erklärung des X-Punktes aus Übergängen gebundener Elektronen nicht das Verhalten in der flüssigen Phase erklärt werden, da in einer Flüssigkeit keine gebundenen Elektronenzustände existieren können. Jedoch ist diese Theorie zum X-Punkt auch nur eine Annahme, die bislang theoretisch nicht abgeleitet werden konnte.

Die Untersuchungen dieses Zusammenhangs stehen noch ganz am Beginn, und es sind noch einige Fragen offen. Zuerst sollte einmal der Messaufbau zur MWLP soweit standardisiert werden, dass Messung und Auswertung einfach handzuhaben sind. Es sollte auch diskutiert werden, ob die zur Verfügung stehenden Wellenlängen für alle Materialien ausreichend sind.

Mit diesem Aufbau sollten dann weitere Materialien untersucht werden, damit ersichtlich wird, ob die angestellten Vermutungen haltbar sind, oder ob es Materialien gibt, auf die sie nicht zutrifft. Nachdem es kein Theoriegebäude hinter dem X-Punkt gibt, sind Messungen momentan der einzige Weg, um die Richtigkeit der Vermutung zu zeigen.

Parallel dazu sollten weitere Messungen zur Bestimmung des X-Punktes am IAM in Duisburg durchgeführt werden, da für die meisten Metalle oftmals nur eine Literaturangabe zur Wellenlänge des X-Punktes existiert. Als guter Startpunkt bieten sich Molybdän und Wolfram an. Mit Wolfram lässt sich die Messmethode auf Konsistenz überprüfen, da die Werte von DEVOS mittlerweile als gesichert gelten. (Trotzdem ist beim Vergleich besondere Vorsicht geboten, da der X-Punkt, einigen vagen Kommentaren zufolge, stark von der Reinheit und Zusammensetzung des Probenmaterials abhängig ist.) Molybdän sollte deswegen nochmals genau untersucht werden, da der gefundene X-Punkt hervorragend mit den Ergebnissen der MWLP übereinstimmt, aber etwas von den Literaturdaten abweicht. Des weiteren stellt die Auffindung des vorhergesagten zweiten X-Punktes eine große Herausforderung dar.

Sollten weitere Messungen die angestellten Vermutungen bestätigen können, wäre es auf jeden Fall empfehlenswert, in Graz eine Messapparatur ähnlich der am IAM in Duisburg anzuschaffen bzw. aufzubauen, um die Bestimmung des X-Punktes direkt vor Ort durchführen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] C. CAGRAN, B. WILTHAN, G. POTTLACHER, B. ROEBUCK, M. WICKENS und R. A. HARDING: *Thermophysical properties of a Ti-44%Al-8%Nb-1%B alloy in the solid and molten states*. Intermetallics, 11(11–12):1327–1334, 2003.
- [2] A. SEIFTER: *Bestimmung des normalen spektralen Emissionskoeffizienten von flüssigen pulsgeheizten Metallen mittels eines schnellen Photopolarimeters*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.
- [3] E. HAGEN und H. RUBENS: *Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen*. Annalen der Physik, 11(4):873–901, 1903.
- [4] L. BERGMANN und C. SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Optik*, Band 3. W. de Gruyter, Berlin, New York, 9. Auflage, 1993.
- [5] NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, TECHNICAL NOTE 910-1: *Self study manual on optical radiation measurements*, Band I – Concepts, Chapters 1–3. U.S. Government Printing Office, 1976.
- [6] F. HENNING: *Temperaturmessung*. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, 3. Auflage, 1977.
- [7] D. P. DEWITT und G. D. NUTTER: *Theory and Practice of Radiation Thermometry*. Wiley, New York, 1988.
- [8] F. RIGHINI, J. SPIŠIAK und G. C. BUSSOLINO: *Normal spectral emissivity of niobium (at 900 nm) by a pulse-heating reflectometric technique*. International Journal of Thermophysics, 20(4):1095–1106, 1999.
- [9] J. C. DEVOS: *Evaluation of the Quality of a Blackbody*. Physica, XX:669–689, 1954.
- [10] H. PRESTON-THOMAS: *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. Metrologia, 27(3–10) und 27(107), 1990.
- [11] P. REITER: *Entwicklung eines Millisekunden Pulsheizsystems zur Messung Thermophysikalischer Daten von Metallen*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.

- [12] H. J. KOSTKOWSKI und R. D. LEE: *Theory and Methods of Optical Pyrometry*. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, 3(1):449–481, 1962.
- [13] K. BOBORIDIS: *Application of single-wavelength radiation thermometry and high-speed laser polarimetry to thermophysical property measurements on pulse-heated metals*. Dissertation, Technische Universität Graz, 2001.
- [14] M. BORN und E. WOLF: *Principles of optics, Chapter XIV: Optics of metals*. Cambridge University Press, 7. (erweiterte) Auflage, 1999.
- [15] R. M. A. AZZAM und N. M. BASHARA: *Ellipsometry and polarized light*. North Holland Personal Library, Paperback edition Auflage, 1987.
- [16] W. PAPOUŠEK: *Elektrodynamik*. Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 1996.
- [17] F. SACHSENHOFER: *Data evaluation for pulse heating experiments with emissivity measurements using a division-of-amplitude photopolarimeter*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2000.
- [18] E. KASCHNITZ: *Bestimmung thermophysikalischer Daten verschiedener Metalle bei ohmscher Pulsaufheizung im Mikrosekundenbereich*. Dissertation, Technische Universität Graz, 1992.
- [19] A. SONNBERGER: *Bau eines neuen Pyrometers zur Messung thermophysikalischer Daten von Aluminium*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2004.
- [20] J. RUPRECHTER: *Entwicklung und Kalibration eines Submikrosekunden-Pyrometers*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2000.
- [21] S. KRISHNAN und P. C. NORDINE: *Polarization Analysis and Applications to Device Technology: International Symposium on Polarization Analysis and Applications to Device Technology: 1*, Band 2873, 152–156. SPIE-International Society for Optical Engineering, Proceedings, 1996.
- [22] R. M. A. AZZAM: *Division-of-amplitude photopolarimeter (DOAP) for the simultaneous measurement of all four Stokes parameters of light*. Optica Acta, 29(5):685–689, 1982.
- [23] S. KRISHNAN: *Calibration, properties, and applications of the division-of-amplitude photopolarimeter at 632.8 nm and 1523 nm*. Journal of the Optical Society of America A, 9(9):1615–1622, 1992.
- [24] E. COLLET: *Polarized Light*. Marcel Dekker, Inc., 1993.
- [25] R. M. A. AZZAM und A. G. LOPEZ: *Accurate calibration of the four-detector photopolarimeter with imperfect polarizing optical elements*. Journal of the Optical Society of America A, 6(10):1513–1521, 1989.

- [26] S. KRISHNAN und P. C. NORDINE: *Mueller-matrix ellipsometry using the division-of-amplitude photopolarimeter: a study of depolarization effects*. Applied Optics, 33(19):4184–4192, 1994.
- [27] M. BORN und E. WOLF: *Principles of optics, Chapter I: Basic properties of the electromagnetic field*. Cambridge University Press, 7. (erweiterte) Auflage, 1999.
- [28] J. C. DEVOS: *A New Determination of the Emissivity of Tungsten Ribbon*. Physica, XX:690–714, 1954.
- [29] K. C. MILLS, B. J. MONAGHAN und B. J. KEENE: *Thermal Conductivity of Molten Metals: Part 1 - Pure Metals*. NPL Report CMMT (A) 53, 1997.
- [30] P. G. KLEMENS und R. K. WILLIAMS: *Thermal conductivity of metals and alloys*. International metals review, 31(5), 1986.
- [31] C. WEISSMANTEL und C. HAMANN: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Springer Verlag, 1979.
- [32] R. P. TYE und R. W. HAYDEN: *The thermal conductivity and electric resistivity of copper and copper alloys in the molten state*. High Temperatures - High Pressures, 11:597–605, 1979.
- [33] GOODFELLOW CAMBRIDGE LIMITED: *Online Produktinformation, Periodensystem*. <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfPeriodic.csp>, 2004.
- [34] A. CEZAIIRLIYAN, M. S. MORSE und C. W. BECKETT: *Measurement of melting point and electrical resistivity (above 2.840 K) of molybdenum by a pulse heating method*. Revue Internationale des Hautes Températures et des Refractaires, 7(4), 1970.
- [35] A. CEZAIIRLIYAN und A. P. MILLER: *Melting point, normal spectral emittance (at the melting point), and electrical resistivity (above 1900 K) of titanium by a pulse heating method*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 82(2), 1977.
- [36] A. CEZAIIRLIYAN und F. RIGHINI: *Measurement of melting point, radiance temperature (at melting point), and electrical resistivity (above 2.100 K) of zirconium by a pulse heating method*. Revue Internationale des Hautes Températures et des Refractaires, 12(3), 1975.
- [37] C. CAGRAN, C. BRUNNER, A. SEIFTER und G. POTTLAGHER: *Liquid-Phase Behaviour of Normal Spectral Emissivity at 684.5 nm of some Selected Metals*. High Temperatures - High Pressures, 34:669–679, 2002.
- [38] H. WATANABE, M. SUSU, H. FUKUYAMA und K. NAGATA: *Phase Dependence (Liquid/Solid) of Normal Spectral Emissivities of Noble Metals at Melting Point*. International Journal of Thermophysics, 24(1), 2003.

- [39] H. WATANABE, M. SUSU, H. FUKUYAMA und K. NAGATA: *Near-Infrared Spectral Emissivity of Cu, Ag, and Au in the Liquid and Solid States at Their Melting Points*. International Journal of Thermophysics, 24(4), 2003.
- [40] E. KASCHNITZ, J. L. MCCLURE und A. CEZAIIRLIYAN: *Radiance Temperatures (in the Wavelength Range 530 to 1500 nm) of Iron and Cobalt at Their Melting Points by a Pulse-Heating Technique*. International Journal of Thermophysics, 24(4), 2003.
- [41] H. WATANABE, M. SUSU und K. NAGATA: *Discontinuity in Normal Spectral Emissivity of Solid and Liquid Copper at the Melting Point*. Metallurgical and Materials Transactions A, 28A:2507–2513, 1997.
- [42] C. M. STUBBS: *A Spectro-photometric Comparison of the Emissivity of Solid and Liquid Copper and of Liquid Silver at High Temperatures with that of a Full Radiator*. Proceedings of the Royal Society London A, 88:195–205, 1913.
- [43] A. P. MILLER und A. CEZAIIRLIYAN: *Temperature- Its Measurements and Control in Science and Industry*, Band 6. (769–774). AIP, 1992.
- [44] T. MATSUMOTO, A. CEZAIIRLIYAN und D. BASAK: *Hemispherical Total Emissivity of Niobium, Molybdenum, and Tungsten at High Temperatures Using a Combined Transient and Brief Steady-State Technique*. International Journal of Thermophysics, 20(3):943–952, 1999.
- [45] F. RIGHINI und A. ROSSO: *Measurement of thermophysical properties by a pulse-heating method: platinum from 1000 K to the melting point*. High Temperatures - High Pressures, 12:335–349, 1980.
- [46] J. L. MCCLURE, A. CEZAIIRLIYAN und E. KASCHNITZ: *Radiance Temperatures (in the Wavelength Range 527 to 1500 nm) of Palladium and Platinum at Their Melting Points by a Pulse-Heating Technique*. International Journal of Thermophysics, 20:1149–1161, 1999.
- [47] S. KRISHNAN, G. P. HANSEN, R. H. HAUGE und J. L. MARGRAVE: *Spectral Emissivities and Optical Properties of Electromagnetically Levitated Liquid Metals as Functions of Temperature and Wavelength*. High Temperature Science, 29:17–52, 1990.
- [48] J. L. MCCLURE, K. BOBORIDIS und A. CEZAIIRLIYAN: *Radiance Temperatures (in the Wavelength Range 521 to 1500 nm) of Rhenium and Iridium at their Melting Points by a Pulse-Heating Technique*. International Journal of Thermophysics, 20(4), 1999.
- [49] A. CEZAIIRLIYAN, J. L. MCCLURE und A. P. MILLER: *Radiance Temperatures (in the Wavelength Range 523 to 907 nm) of Group IVB Transition Metals Titanium, Zirconium, and Hafnium at their Melting Points by a Pulse-Heating Technique*. International Journal of Thermophysics, 15(5), 1994.

- [50] J. L. MCCLURE und A. CEZAIIRLIYAN: *Radiance Temperatures (in the Wavelength Range 525 to 906 nm) of Vanadium at its Melting Point by a Pulse-Heating Technique*. International Journal of Thermophysics, 18(1), 1997.
- [51] S. KRISHNAN und P. C. NORDINE: *Spectral emissivities in the visible and infrared of liquid Zr, Ni, and nickel-based binary alloys*. Journal of Applied Physics, 80(3), 1996.
- [52] A. CEZAIIRLIYAN und J. L. MCCLURE: *Measurement of Melting Point and Radiance Temperature (at Melting Point and at 653 nm) of Hafnium-3(wt. %) Zirconium by a Pulse Heating Method*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 80A(4), 1976.
- [53] K. BOBORIDIS und A. W. OBST: *A High-Speed Four-Channel Infrared Pyrometer*. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, 7(2):759–763, 2003.
- [54] A. CEZAIIRLIYAN: *Measurement of Melting Point and Electrical Resistivity (above 3600 K) of Tungsten by a Pulse Heating Method*. High Temperature Science, 4(3), 1972.
- [55] A. CEZAIIRLIYAN: *Measurement of Melting Point, Normal Spectral Emittance (at Melting Point) and Electrical Resistivity (above 2650 K) of Niobium by a Pulse Heating Method*. High Temperatures - High Pressures, 4(4), 1972.
- [56] NIST: *Strahlungstemperaturen (am Schmelzpunkt) von Wolfram und Tantal*. Private communication.
- [57] G. POTTLAGHER und A. SEIFTER: *Microsecond laser polarimetry for emissivity measurements on liquid metals at high temperatures - application to tantalum*. International Journal of Thermophysics, 23(5), 2002.
- [58] A. CEZAIIRLIYAN und A. P. MILLER: *Radiance temperatures (in the wavelength range 522-906 nm) of niobium at its melting point by a pulse-heating technique*. International Journal of Thermophysics, 13(1), 1992.
- [59] E. KASCHNITZ und A. CEZAIIRLIYAN: *Radiance temperatures at 1500 nm of niobium and molybdenum at their melting points by a pulse-heating technique*. International Journal of Thermophysics, 17(5), 1996.
- [60] L. N. LATYEV, V. Y. CHEKHOVSKOI und E. N. SHESTAKOV: *Temperature dependence of the X-point*. Physica Status Solidi, 38(2):149–151, 1970.
- [61] C. RONCHI, J. P. HIERNAUT und G. J. HYLAND: *Emissivity X Points in Solid and Liquid Refractory Transition Metals*. Metrologia, 29:261–271, 1992.
- [62] W. BAUER, H. OERTEL und M. RINK: *Spectral Emissivities of Metal Surfaces*. TEMPMEKO 2001 - Proceedings, 1:301–306, 2002.

- [63] J.-P. HIERNAUT, R. BEUKER, M. HOCH, T. MATSUI und R. W. OHSE: *Determination of the melting point and of the spectral and total emissivity of tungsten, tantalum, and molybdenum in the liquid states with a six-wavelength pyrometer*. High Temperatures - High Pressures, 18:627–633, 1986.
- [64] Y. S. TOULOUKIAN und D. P. DEWITT: *Thermal Radiation Properties: Metallic Elements and Alloys*, Band 7. Plenum Press, 1970.
- [65] EUROPEAN CO-OPERATION FOR ACCREDITATION: *EA-4/02, Expression of the uncertainty of measurement in calibration*. <http://www.european-accreditation.org/pdf/EA-4-02ny.pdf>, 1999.
- [66] M. VON ARDENNE, G. MUSIOL und S. REBALL: *Effekte der Physik und ihre Anwendung*. Verlag Harri Deutsch, 2. Auflage, 1997.
- [67] G. LOHÖFER: *Skin-Effekt bei Pulsheizexperimenten*. Private communication, 2004.
- [68] G. LOHÖFER: *Nonuniform Electric Fields in Pulse Heated Wires*. International Journal of Thermophysics, 14(3):471–483, 1993.
- [69] A. PINTER: *Einfluss von mittlerer effektiver Wellenlänge und Size-of-Source Effekt auf die Messgenauigkeit eines Pyrometers*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2004.
- [70] G. NEUER und O. STRUSS: *International Guideline to Specify Radiation Thermometers*. Zur Zeit noch nicht veröffentlicht, 2002.
- [71] G. MACHIN und R. SERGIENKO: *A Comparative Study of Size of Source (SSE) Determination Techniques*. TEMPMEKO 2001 - Proceedings, 1:155–160, 2002.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Definition der Nomenklatur bei der Strahlungsübertragung.	7
2.2	PLANCKsches Strahlungsgesetz.	11
2.3	Logarithmische Darstellung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes. . . .	13
2.4	Definition der mittleren effektiven Wellenlänge.	20
2.5	Emissionsgrade von Ag, Au und Al gemessen und nach HAGEN-RUBENS berechnet.	23
2.6	Die Polarisationsellipse mit den einzelnen Parametern.	25
3.1	Blockschaltbild des experimentellen Aufbaus in Graz.	32
3.2	Photo des gesamten Versuchsaufbaus.	33
3.3	Probenkammer mit Halter.	37
3.4	Schnitt durch ein Pyrometer.	40
3.5	Blendenhalter mit Spaltblende.	41
3.6	PSG und PSD mit Probenkammer.	46
3.7	PSG und PSD (schematisch).	47
3.8	Aufbau zur Pyrometerkalibration (schematisch).	49
3.9	Photo des Kalibrationsaufbaus.	51
4.1	Zusammenhang zwischen gemessenen und berechneten Größen.	54
4.2	Messsignale eines Pulsheizexperiments.	55
4.3	Messsignale eines DOAP-Experiments.	59
4.4	Reflexion und Brechung an einer ebenen Grenzfläche.	60
4.5	Messsignal bei einer Pyrometerkalibration.	65
5.1	Normaler spektraler Emissionsgrad von Gold bei 684.5 nm.	70
5.2	Normaler spektraler Emissionsgrad von Kobalt bei 684.5 nm.	72
5.3	Die Temperaturen T_r , T_{melt} und T von Kobalt.	73
5.4	Relativer und absoluter Unterschied zwischen T und T_{melt} von Kobalt.	74
5.5	Normaler spektraler Emissionsgrad von Kupfer bei 684.5 nm.	75
5.6	Normaler spektraler Emissionsgrad von Molybdän bei 684.5 nm.	76
5.7	Normaler spektraler Emissionsgrad von Platin bei 684.5 nm.	77
5.8	Emissionsgrad von Platin (behandelt und unbehandelt).	78
5.9	Normaler spektraler Emissionsgrad von Rhenium bei 684.5 nm.	80
5.10	Normaler spektraler Emissionsgrad von Silber bei 684.5 nm.	81
5.11	Normaler spektraler Emissionsgrad von Titan bei 684.5 nm.	83
5.12	Normaler spektraler Emissionsgrad von Vanadium bei 684.5 nm.	85

5.13	Normaler spektraler Emissionsgrad von Zirkon bei 684.5 nm.	87
5.14	Emissionsgrad und elektrischer Widerstand von Gold und Kobalt. . . .	90
5.15	Emissionsgrad und elektrischer Widerstand von Molybdän und Platin. .	91
5.16	Emissionsgrad und elektrischer Widerstand von Rhenium und Titan. . .	92
5.17	Emissionsgrad und elektrischer Widerstand von Vanadium und Zirkon. .	93
5.18	MWLP-Verfahren (schematisch).	97
5.19	Zusammenhang zwischen gemessenen und berechneten Größen bei der MWLP.	100
5.20	Fits zur Berechnung der Pyrometerkonstante.	103
5.21	Signal bei der Kalibration für das 902 nm Pyrometer.	104
5.22	Messsignale aller drei Pyrometer.	107
5.23	Wahre Temperatur T von Wolfram.	108
5.24	Emissionsgrad von Wolfram bei 902 nm und 1570 nm.	109
5.25	Emissionsgrad von Rhenium bei 902 nm und 1570 nm.	111
5.26	Emissionsgrad von Tantal bei 902 nm und 1570 nm.	113
5.27	Emissionsgrad von Molybdän bei 902 nm und 1570 nm.	115
5.28	Emissionsgrad von Niob bei 902 nm und 1570 nm.	117
5.29	DEVOS-Kurven für Wolfram.	119
5.30	X-Punkt Messungen für Molybdän.	122
6.1	λ_{eff} und λ_{T_0-T} für das 650 nm Pyrometer.	131
6.2	Temperaturdifferenz infolge des Skin-Effekts.	133
6.3	SSE-Bestimmung für das 1570 nm Pyrometer.	135

Tabellenverzeichnis

3.1	Filterdaten zu den vier Pyrometern.	38
3.2	Kenndaten der Photodioden der Pyrometer.	39
5.1	Materialinformationen der 10 Reinmetalle.	67
5.2	Temperaturen der Schmelzpunkte und verwendete Pyrometer.	69
5.3	Gesammelte Ergebnisse der Emissionsgrade bei 684.5 nm.	95
5.4	Emissionsgrade von Ag, Au und Cu am Schmelzübergang bei 1570 nm.	95
5.5	Fitparameter für das 902 nm Pyrometer.	105
5.6	Fitparameter für das 1570 nm Pyrometer.	105
5.7	Materialinformationen zu den MWLP-Messungen.	106
5.8	MWLP-Auswerteparameter für Wolfram.	108
5.9	MWLP-Auswerteparameter für Rhenium.	110
5.10	MWLP-Auswerteparameter für Tantal.	112
5.11	MWLP-Auswerteparameter für Molybdän.	114
5.12	MWLP-Auswerteparameter für Niob.	116
5.13	Gesammelte Ergebnisse der MWLP.	118
5.14	Umkehrpunktabschätzung aus der MWLP.	118
5.15	Ergebnisse zu den X-Punkten.	128
6.1	Ergebnisse der λ_{T_0-T} -Berechnungen.	132
6.2	Ergebnisse der Skin-Effekt-Berechnungen für ausgesuchte Metalle.	134

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz unter der Leitung meines *Doktorvaters* Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher durchgeführt. Ihm verdanke ich nicht nur die apparative Möglichkeit, diese Arbeit überhaupt durchführen zu können, sondern auch den wissenschaftlichen Hintergrund und die Idee dazu. Für seinen permanenten Einsatz und die vielen Gespräche sei ihm an dieser Stelle ein extra Dank ausgesprochen. Ihm sei an dieser Stelle auch besonders für all die Stunden der kritischen Durchsicht verschiedener Publikationen und speziell dieser Arbeit, sowie für alle Aktivitäten, die darüber hinaus gegangen sind, herzlich gedankt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts herzlich bedanken, an dem ich mich immer sehr wohl fühlte. Allen voran möchte ich dem Institutsvorstand, Herrn Univ. Prof. Dr. Wolfgang Ernst, für die Bereitstellung der Infrastruktur danken. Der Elektronikgruppe des Instituts, allen voran Herrn Dipl.-Ing. Christian Neureiter, sei an dieser Stelle nochmals für den prompten Bau der Pyrometerschaltungen gedankt. Ein weiterer Dank ergeht an die mechanische Institutswerkstätte, die sowohl das Gehäuse für das neue Pyrometer als auch laufend Kleinteile für mich hergestellt haben. Weiters gilt mein Dank den Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Theo Neger und Ao. Univ.-Prof. Dr. Laurentius Windholz, die mir bei diversen Fragen (nicht nur physikalischer Natur) stets weitergeholfen haben.

Ebenfalls gilt mein besonderer Dank den beiden Sekretärinnen des Instituts, Frau Bettina Bedenik und Frau Sandra Brunner, ohne deren Hilfe viele Dinge nicht so reibungslos funktioniert hätten.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Kollegen, mit denen ich in den letzten Jahren im Labor zusammenarbeiten durfte und von denen ich viel lernen konnte. Allen voran sei Dipl.-Ing. Boris Wilthan genannt, der mir über die Jahre nicht nur ein Kollege sondern auch ein sehr guter Freund ist. Für viele fruchtbare Diskussionen und Kopien wichtiger Publikationen sei Dr. Konstantinos Boboridis gedankt. Mein Dank gilt auch Dr. Peter Reiter für die \LaTeX -Vorlage sowie für einige Verbesserungsvorschläge am Pyrometer. Weiters bedanke ich mich bei Dr. Achim Seifert, Dipl.-Ing. Christian Brunner, Adrian Pinter sowie Andreas Sonnberger für das gute Arbeitsklima.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Dr. Andreas Hohenau, mit dem ich das Vergnügen hatte gemeinsam in Weiz zu arbeiten, für viele interessante Diskussionen bedanken.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Herrn Dr. Wolfram Knabl von der Fa. Plansee für die Bereitstellung der Proben für die X-Punkt-Messungen sowie Herrn Prof. Dr. Bauer und dem Team am IAM in Duisburg für die gemeinsame Durchführung der Messungen.

Ein weiterer Dank ergeht an meine beiden Familien (Cagran und K uchli), meine Freunde und alle, die mir über die Jahre weitergeholfen haben, wenn es notwendig war.

Als Abschluss möchte ich mich besonders bei meiner Freundin Angelika bedanken, die fast unermüdlich versuchte, alle Rechtschreibfehler dieser Arbeit ans Tageslicht zu bringen. Außerdem war und ist sie immer für mich da, auch wenn ich ihr mit meinen Launen während der Durchführung dieser Arbeit ziemlich zugesetzt habe.

Claus Cagran

Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF), Projekt P15055 unterstützt.