

Messung von Reflexions- und Emissionseigenschaften fluoreszierender Materialien mit der Zwei-Monochromatoren Methode

Alexander Günther, Klaus-Peter Gründer

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

1. Einleitung

Der Einsatz von fluoreszierenden Materialien verbessert die Sichtbarkeit für Signalisations- und Warnzwecke. Zur Bestimmung der spektralen und farbmtrischen Reflexionseigenschaften solcher Materialien sind zwei Verfahren anwendbar.

Bei der Ein-Monochromatoren-Methode wird die Probe mit polychromatischer Strahlung angeregt. Hierbei wird oft die Normlichtart D65 verwendet. Das von der Probe reflektierte Spektrum kann zur Berechnung der Farbmaßzahlen genutzt werden. Deren Genauigkeit hängt von der Güte der Anpassung der spektralen Bestrahlungsstärkeverteilung der anregenden Strahlung an die Normlichtart ab. Der mit dieser Methode bestimmte Gesamtstrahldichtefaktor ist nicht auf andere Lichtarten als jener Lichtart, mit der er bestimmt wurde, übertragbar, da die Fluoreszenzanregung der Probe eine spektrale Energieverschiebung innerhalb des Spektrums bewirkt [1].

Bei der Anwendung der Zwei-Monochromatoren-Methode (2MM) wird die Probe mit monochromatischer Strahlung angeregt. Für jede Wellenlänge mit, der die Probe angeregt wird, wird nun das emittierte Spektrum der Probe gemessen. Diese für jede Anregungswellenlänge aufgenommen Emissionsspektren werden, in Strahldichtefaktoren umgerechnet, in der Donaldson-Matrix [2] zusammengefasst. Diese Matrix stellt eine beleuchtungsunabhängige Materialeigenschaft des Probenmaterials dar. Aus der Donaldson-Matrix lassen sich Reflexions-, Fluoreszenz- und Anregungsspektren berechnen. Weiterhin können mit dieser Matrix für jede beliebige Lichtart reflektierte Spektren und deren Farbmaßzahlen exakt berechnet werden. Ein neuer Bispektralmessplatz zur Bestimmung der Reflexionseigenschaften nach der Zwei-Monochromatoren-Methode wird im Folgenden vorgestellt.

2. Bisheriger Messaufbau

Der bisherige Messaufbau zur Bestimmung der spektralen Gesamtstrahldichtefaktoren [1] ist in Abbildung 1 dargestellt. Er verwendet die $45^\circ/0^\circ$ Messgeometrie [3]. Die monochromatische Beleuchtung wird in einem Spektralbereich von 300 nm bis 800 nm mit einer Xenon-Lampe und einem Doppelgittermonochromator erzeugt. Die auf der Probe generierte relative Bestrahlungsstärke wird über einen Strahlteiler im Anregungsstrahlengang mit einem Empfänger gemessen. Der Emissionsstrahlengang besteht aus einem baugleichen Doppelgittermonochromator und einem peltiergekühlten Röhrenempfänger (PMT), der das emittierte Spektrum ebenfalls in einem Spektralbereich von 300 nm bis 800 nm aufnimmt. Zur absoluten Kalibrierung der spektralen Messwerte wird eine kalibrierte Lampe verwendet. Diese Lampe beleuchtet einen kalibrierten

Weißstandard (BaSO_4) mit bekannten Strahldichtefaktoren. Die somit bekannten Emissionen dieses Referenzstandards werden zur Kalibrierung des Detektionsstrahlengangs verwendet.

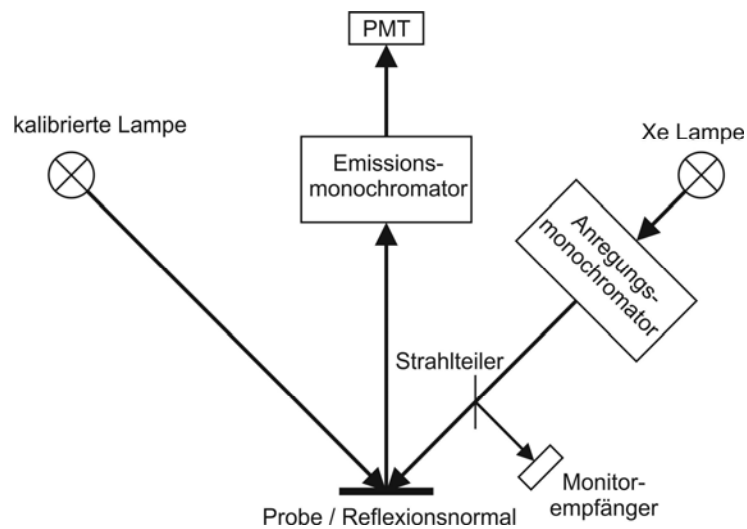


Abb. 1: Bisheriger Messaufbau nach [1]

3. Neuer Messaufbau

Das neue Messkonzept ist in Abbildung 2 dargestellt.

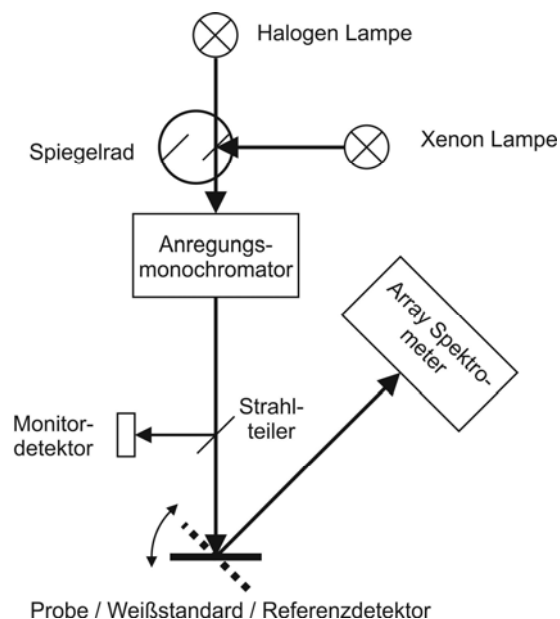


Abb. 2: Neues Messkonzept

Zur Beleuchtung der Proben wird eine Xenon- und Halogenlichtquelle mit Doppelgittermonochromator verwendet. Diese Beleuchtung kann einen Spektralbereich von 250 nm bis 1100 nm abdecken. Zur Bestimmung der auf der Probe vorhandenen spektralen Bestrahlungsstärke wird ein Strahlteiler mit Monitordetektor, welcher gegen einen Referenzdetektor am Ort der Probe kalibriert wurde, eingesetzt [4]. Der

Probenwechsler ist um 45° schwenkbar, um sowohl die Messgeometrie 45°/0° als auch 0°/45° zu ermöglichen. Im Detektionsstrahlengang wird ein Spektralbereich von 250 nm bis 985 nm erfasst. Hierzu findet ein CCD-Array-Spektrometer Anwendung. Gegenüber einer klassischen Anordnung mit einem Einzelpfänger hinter einem scannenden Monochromator wird die Messzeit erheblich verringert. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für statistische Auswertungen sowie eine Reduzierung der Messunsicherheit.

3.1. Monochromatische Lichtquelle

Die monochromatische Lichtquelle ist in Abbildung 3 dargestellt. Als Lichtquelle dient eine 150 W XBO Xenon Kurzbogenlampe mit Suprasilkolben, um einen möglichst hohen UV-Strahlungsanteil auszukoppeln, sowie eine 1000 W FEL Quarz Halogenglühlampe. Beide Lichtquellen werden über eine Kondensor- und Fokussieroptik auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Zum Umschalten zwischen den beiden Lampen dient das Spiegelrad. Es ist mit zwei verschiedenen Spiegeln bestückt. Im niedrigen Wellenlängenbereich ($\lambda < 400\text{nm}$) wird ein mit Aluminium beschichteter Spiegel in den Strahlengang eingeschwenkt, um nur die Strahlung der Xenonlampe in den Eintrittsspalt abzubilden. Im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 730 nm wird ein dichroitischer Spiegel in den Strahlengang geschwenkt. Er reflektiert bis 685 nm und ermöglicht Transmission oberhalb dieser Wellenlänge. Der dichroitische Spiegel gestattet somit das „sanfte“ Umschalten zwischen beiden Lampen. Oberhalb von 730 nm ist keiner der beiden Spiegel im Strahlengang, sodass der Eintrittsspalt nur mit der Halogenglühlampe beleuchtet wird.

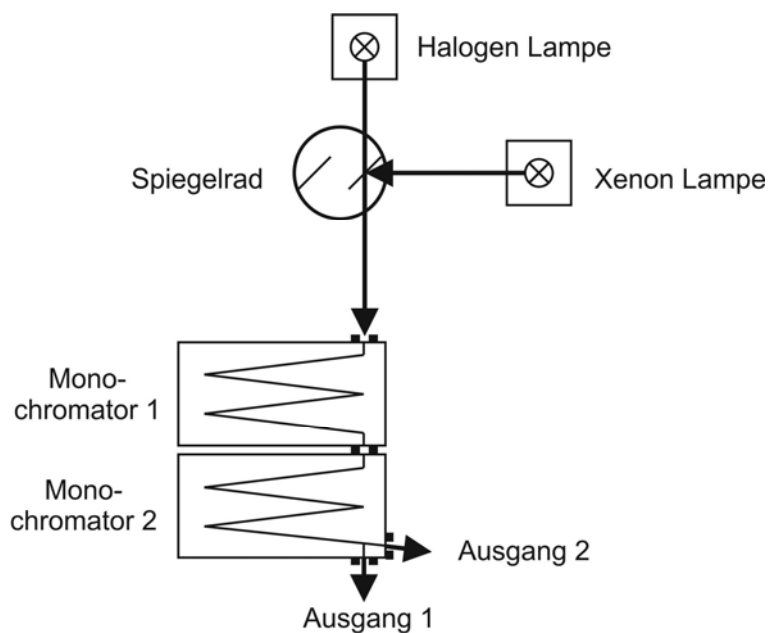


Abb. 3: Monochromatische Lichtquelle

Der verwendete Doppelmonochromator ist aus zwei Monochromatoren des Typs Bentham TM300 aufgebaut. Dieser Monochromator verwendet die Czerny-Turner-Anordnung der optischen Elemente. Im ersten Monochromator hinter dem Eintrittsspalt befindet sich das Filtrerrad zur Unterdrückung der höheren Beugungsordnungen. Im zweiten befindet sich vor dem Austrittsspalt ein Klappspiegel zur Nutzung eines zweiten Ausganges. Ausgang 1 wird zur Messung der Strahldichtefaktoren benutzt. Die Monochromatoren sind mit je zwei Gittern bestückt. Es handelt sich um ein 1200 L/mm und ein 600 L/mm Gitter, die mit den

Blazewellenlängen von 250 nm bzw. 600 nm ausgestattet sind. Diese Gitter können in einem Spektralbereich von 250 nm bis 1100 nm bzw. 800 nm bis 2500 nm eingesetzt werden. Die Richtighaltung der Wellenlängenskala erfolgt mit Quecksilber-, Cadmium- und Heliumspektrallampen. Die Wellenlängenunsicherheit beträgt 0,3 nm, die Reproduzierbarkeit 0,1 nm. Die mit diesem System auf der Probe erreichte relative spektrale Bestrahlungsstärke ist in Abbildung 4 dargestellt.

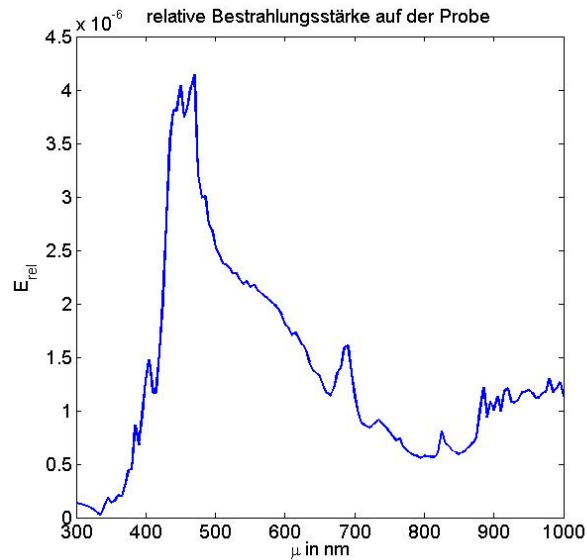


Abb. 4: Bestrahlungsstärke auf der Probe

3.2. Gerichteter Ansatz zur Messung von Strahldichtefaktoren

Der Ansatz zur Messung der Strahldichtefaktoren für gerichtete Beobachtungsgeometrien ist in Abbildung 5 detailliert dargestellt.

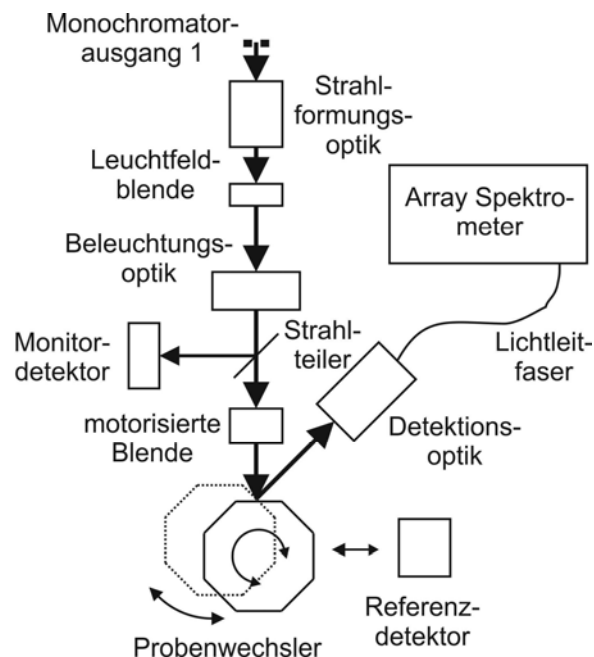


Abb. 5: Gerichteter Messansatz

Nach dem Monochromatorausgang wird zunächst mit der Strahlformungsoptik eine möglichst homogene Bestrahlungsstärkeverteilung in der Ebene der Leuchtfeldblende erzeugt. Mit der anschließenden Beleuchtungsoptik wird diese Bestrahlungsstärkeverteilung auf die Probe abgebildet. Ein Teil wird über einen Strahlteiler, der aus einer Quarzplanplatte besteht, auf den Monitordetektor abgebildet. Als Monitordetektor dient ein Siliziumempfänger, welcher in einem Spektralbereich von 250 nm bis 1100 nm empfindlich ist. Eine zusätzliche motorisierte Blende ermöglicht das Verdunkeln der Probenbeleuchtung. Der um 45° schwenkbare Probenwechsler kann einen Weißstandard und 6 weitere Proben aufnehmen, die durch Rotation in das Messfeld verfahren werden können. Zur Kalibrierung des Systems muss der Probenwechsler gegen den kalibrierten Referenzempfänger ausgetauscht werden. In diesem Zustand erfolgt die Kalibrierung des Monitordetektors gegen diesen Referenzempfänger. Das Signal des Monitordetektors dient nach dieser Kalibrierung zur Messung der Bestrahlungsstärke auf der Probe. Mit den bekannten Strahldichtefaktoren des Weißstandards kann dann die spektrale Empfindlichkeit des Detektionssystems bestimmt werden, welche zur Messung von fluoreszierenden Materialien notwendig ist. Die Detektionsoptik besteht aus einer abbildenden Optik mit Messfeldblende sowie einem Mikroskopobjektiv zur Einkopplung in die Lichtleitfaser des Array Spektrometers. Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein MCS CCD System von Carl Zeiss [5]. Dieses Spektrometer ermöglicht die Aufnahme eines Spektrums im Bereich von 200 nm bis 975 nm. Es besitzt einen spektralen Pixelabstand von ca. 0,8 nm.

4. Erste Messergebnisse

Nachfolgend werden zunächst die erhaltenen Messergebnisse mit einer Referenzlampenrückführung, wie sie am bisherigen Messplatz (Abschnitt 2) üblich war, verglichen. Anschließend erfolgt ein Messvergleich mit einem polychromatisch anregenden Messgerät. Die Ergebnisse werden beispielhaft für eine Auswahl unterschiedlicher Proben dargestellt.

4.1. Vergleich mit einer Referenzlampenrückführung

Zum Vergleich der neu angewendeten Referenzempfängerrückführung wurde eine Rückführung mit einer zusätzlichen Halogenbeleuchtung des Weißstandards unter 45° aufgebaut. Die Messungen erfolgten unter 45° Beleuchtung und 0° Beobachtung. Die beiden folgenden Abbildungen enthalten beispielhaft die erhaltenen Strahldichtefaktoren für vier fluoreszierende Proben.

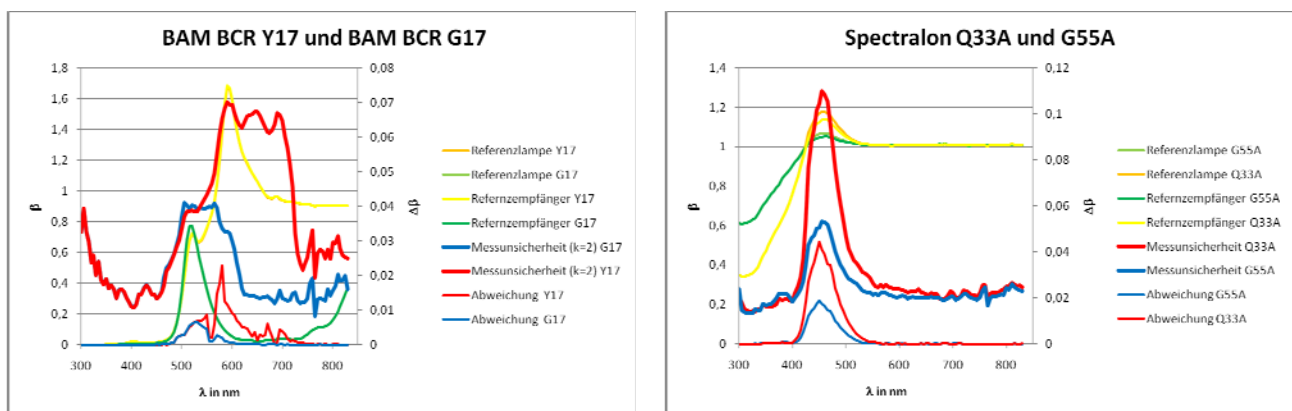


Abb. 6: Vergleich der Rückführungen

Bei den dargestellten Proben handelt es sich um einen gelb und einen grün fluoreszierenden Folienstandard (BAM BCR Y17 und BAM BCR G17) sowie um zwei matte weiß fluoreszierende Standards (G55A und Q33A). Die zwischen beiden Rückföhrmethoden entstandenen Abweichungen der spektralen Gesamtstrahl-dichtefaktoren, die als absoluter Betrag der Differenz zwischen den Gesamtstrahl-dichtefaktoren bestimmt wurde, liegen innerhalb der für die Messung mit Referenzdetektor erwarteten Messunsicherheiten.

4.2. Vergleich mit polychromatischer Anregung

Der Vergleich von fluoreszierenden Standards mit einer polychromatischen Anregung erfolgt mit Anregung durch eine physikalisch nachgestellte D65-Strahlungsquelle. Das anregende Spektrum ist in der folgenden Abbildung gezeigt. Die Auswertung der bispektralen Messergebnisse erfolgt nun statt mit der Normlichtart D65 mit diesem physikalisch am Messgerät vorhandenem D65-Spektrum.

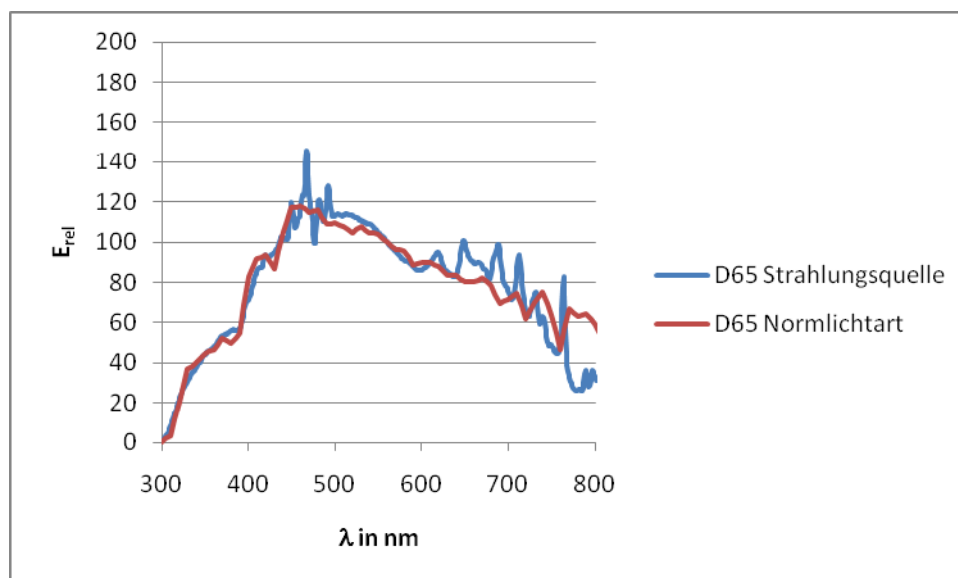


Abb. 7: Anregungsspektrum

In den folgenden Abbildungen sind die Messergebnisse des polychromatischen sowie des bispektralen Verfahrens mit der Zwei-Monochromatoren-Methode für die beiden Proben BAM BCR G17 und BAM BCR Y17 gegenübergestellt.

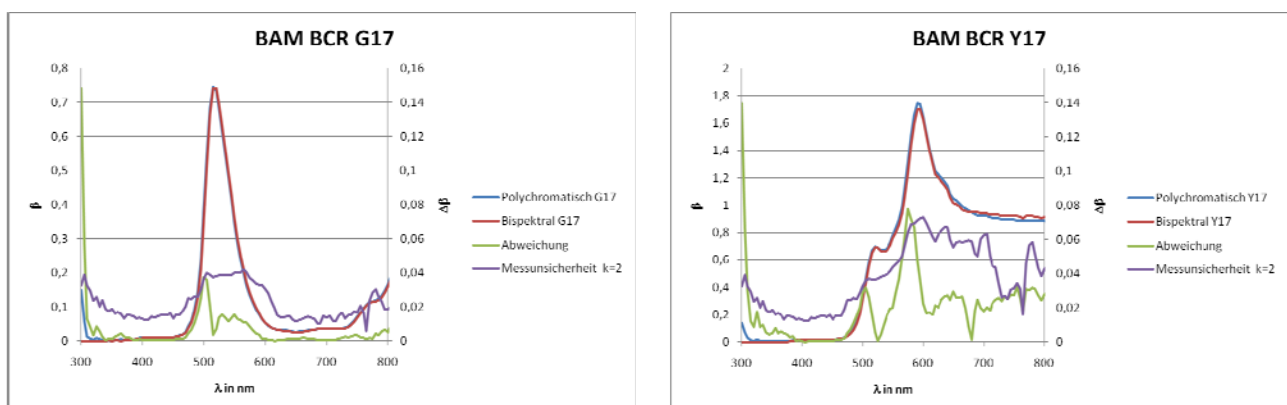


Abb. 8: Vergleich der 2MM mit polychromatischer Methode

Die auftretenden Abweichungen liegen innerhalb der für den Bispektralmessplatz erwarteten Messunsicherheit. An den steilen Flanken der Probe BAM BCR Y17 wird die Messunsicherheit leicht überschritten. Dies wird vor allem durch die Wellenlängenunsicherheiten der beiden Messgeräte verursacht. Aufgrund der geringen Bestrahlungsstärke im Wellenlängenbereich unterhalb von 320 nm wird auch hier die Messunsicherheit überschritten, da das polychromatische Messgerät in diesem Spektralbereich zu unempfindlich ist.

5. Ausblick

Weitere Vergleichsmessungen werden zurzeit mit nichtfluoreszierenden Proben durchgeführt. Ziel ist hierbei die vertiefte Überprüfung der Fotometerskala sowie der Wellenlängengenauigkeit. Vergleichsmessungen mit einem anderen Zwei-Monochromatorenmessplatz sind geplant. Nach Abschluss weitergehender Untersuchungen wird die Akkreditierung des Messplatzes nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 angestrebt.

6. Quellen

- [1] Dietrich Gundlach, Heinz Terstiege: *Problems in Measurement of Fluorescent Materials* In: Color Research and Application 19, 1994
- [2] R. Donaldson: *Spectrophotometry of Fluorescent pigments* In: British Journal of Applied Physics 5, 1954
- [3] CIE 38-1977: Radiometric and Photometric Characteristics of Materials and their Measurement, Photocopy Edition, 1990
- [4] CIE 182 Calibration Methods and Photoluminescent Standards for Radiance Factor Measurements. CIE 2007.
- [5] Carl Zeiss (Hrsg.): Spektralsensorik von Carl Zeiss MCS CCD Multi Channel Spektrometer Produktinformation. Carl Zeiss Promenade 1 07743 Jena: Carl Zeiss