

**Thermographische Phosphorschichten auf Basis von dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  
dotiertem Yttrium stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ :  
Hergestellt mit CVD- und Sol-Gel-Verfahren**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der  
Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Christopher Eckert  
aus  
Gelsenkirchen

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Burak Atakan  
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Dreizler  
Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.2010



*Meinen Großeltern Irene<sup>†</sup> und Clemens<sup>†</sup>, Gisela und Wolfgang,  
meinen Eltern Irmtrud und Hans-Joachim<sup>†</sup>  
und meinem Bruder David*



# Zusammenfassung

Thermographische Phosphore werden seit einiger Zeit für die Nutzung als ein neues Temperaturmessverfahren untersucht. Diese Messmethode kann dort angewendet werden, wo konventionelle Messmethoden versagen. Der große Vorteil zu nicht-invasiven Messmethoden, die die Schwarzkörperstrahlung eines Objekts messen, ist die Unabhängigkeit von der Emissivität. Die thermographischen Phosphorschichten wurden in dieser Arbeit mittels CVD-Verfahren und Sol-Gel-Technik aufgebracht. Da der Großteil der zu messenden Objekte sowieso schon beschichtet ist, sei es mit einer Deckschicht zum Korrosionsschutz oder z.B. einer Wärmedämmschicht, werden diese Schichten bei der Herstellung mit den Aktivatorionen, die für die Phosphoreszenz verantwortlich sind, dotiert. Wird nun die Schicht mit einer Lichtquelle zum Phosphoreszieren angeregt, kann entweder eine temperaturabhängige Verschiebung der Emissionswellenlänge oder eine temperaturabhängige Änderung der Phosphoreszenzintensität oder -lebensdauer gemessen werden. So können Multifunktionsschichten hergestellt werden, die neben ihrer primären Aufgabe zusätzliche Temperaturmessungen ermöglichen.

In dieser Arbeit konnten mit beiden Beschichtungsverfahren dotierte Aluminiumoxid- und Yttrium stabilisierte Zirkonoxidschichten hergestellt und untersucht werden. Mit Chrom, Dysprosium, Erbium, Europium, Holmium, Terbium und Thulium konnten Aktivatorelemente gefunden werden, die bei verschiedenen Wellenlängen phosphoreszieren. Dies hat den Vorteil, dass je weiter blauverschoben der Phosphor emittiert, desto weniger wird er von der Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts und -umgebung überlagert. Hier bieten sich vor allem  $\text{Tm}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  an, da sie im blauen Spektralbereich phosphoreszieren. Aber auch  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  und  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$ , die im grünen phosphoreszieren, können verwendet werden. Für die Anwendung in leuchtenden Medien muss der Phosphor so gewählt werden, dass das Phosphoreszenzsignal möglichst nicht durch andere Strahlung überlagert und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis herabgesetzt wird. Mit  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$ , die bei ähnlichen Wellenlängen emittieren wird der orangefarbene und mit  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

der rote Spektralbereich abgedeckt, so dass die untersuchten Aktivatorelemente den sichtbaren Bereich abdecken.

Für Temperaturmessungen ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz von großer Bedeutung, da sie unabhängig von äußeren Einflussfaktoren wie der Anregungsintensität ist. Die untersuchten Phosphore decken einen großen Bereich bis 1450 K ab.  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  können im niedrigen Temperaturbereich bis 950 K eingesetzt werden,  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  dagegen bei Temperaturen ab ca. 1050 K. Allerdings ist zwischen 950 und 1050 K eine deutliche Lücke zu erkennen.

Neben den einzeldotierten Phosphorschichten konnten auch Aktivormaterialien, wie am Beispiel von Thulium und Chrom sowie Dysprosium und Chrom gezeigt, beim Herstellungsprozess kombiniert werden und so der anwendbare Temperaturbereich einer Schicht erweitert werden.

Außerdem wurden die Auswirkungen von verschiedenen Aktivatorkonzentrationen auf die Phosphoreszenzintensität und -lebensdauer untersucht, um so den optimalen Konzentrationsbereich für eine möglichst genaue Messung und/oder gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Für dotierte Yttrium stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Schichten konnte gezeigt werden, dass die Phosphoreszenzlebensdauer auch schon bei moderaten Temperaturen unterhalb von 1300 K im Rahmen des Messfehlers konstant gehalten werden kann, ohne sie auf eine Temperatur weit über 1600 K zu heizen.

Nachdem eine Vielzahl von unterschiedlichen Phosphormaterialien untersucht wurde, muss deren Anwendung in Messumgebungen, in denen andere Messmethoden versagen, demonstriert werden. Beispielhaft wurde dieses für Schichten von  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Plasmareaktor gezeigt. Als kostengünstige Alternative zu einem Laser kam dort eine LED als Anregungsquelle zum Einsatz.

# Abstract

In recent years, thermographic phosphors have been studied for the use as a new method to measure temperatures. This method can be used where more conventional techniques fail. The main advantage to other non-intrusive methods, which use the nature of blackbody radiation, is the independence of the emissivity. In this work, the thermographic phosphors were formed directly on the substrates by CVD and sol-gel techniques. Most objects whose temperature is to be measured are already coated, e.g. for corrosion protection or for heat isolation. These coatings can now be doped directly with the activator ions that are responsible for the phosphorescence. After exciting the coating with a light source, a temperature-dependent shift of the emission wavelength or a temperature-dependent change in phosphorescence-intensity or -lifetime can be measured. Hence, multifunctional coatings can be produced, which, in addition to their primary function, can be used as a temperature sensor.

In this work, alumina and yttria stabilised zirconia coatings were prepared with both CVD and sol-gel techniques. Chromium, dysprosium, erbium, europium, holmium, terbium and thulium were found to phosphoresce at different wavelengths. This offers the advantage that the phosphor can be chosen in such a way as to minimize the interference of any emission of the object to be measured or its environment with the phosphorescence. For example, a phosphorescence that is more blue-shifted will be less superimposed by the black body emission of the object and its environment. For this situation,  $\text{Tm}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  are particularly suitable, since its phosphorescence is in the blue spectral region. But also  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  as well as  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  and  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$ , which phosphoresce in the green spectral region, will also be suitable. For the application in radiating media, the phosphor has to be chosen in such a way that the phosphorescence signal is distinctly separate from any other radiation, so that the signal-to-noise ratio remains sufficiently high. Since  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$  both emit in the orange region and  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  in the red, phosphors that cover the complete visible spectral region have been investigated here.

Temperature measurements with thermographic phosphors is based on the physical phenomena that the phosphorescence changes with temperature. In this work, the change in phosphorescence lifetime was chosen since it is independent of external factors, such as the excitation intensity. Each phosphor has a characteristic temperature range within the change in phosphorescence lifetime can be related to a distinct temperature. The phosphors investigated here cover a large temperature region up to 1450 K.  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  can be used in the low-temperature region up to 950 K,  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  as well as  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  are suitable for temperatures above 1050 K. Unfortunately there is a clear gap between 950 and 1050 K.

Besides the singly doped phosphor coatings, it was also possible to combine activator ions in the production process, as was shown for thulium and chromium as well as dysprosium and chromium. In this way it was possible to extend the applicable temperature region of a coating.

It was further investigated how the concentration of the various activator ions influences the phosphorescence intensity and lifetime, in order to ascertain the optimum concentrations for exact measurements and/or good signal-to-noise ratios.

A potential problem for the application of alumina as thermographic phosphor coatings is that they need to be heated to temperatures well above 1600 K during the production process in order to stabilize the phosphorescence lifetimes. In this work, it was shown that for yttria stabilized  $\text{ZrO}_2$  coatings this temperature can be reduced to below 1300 K, still obtaining phosphorescence lifetimes that are constant within the measurement inaccuracies.

After a large number of different phosphorescent materials have been investigated, their application now has to be demonstrated in environments where other methods fail. This has been done exemplary for  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings in a plasma reactor. Instead of laser excitation the less costly alternative of an LED was applied and proven here.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Duisburg-Essen in der Zeit von August 2007 bis Juli 2010.

Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Burak Atakan hat mir das Vertrauen entgegengebracht dieses Thema bearbeiten zu können. Er hat mich in dieser Zeit gefördert und gefordert. Bei auftretenden Schwierigkeiten stand er mir stets mit Rat und Tat zur Seite.

Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Dreizler hat das Zweitgutachten übernommen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat dieses Projekt finanziell getragen.

Herr Dr. rer. nat. Ulf Bergmann unterstützte mich bei der Konstruktion von Bauteilen sowie bei Schwierigkeiten mit der Messtechnik im Laserlabor.

Frau Susanne Staudé und Herr Abdelkader Nebatti teilten nicht nur das Büro mit mir, unsere anregenden Diskussionen zusammen mit Herrn Erdal Akyildiz und ihr immer offenes Ohr waren mir eine große Hilfe.

Bei technischen Problemen und chemischen Problemstellungen konnte ich stets auf den reichen Erfahrungsschatz von Herrn Manfred Richter und Herrn Andreas Görnt zurückgreifen.

Herr Martin Leschowski, Herr Jordan Kowalski, Herr Kari Holve, Herr Cao Qing, Herr Ibrahim Beluri und Herr Pan Zhi haben mich bei den Messungen im Labor unterstützt.

Alle Mitarbeiter des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik waren mir bei meinem Promotionsvorhaben behilflich.

Meine Mutter Frau Irmtrud Eckert hat die vorliegende Arbeit redigiert.

Meine Freundin Frau Jennifer Janietz hat mir sehr viel Geduld und Nachsicht entgegengebracht.

Ihnen allen sei an dieser Stelle gedankt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Problemstellung und Ziele</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1. Temperaturmessverfahren . . . . .	4
2.1.1. Einleitung . . . . .	4
2.1.2. Invasive Messverfahren . . . . .	5
2.1.3. Semi-invasive Messverfahren . . . . .	10
2.1.4. Nichtinvasive Messverfahren . . . . .	11
2.2. Thermographische Phosphore . . . . .	14
2.2.1. Einleitung . . . . .	14
2.2.2. Physikalische Grundlagen . . . . .	15
2.2.3. Dotierstoffe . . . . .	19
2.2.4. Analyse des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals . . . . .	21
2.2.5. Wirtsmaterialien . . . . .	23
2.2.6. Anwendungen und Genauigkeit . . . . .	26
2.3. Herstellung dünner Schichten . . . . .	28
2.3.1. Einleitung . . . . .	28
2.3.2. Der MOCVD-Prozess . . . . .	29
2.3.3. Der Sol-Gel-Prozess . . . . .	34
2.4. Analyse dünner Schichten . . . . .	37
2.4.1. Einleitung . . . . .	37
2.4.2. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	37
2.4.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	39
2.4.4. Röntgenbeugung . . . . .	40
<b>3. Material und Methoden</b>	<b>43</b>
3.1. Der Kaltwandreaktor für die CVD-Abscheidungen . . . . .	43
3.2. Das verwendete Sol-Gel-Verfahren . . . . .	45

3.2.1.	Aluminiumoxidbeschichtungen . . . . .	45
3.2.2.	Yttrium stabilisierte Zirkonoxidbeschichtungen . . . . .	45
3.3.	Schichtdickenbestimmung . . . . .	48
3.4.	Messgeräte für die strukturelle und chemische Analyse . . . . .	49
3.4.1.	Das Röntgendiffraktometer . . . . .	49
3.4.2.	Das Rasterelektronenmikroskop mit adaptiertem EDX-System . . . . .	49
3.5.	Messaufbau für die photophysikalische Charakterisierung . . . . .	50
3.5.1.	Einleitung . . . . .	50
3.5.2.	Der Lasermessaufbau . . . . .	51
3.5.3.	Der Leuchtdioden-Aufbau . . . . .	53
3.6.	Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals . . . . .	54
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>58</b>
4.1.	Sol-Gel-Schichten aus Rubin . . . . .	58
4.1.1.	Phosphoreszenzanregung mittels Leuchtdiode . . . . .	58
4.1.2.	Bevölkerungszustände der Chrom-Ionen in Rubin . . . . .	58
4.1.3.	Einfluss der Breite des Anregungspulses auf die Lebensdauer . . . . .	61
4.1.4.	Temperaturabhängigkeit des Phosphoreszenzsignals . . . . .	64
4.1.5.	Genauigkeit von Temperaturmessungen und mögliche Einflussfaktoren . . . . .	68
4.1.6.	In-situ Oberflächentemperaturmessungen in Plasmen . . . . .	69
4.2.	Sol-Gel-Schichten aus Dy <sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	73
4.2.1.	Strukturelle und chemische Charakterisierung . . . . .	73
4.2.2.	Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften . . . . .	76
4.3.	Sol-Gel-Schichten aus Cr <sup>3+</sup> und Dy <sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	81
4.3.1.	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	81
4.3.2.	Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften . . . . .	82
4.4.	CVD-Schichten aus Dy <sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	87
4.4.1.	Strukturelle und chemische Charakterisierung . . . . .	87
4.4.2.	Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften . . . . .	90
4.5.	CVD-Schichten aus Cr <sup>3+</sup> und Dy <sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	93
4.5.1.	Strukturelle und chemische Charakterisierung . . . . .	93
4.5.2.	Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften . . . . .	96
4.6.	Sol-Gel-Schichten aus Tm <sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	101
4.6.1.	Strukturelle und chemische Charakterisierung . . . . .	101

4.6.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften . . . . .	103
4.7. Sol-Gel-Schichten aus Cr <sup>3+</sup> und Tm <sup>3+</sup> dotiertem α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	106
4.7.1. Strukturelle Charakterisierung . . . . .	107
4.7.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften . . . . .	108
4.8. Sol-Gel-Schichten aus Tb <sup>3+</sup> dotiertem α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	111
4.9. Sol-Gel-Schichten aus Eu <sup>3+</sup> dotiertem α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	117
4.10. Thermographische Phosphore auf Basis von YSZ . . . . .	122
4.10.1. Einleitung . . . . .	122
4.10.2. Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer von Ho <sup>3+</sup> :YSZ . . . . .	123
4.10.3. Langzeitstabilität der Lebensdauern von dotierten YSZ-Schichten	125
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>A. Fotos der experimentellen Aufbauten</b>	<b>147</b>
A.1. Der Kaltwandreaktor . . . . .	147
A.2. Die Sol-Gel-Techniken . . . . .	149
A.3. Der Lasermessaufbau . . . . .	152
A.4. Der LED-Aufbau . . . . .	153
A.5. Adaption des LED-Aufbaus an einen Plasma-Reaktor . . . . .	154
<b>B. Röntgenbeugungsmuster für Dysprosium dotiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>156</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Vereinfachtes Konfigurationskoordinatendiagramm . . . . .	17
2.2.	Jablonski Diagramm für verschiedene Lumineszenzprozesse . . . . .	18
2.3.	Analyse der Prozessschritte eines typischen CVD-Prozesses . . . . .	30
2.4.	Strukturformel der $\beta$ -Diketonaten . . . . .	31
2.5.	Beim Schichtwachstum mitwirkende Transport- und Reaktionsschritte	32
2.6.	Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate: logarithmische Auftragung der Wachstumsrate gegen den reziproken Wert der Temperatur . . . . .	33
2.7.	Schematischer Aufbau der Dip-Technik . . . . .	35
2.8.	Schematischer Aufbau der Rotationstechnik . . . . .	36
2.9.	Bragg'sche Konstruktion . . . . .	41
3.1.	schematischer Aufbau des CVD-Reaktors . . . . .	44
3.2.	Die Sol-Gel-Route zur Erzeugung von Aluminiumoxidschichten . . . . .	46
3.3.	Die Sol-Gel-Route zur Erzeugung von Yttrium stabilisierten Zirkon- oxidschichten . . . . .	47
3.4.	Der Lasermessaufbau . . . . .	52
3.5.	Der Leuchtdioden-Aufbau . . . . .	54
3.6.	Einfluss des Zeitfensters auf die Lebensdauer bei der Anpassung einer monoexponentiellen Funktion an einen multiexponentiellen Abfall . . . . .	56
3.7.	Arbeitsweise des verwendeten Algorithmus' . . . . .	57
4.1.	Vereinfachtes Konfigurationskoordinatendiagramm für Rubin . . . . .	59
4.2.	Experimentelle a) und modellierte b) Phosphoreszenzsignale als Funk- tion der Anregungspulsbreite sowie c) die Anpassung der modellierten Kurven an die Messpunkte bei 100 °C . . . . .	62
4.3.	Einfluss der Anregungsdauer auf die Lebensdauer bei 20 °C; die gestri- chelten Linien dienen der Orientierung . . . . .	63

4.4. Phosphoreszenzsignale für 473 K (a) + (c) und 633 K (b)+(d); jeweils auf einer linearen und logarithmischen Intensitätsskala . . . . .	64
4.5. Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern, der Maximalintensitäten $I_0$ und der Flächen unter den Lebensdauerkurven $I_B$ für drei verschiedene Proben . . . . .	65
4.6. Im linken Bild werden die angepassten Lebensdauern mit denen aus den Intensitätsquotienten berechneten Lebensdauern verglichen, und das rechte Bild zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Phosphoreszenzlebensdauer; die nichtgefüllten Punkte sind Messungen, bei denen die Proben im UV-Bereich angeregt wurden, die gefüllten Punkte nach Anregung im grünen. Die durchgezogene Linie ist die angepasste Funktion 4.6 und die gestrichelte Linie die Funktion von Seat und Sharp.	67
4.7. Der Einfluss des Messfehlers der Lebensdauern auf die Bestimmung der korrekten Temperatur bei verschiedenen Temperaturen für drei unterschiedliche relative Lebensdauerfehler: 0,2 % (durchgezogene Linie), 0,4 % (gestrichelte Linie), 4 % (gepunktete Linie) (links) und Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die Lebensdauer: Phosphoreszenzlebensdauern in Luft (gefüllte Punkte) und in Stickstoff (Quadrate) (rechts) .	69
4.8. Spektrum eines Sauerstoff-Wasserstoff-Plasmas ( $H_2:O_2=1:1$ ) bei einer Mikrowellenleistung von 150 Watt und 0,23 hPa; zusätzlich ist noch der Wellenlängenbereich der Rubinphosphoreszenz eingezeichnet (gestrichelte Linie); die Intensitäten sind nicht vergleichbar. . . . .	70
4.9. Adaption des LED-Messaufbaus an einen Plasmareaktor: (1) LED, (2) Kurzpassfilter 532 nm, (3) Linse, (4) Probe, (5) Reaktorkammer, (6) Linsen, (7) Langpassfilter 665 nm, (8) SEV, (9) Oszilloskop, (10) Funktionsgenerator . . . . .	71
4.10. Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal einer Messung in einem Sauerstoff-Wasserstoff-Plasma aufgetragen auf einer linearen Skala (links) und auf einer logarithmischen Skala (rechts) . . . . .	72
4.11. Röntgenbeugungsmuster für verschiedene Temperaturen bei einem Dysprosiumgehalt von $x_{Dy}/(x_{Al}+x_{Dy}) = 1\%$ ; $\blacklozenge$ $\alpha$ - $Al_2O_3$ , $\blacksquare$ Si-Substrat, $\bullet$ $AlDyO_3$ . . . . .	74
4.12. REM-Aufnahme einer Dysprosium dotierten Sol-Gel-Probe bei einer Vergrößerung von 100; der rechte Teil des Bildes soll die Rissbildung in den Sol-Gel-Filmen verdeutlichen. . . . .	75

4.13. Einzelspektrum einer EDX-Messung an einer Dysprosium dotierten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe, die mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde (links), Verhältnis von Dysprosium zu Dysprosium und Aluminium (atomar) im Film in Abhängigkeit des Verhältnisses im Sol (rechts) . . . . .	76
4.14. Spektrum für eine mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einer Dysprosiumkonzentration $y$ von 2 % (links) und Einzellebensdauern des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs für $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ bei drei unterschiedlichen Temperaturen (294 K, 1252 K und 1395 K) in einer semi-logarithmischen Darstellung, das Signale wurden jeweils auf ihre Anfangsintensitäten normiert (rechts). . . . .	77
4.15. Phosphoreszenzintensität in Abhängigkeit der Dysprosiumkonzentration im Film für den (a) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang, (b) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang, (c) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang und (d) den gesamten Spektralbereich; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. . . . .	78
4.16. Abhängigkeit der Lebensdauer von der Dysprosiumkonzentration für den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm und den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm bei 293 K (links) Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur für den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm (■) und den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm (□) (rechts) . . . . .	79
4.17. Röntgenbeugungsmuster einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einer Dysprosiumkonzentration von 1 % und einer Chromkonzentration von 1 %; ♦ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ○ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ▼ $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ , ■ Silizium-Substrat . . . . .	81
4.18. Spektrum einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Dy}^{3+}+\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	82
4.19. Zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignale für den a) ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms und den b) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang von Dysprosium bei verschiedenen Temperaturen einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Dy}^{3+}+\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	83
4.20. Ausgewertete Lebensdauern für die zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale für den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm (■) und den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm (□) des Dysprosiums für verschiedene Temperaturen im Bereich von 293 bis 1420 K (links) und ausgewertete Lebensdauern für den ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms in $\text{Dy}^{3+}+\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von 293 bis 900 K (rechts) . . . . .	84
4.21. Phosphoreszenzspektren von Sol-Gel-Proben aus $\text{Dy}^{3+}+\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von 302 bis 873 K . . . . .	85

4.22. REM-Bilder von einer Dysprosium dotierten a) CVD-Schicht im Zentrum, b) CVD-Schicht im Randbereich, c) einer Sol-Gel-Schicht, d) CVD-Schicht nach dem Ausheilen bei 1673 K . . . . .	88
4.23. EDX-Spektrum einer Dy dotierten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CVD-Probe (links) und Einfluss der Änderung des Volumenstroms durch den $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$ Verdampfer auf die Dysprosium Konzentration (in Atomprozent) im Film . . . . .	88
4.24. Röntgenbeugungsmuster einer CVD-Probe, die a) bei 1393 K abgeschieden wurde und b) anschließend bei 1673 K ausgeheilt wurde . . . . .	89
4.25. Phosphoreszenzspektrum von mit dem CVD-Verfahren hergestellten $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal für unterschiedliche Temperaturen für den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang einer Dy dotierten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CVD-Probe (rechts) . . . . .	90
4.26. Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur für den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm und de ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm . . . . .	91
4.27. Röntgenbeugungsmuster einer doppeldotierten CVD-Probe nach a) der Herstellung bei 1123 K und b) nach zusätzlichem Ausheilen bei 1673 K in Sauerstoff (links) und Röntgenbeugungsmuster einer doppeldotierten CVD-Probe nach a) der Herstellung bei 1373 K und b) nach zusätzlichem Ausheilen bei 1673 K in Sauerstoff (rechts) . . . . .	93
4.28. Röntgenbeugungsmuster einer doppeldotierten CVD-Probe nach a) der Herstellung bei 1173 K und b) nach zusätzlichem Ausheilen bei 1673 K in Sauerstoff . . . . .	94
4.29. EDX-Spektrum einer Dysprosium und Chrom dotierten CVD-Probe . . . . .	95
4.30. REM-Aufnahmen einer mit Dysprosium und Chrom doppeldotierten Aluminiumoxid-Probe, die mit dem CVD-Verfahren hergestellt wurde bei einer Vergrößerung von 1000 (links) und 15000 (rechts) . . . . .	96
4.31. Spektrum einer CVD-Probe aus $\text{Dy}^{3+}+\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	97
4.32. Zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignale für den a) ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms und den b) ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang des Dysprosiums bei verschiedenen Temperaturen für eine CVD-Probe aus $\text{Dy}^{3+}+\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	98

4.33. Ausgewertete Lebensdauern für die zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale für den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm (■) und den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm (□) des Dysprosiums für verschiedene Temperaturen im Bereich von 293 bis 1420 K (links) und ausgewertete Lebensdauern für den ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms in $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von 293 bis 900 K (rechts) . . . . .	98
4.34. Röntgenbeugungsmuster für verschiedene Konzentrationen von $x_{\text{Tm}}/(x_{\text{Al}} + x_{\text{Tm}}) = 0,1 - 4,0$ % bei einer Ausheiltemperatur von 1673 K; ◆ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ■ Si-Substrat, ◇ $\text{Tm}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ . . . . .	102
4.35. REM-Aufnahme bei einer Vergrößerung von 100 (links) und EDX-Spektrum (rechts) einer Thuliumdotierten Sol-Gel-Probe . . . . .	103
4.36. Spektrum einer $\text{Tm}^{3+}$ dotierten $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe ( $y = x_{\text{Tm}}/(x_{\text{Al}} + x_{\text{Tm}}) = 1$ %) (links) und die Konzentrationsabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität (rechts), die gestrichelte Linie dient der Orientierung ; die Anregungswellenlänge ist 355 nm . . . . .	104
4.37. Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal für den ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang bei versch. Temperaturen . . . . .	105
4.38. Einfluss der Thuliumkonzentration (links) und Einfluss der Temperatur (rechts) auf die Lebensdauer für den ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang . . . . .	106
4.39. Röntgenbeugungsmuster einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einer Thuliumkonzentration von 1 % und einer Chromkonzentration von 1 %: ◆ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ▼ $\text{Tm}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ , ○ $\text{CrO}_3$ , ● ohne Zuordnung . . . . .	107
4.40. Spektrum einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Tm}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	108
4.41. Zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignale für den a) ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms und den b) ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang von Thulium bei verschiedenen Temperaturen einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Tm}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	109
4.42. Ausgewertete Lebensdauern für den ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang des Thuliums (links) und den ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms (rechts) in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	110
4.43. Spektrum einer Sol-Gel-Probe aus $\text{Tb}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	112
4.44. Phosphoreszenzintensität in Abhängigkeit der Terbiumkonzentration im Film für a) den gesamten untersuchten Spektralbereich von 450 - 680 nm b) den ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergang und c) den ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung . . . . .	113

- 4.45. Lebensdauern bei versch. Temperaturen für den  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang in Terbium dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . . . . . 114
- 4.46. Konzentrationsabhängigkeit der Lebensdauer für die  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ -Übergänge mit  $j=3,4,5,6$ ; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung (links) und der Temperaturabhängigkeit des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs ( $\blacklozenge$ ) und des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergangs ( $\blacksquare$ ); eine Exponentialfunktion (gestrichelte Linie) wurde an die Datenpunkte ab ca. 1100 K angepasst (rechts) . . . 115
- 4.47. Phosphoreszenzspektrum einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (links) und die Konzentrationsabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität im Bereich von 0,5 bis 3,0 % für Sol-Gel-Schichten aus  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , die gestrichelte Linie dient der Orientierung (rechts) . . . . . 118
- 4.48. Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs bei verschiedenen Temperaturen; die gestrichelten Linien geben den Verlauf von mono-exponentiellen Funktionen wieder und verdeutlichen den Einfluss des Zeitfensters der anzupassenden Funktion auf die Temperaturabhängigkeit (links); Einfluss der Konzentration auf die Lebensdauer des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs für verschiedene Zeitfenster (rechts); die gestrichelten Linien dienen der Orientierung . . . . . 119
- 4.49. Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs für  $c_1 = 0,20$  und  $c_2 = 1,75$  (links) und  $c_1 = 0,2$  und  $c_2 = 1,0$  (rechts) . 120
- 4.50. Spektrum einer Sol-Gel-Schicht aus  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$  (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal der  $({}^5F_4, {}^5S_2) \rightarrow {}^5I_8$ -Übergänge bei Raumtemperatur, wobei die durchgezogene Linie eine mono-exponentielle Anpassung ist (rechts) . . . . . 123
- 4.51. Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der  $({}^5F_4, {}^5S_2) \rightarrow {}^5I_8$ -Übergänge in  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$ ; die durchgezogene Linie gibt die angepasste Funktion aus Tabelle 4.15 wieder . . . . . 124
- 4.52. Röntgenbeugungsspektrum einer Sol-Gel-Probe aus Europium dotiertem YSZ nach a) der Herstellung bei 1273 K und b) zusätzlichem Anlassen bei 1473 K; das Auflösungsvermögen reicht hier nicht aus, um die kubische und die tetragonale Phase zu unterscheiden, daher können die Reflexe ( $\blacklozenge$ ) aus der kubischen und tetragonalen Phase resultieren . 126

4.53. Spektrum einer Sol-Gel-Schicht aus $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$ (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs bei Raumtemperatur, wobei die durchgezogene Linie eine mono-exponentielle Anpassung ist (rechts) . . . . .	127
4.54. Abhängigkeit der Lebensdauer des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs in $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$ von der Arbeitstemperatur bei Raumtemperatur: die Ausheiltemperatur entsprach der Anlasstemperatur von 1173 bzw. 1273 K (links) und die Ausheiltemperatur lag 100 K über der Anlasstemperatur von 1173 K (rechts); in beiden Bildern dient die gestrichelte Linie der Orientierung	128
4.55. Spektrum einer Sol-Gel-Schicht aus $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$ (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal der $({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ -Übergänge bei Raumtemperatur, wobei die durchgezogene Linie eine mono-exponentielle Anpassung ist (rechts) . . . . .	129
4.56. Abhängigkeit der Lebensdauer der $({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ -Übergänge in $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$ von der Arbeitstemperatur bei Raumtemperatur: die Ausheiltemperatur entsprach der Arbeitstemperatur von 1173 bzw. 1273 K (links), und die Ausheiltemperatur lag 100 K über der Arbeitstemperatur von 1173 K (rechts); in beiden Bildern dient die gestrichelte Linie der Orientierung . . . . .	130
4.57. Abhängigkeit der Lebensdauer der $({}^5F_4, {}^5S_2) \rightarrow {}^5I_8$ -Übergänge in $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$ von der Arbeitstemperatur bei Raumtemperatur: die Ausheiltemperatur entsprach der Arbeitstemperatur von 1173 bzw. 1273 K (links), und die Ausheiltemperatur lag 100 K über der Arbeitstemperatur von 1173 K (rechts); in beiden Bildern dient die gestrichelte Linie der Orientierung . . . . .	132
5.1. Zusammenfassung der untersuchten Spektren . . . . .	134
5.2. Zusammenfassung der untersuchten Lebensdauern . . . . .	135
A.1. (a) Probenhalterung mit Düse, (b)-(c) Aufsicht der beheizten Probe während einer Beschichtung, (d) Repräsentative Chrom dotierte $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung auf einem Si-Substrat . . . . .	147
A.2. (a) Frontalansicht des Kaltwandreaktor, (b) Seitliche Ansicht zur besseren Darstellung der Zuläufe . . . . .	148

---

A.3. (a) Die Sol-Herstellung, (b)-(d) Dipp-Beschichtung, (e) Trocknung des beschichteten Substrats, (f) bevor die Schichten bei 1673 K in einer O <sub>2</sub> -Atmosphäre ausgeheilt werden (hier nicht gezeigt), wird der Kalziumierungsvorgang in einer Bunsenbrennerflamme initiiert. . . . .	149
A.4. (a)-(d) Die Sol-Herstellung unter Atmosphärenabschluss in Stickstoff, (c) Rotationsbeschichtung, (d) Trocknung des beschichteten Substrats, bevor die Schichten bei 11173-1273 K in einer O <sub>2</sub> -Atmosphäre ausgeheilt werden (hier nicht gezeigt) . . . . .	150
A.5. (a) Mit dem Dipp-Verfahren hergestellte Cr dotierte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schicht auf Si. Der Dipp-Vorgang wurde 20 Mal wiederholt (b)Mit dem Rotationsbeschichtungsverfahren hergestellte Er dotierte YSZ-Schicht auf Si. . .	151
A.6. Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der spektralen Phosphoreszenzeigenschaften: (1) Auf die dritte Harmonische umgebauter Nd:YAG Laser, (2) Nd:YVO Laser, (3) Spektrometer mit adaptierter CCD-Zeile	152
A.7. Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals: (1) Auf die dritte Harmonische umgebauter Nd:YAG Laser, (2) Pyrometer zur Bestimmung der Proben temperatur, (3) Induktionsheizung und Probenhalter, (4) Spektrometer mit adaptiertem Sekundärelektronenverstärker . . . . .	152
A.8. Aufnahmen der Probenheizungen: (a) Induktionsheizung mit Graphitblock als Suszeptor, der durch einen Keramikstift gehalten wird. Innenliegend ist die Probe erkennbar (weiß), (b) Widerstandsheizung, auf der die Probe mit einer Schraube fixiert werden kann . . . . .	153
A.9. LED-Aufbau zur Messung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals: (1) LED, (2) Kurzpassfilter 530 nm, (3) Kondensator, (4) Widerstandsheizung mit Probe, (5) Plan-Konvexlinsen, (6) Langpassfilter 665 nm, (7) Sekundärelektronenvervielfacher . . . . .	153
A.10.LED-Aufbau zur Messung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals in einem Plasma-Reaktor: (a) Optischer Ausgang zur Messung des Phosphoreszenzsignals, (b) Optischer Eingang zur Messung des Phosphoreszenzsignals. Die Anordnung der optischen Elemente entspricht der des LED-Aufbaus mit der Ausnahme, dass der Kondensator durch zwei Plan-Konvexlinsen ersetzt wurde. . . . .	154

A.11. Innenansicht des Plasma-Reaktors: (a) Probenansicht mit ausgeschaltetem Plasma, (b) Probenansicht mit eingeschaltetem Plasma: Der grüne Punkt resultiert aus der Anregung mit einer grünen Laserdiode . . . . . 155

B.1. Röntgenbeugungsmuster für verschiedene Temperaturen bei einem Dysprosiumgehalt von  $x_{Dy}/(x_{Al}+x_{Dy}) = 3\%$ ;  $\blacklozenge$   $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $\blacksquare$  Si-Substrat,  $\bullet$   $AlDyO_3$ ,  $\circ$   $Dy_3Al_2(AlO_4)_3$ ,  $\blacktriangledown$   $AlDy$  . . . . . 156

# Tabellenverzeichnis

2.1. Elektronenkonfiguration von trivalenten Selten-Erd-Ionen im Grundzustand . . . . .	20
2.2. Physikalische Eigenschaften von Aluminiumoxid . . . . .	25
2.3. Physikalische Eigenschaften von Yttrium teilstabilisiertem $ZrO_2$ (5 mol%) 26	
2.4. Genauigkeit ausgewählter Phosphore . . . . .	27
2.5. Experimentelle Methoden zur Kristallstrukturbestimmung . . . . .	42
3.1. Zahlenwerte für die Berechnung der Schichtdicken . . . . .	48
4.1. Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern . . . . .	66
4.2. Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern . . . . .	73
4.3. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs und des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs für Dy dotiertes $Al_2O_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	80
4.4. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs des Dysprosium in Dy und Cr dotiertem $Al_2O_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt	85
4.5. Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern des ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms in Dy und Cr dotiertem $Al_2O_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in ms ergibt . . . . .	86

4.6. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs und des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs für Dy dotiertes $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	92
4.7. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs des Dysprosiums in Dy und Cr dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt	99
4.8. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms in Dy und Cr dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in ms ergibt	100
4.9. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergangs für Tm dotiertes $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	106
4.10. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergangs des Thuliums in Tm und Cr dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in $\mu\text{s}$ ergibt .	110
4.11. Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern des Übergangs des Chroms in Tm und Cr dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass die Lebensdauer $\tau$ in ms resultiert . . . . .	111
4.12. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergangs und ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs des Terbiums in Terbium dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	116
4.13. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs des Europiums in Eu dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ im Bereich von 293 bis 964 K, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	121
4.14. Angepasste Funktion an die Messpunkte des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs des Europiums in Eu dotiertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ im Bereich von 1033 bis 1250 K, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	121
4.15. Angepasste Funktion an die Messpunkte der $({}^5F_4, {}^5S_2) \rightarrow {}^5I_8$ -Übergänge für Holmium dotiertes YSZ, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer $\tau$ in s ergibt . . . . .	125

# Liste der verwendeten Symbole

Symbol	physikalische Größe	Si-Einheit
$A, A_T, A_{nr}$	Raten (Abschnitt 2.2.4)	$s^{-1}$
$A$	Fläche (Abschnitt 2.1.4)	$m^2$
$AV$	Auflösungsvermögen	m
$a, b$	Anpassungsparameter	Modell- abhängig
$C_d$	Entartungsverhältnis	1
$c$	Lichtgeschwindigkeit	m/s
$c_0, c_1, c_2$	Konstanten	1
$d$	Anpassungsparameter (Abschnitt 2.2.4)	1
	Gitterebenenabstand (Abschnitt 2.4.4)	m
$E, E_i$	Energie, Energie des Zustands $i$	J
$E_\lambda$	spektrale spezifische Ausstrahlung bei der Wellenlänge $\lambda$	$W/m^3$
$e$	Elementarladung	A·s
$e_1, e_2$	Anpassungsparameter	K
$h$	Planck-Konstante	J·s
$h_B$	Schichtdicke	m
$h_{fg}$	spezifische Verdampfungsenthalpie	J/kg
$I$	Intensität	$W/m^2$
$I_{el}$	elektrische Stromstärke	A
$J$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl	1
$k_0, k_1, k_2$	Anpassungsparameter	$s^{-1}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante	J/K
$L, l$	Drehimpulsquantenzahl	1
$m$	Masse	kg
$N$	Anzahl der angeregten Lumineszenzzentren	1
$n_i$	Anzahl der Ionen im Zustand $i$	1

Liste der verwendeten Symbole

---

$\dot{n}$	Wachstumsrate	m/s
$p$	Druck	Pa
$Q$	Konfigurationskoordinate	m
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/(mol·K)
$R_M$	spezifische Gaskonstante	J/(kg·K)
$r$	Abstand	m
$S$	Spinquantenzahl	1
$^{2S+1}L_J$	Quantenmechanische Darstellung eines Zustands mit den Quantenzahlen S, L, J	
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$U$	Spannung	V
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$v$	spezifisches Volumen	m <sup>3</sup> /kg
$v_{Schall}$	Schallgeschwindigkeit	m/s
$\dot{W}$	Leistung	W
$W_{DA}$	Übergangswahrscheinlichkeit	1
$x_i$	Molenbruch der Spezies $i$	1
$y$	Verhältnis der Molenbrüche	1
$\alpha$	Aperturwinkel	1
$\alpha_i$	Materialkonstanten	K <sup>-1</sup>
$\beta$	Materialkonstante	K
$\epsilon$	Emissivität	1
$\eta$	Brechungsindex	1
$\theta$	Beugungswinkel	1
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\mu$	elektrisches Dipolmoment	C·m
$\nu$	Frequenz	s <sup>-1</sup>
$\rho$	spezifischer Widerstand (Abschnitt 2.1.2)	$\Omega\text{m}$
	Dichte (Abschnitt 3.1)	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante (Abschnitt 2.1.4)	W/(m <sup>2</sup> ·K <sup>4</sup> )
	Messfehler (Abschnitt 3.6)	Messgrößen- abhängig
$\tau$	Lebensdauer	s
$\chi$	Fehlerquadratsumme	1

$\Omega$	Frequenz	$s^{-1}$
$\omega, \omega_0$	Frequenz	$s^{-1}$



# 1. Problemstellung und Ziele

Oberflächentemperaturen spielen in vielen Anwendungen, wie zum Beispiel bei der Erzeugung von dünnen Schichten oder auch Wärmeübergangsproblemen, eine wichtige Rolle. Diese können nun mit verschiedenen Verfahren bestimmt werden. Gängige Messverfahren bestimmen die Temperatur über die thermische Emission des Messobjekts. Im Allgemeinen wird dabei das Verhalten eines grauen Strahlers zugrunde gelegt. Diese Annahme kann aber gerade bei reaktiven Hochtemperaturmedien zu sehr großen Fehlern führen, da die Emissivität sich für reale Objekte nicht nur mit der Wellenlänge ändert, sondern auch von der Veränderung der Oberflächeneigenschaften (z.B. durch Korrosion) beeinflusst wird. Außerdem ist eine Anwendung dieser Verfahren in Prozessen mit Hintergrundstrahlung (z.B. Plasmen oder Verbrennungsprozessen) schwierig, da dort das Messsignal der thermischen Strahlung deutlich schwächer sein kann als die Emissionen der umgebenden Fluide. Der Einsatz von anderen Messmethoden, wie zum Beispiel die Verwendung von Thermoelementen, zieht andere Nachteile nach sich. So kann nicht immer ein thermischer Kontakt zum Messobjekt hergestellt werden, weil es sich zum Beispiel bewegt. Da diese Methoden auf der Messung einer elektrischen physikalischen Größe beruhen, versagen sie in elektromagnetischen Feldern, weil diese das Messsignal verfälschen. Das birgt eine weitere Einschränkung. Eine zweidimensionale Temperaturmessung ist sehr aufwendig oder sehr grob gerastert [1, 2, 3].

Thermographische Phosphore stellen hier eine mögliche Alternative dar. Für die Anwendung ist zum einen die Kenntnis der Emissivität nicht von Bedeutung und zum anderen wird bei diesem Verfahren kein Kontakt zum Messobjekt benötigt. Außerdem ist ein Einsatz auch auf transparenten Oberflächen möglich. Verantwortlich für die Phosphoreszenz sind sogenannte Aktivatorionen, die in ein Wirtsgitter eingebaut werden (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , YAG,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , aber auch Titanate und Silikate) [4, 5, 6, 7].

Zurzeit werden thermographische Phosphore üblicherweise als Pulver hergestellt und anschließend mit einem Kleber auf dem Messobjekt fixiert. Das hat aber den Nachteil, dass die Partikel teilweise nicht gut haften und eine geringe Temperaturstabi-

lität aufweisen. Außerdem kann durch die Aufbringung der Pulver die Schichtdicke nur schwer kontrolliert werden [5]. Im Hinblick auf die Herstellung von thermographischen Phosphoren mit dem CVD-Verfahren konnten nur Arbeiten von Feist und Mitarbeitern gefunden werden, die die Phosphore mit Elektronenstrahl-unterstütztem CVD-Verfahren hergestellt haben [8, 9].

In dieser Arbeit werden nun thermographische Phosphorschichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid direkt mit der chemischen Gasphasenabscheidung und Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. Durch die Anwendung dieser beiden Dünnschichtverfahren lassen sich die oben genannten Nachteile umgehen. Außerdem sind viele Bauteile bereits mit einer Schicht überzogen; sei es zum Korrosionsschutz, zur Wärmedämmung oder zur Verbesserung der Abriebfestigkeit, um nur einige Beispiele zu nennen. Dann können die Aktivatorionen direkt in diese Schichten eingebaut und zusätzlich zu ihrer primären Funktion als Temperatursensor genutzt werden.

Auf der einen Seite sind insbesondere ein Vergleich der Herstellungsmethoden und der Phasenzusammensetzung von Interesse und auf der anderen Seite der Zusammenhang von Phosphoreszenzlebensdauer, Signalintensität und Wellenlänge mit der Aktivatorkonzentration und mit der Temperatur.

Erste Arbeiten wurden am Lehrstuhl bereits für Chrom dotiertes Aluminiumoxid (Rubin) durchgeführt [10, 11, 12, 13, 14]. Dieser Phosphor emittiert bei 693 nm in roten Spektralbereich, und seine Lebensdauer kann von 293 bis 900 K als Temperatursensor eingesetzt werden, da sie in diesem Bereich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt.

Ein Ziel war es nun, weitere Dotierstoffe zu untersuchen, die bei niedrigeren Wellenlängen phosphoreszieren. Das hat den Vorteil, dass die Phosphoreszenz erst bei höheren Temperaturen von der Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts überlagert wird und somit der anwendbare Temperaturbereich erweitert wird. Stehen außerdem thermographische Phosphore zur Verfügung, die bei unterschiedlichen Wellenlängen emittieren, können für verschieden strahlende Messumgebungen geeignete Phosphore ausgesucht werden, die nicht von dieser Strahlung überlagert werden. Die richtige Auswahl des Phosphors ist also nicht nur abhängig vom Temperaturbereich, in dem der Phosphor eingesetzt werden soll, sondern auch vom Wellenlängenbereich, in dem Störsignale zu erwarten sind.

Ein weiteres Ziel war die Kombination des Rubins mit einem weiteren Dotierstoff in einer Phosphorschicht, um so den Einsatzbereich hinsichtlich der Temperatur zu

---

erweitern. So können doppeldotierte Schichten verwendet werden, und es muss kein Multilagensystem hergestellt werden.

Neben der Untersuchung des Temperaturverhaltens verschiedener Dotierstoffe in Aluminiumoxid und Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid wurde neben einem Laser auch die Anregung mit einer Leuchtdiode als kostengünstige Alternative untersucht und bewertet. Außerdem sollte die Anwendung von thermographischen Phosphoren in einer strahlenden Umgebung, hier einem Plasma, demonstriert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in mehreren Fachzeitschriften veröffentlicht [14, 15, 16, 17].

## 2. Grundlagen

### 2.1. Temperaturmessverfahren

#### 2.1.1. Einleitung

Die genaue Messung und Regelung der Temperatur ist in vielen Bereichen von großer Bedeutung und eine der am häufigsten gemessenen physikalischen Größen. Der Anteil der Temperatursensoren wird auf 75%-80% der weltweit produzierten Gesamtsensoren geschätzt [1]. Um eine Messgröße wie die Temperatur aber messen und vergleichen zu können, ist es notwendig eine Messskala zu definieren. Neben einigen gängigen und verbreiteten empirischen Temperaturskalen, die willkürlich festgelegt wurden, wie die Celsiusskala ( $^{\circ}\text{C}$ ) oder die Fahrenheitskala ( $^{\circ}\text{F}$ ), gibt es die thermodynamische Temperaturskala.

Die Einheit der thermodynamischen Temperatur ist das Kelvin (K). Um ihre Skala festzulegen, werden zwei Punkte benötigt. Der erste ist durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt, und der andere wurde durch den Beschluss der 13. Generalkonferenz für Maß und Gewicht 1967 auf den Tripelpunkt des Wassers gelegt. Ihm wurde ein Wert von 273,16 K zugewiesen. Dieser „unrunde“ Wert hat historische Ursachen und geht auf das  $^{\circ}\text{K}$  zurück, das vor 1954 als Temperatureinheit verwendet wurde. Die heute weltweit gültige Temperatur ist in der ITS-90 festgelegt [18]. Sie definiert die Temperaturskala über fünf sich überlappende Bereiche:

1. 0,65-5 K
2. 3-24,5561 K
3. 13,8033-273,16 K
4. 273,15-1234,93 K
5. größer 1234,93 K

Im ersten Bereich wird zur Festlegung der Temperatur der Dampfdruck von Helium verwendet. Im zweiten wird ein Thermometer mit konstantem Volumen verwendet, so dass Phasenübergänge stattfinden können. Zwischen diesen wird dann interpoliert. Für den dritten Bereich wird das Verhältnis von Platinwiderständen zu den Widerständen anderer Materialien bei ihrem Tripelpunkt verwendet. Im vierten Bereich werden wieder Phasenübergänge, Gefrier- und Schmelzpunkte gegen ein Platinwiderstandsthermometer kalibriert. Temperaturen über 1234,93 K werden über das Plancksche Strahlungsgesetz definiert [1, 3].

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits angedeutet, gibt es verschiedene Arten Temperaturen zu messen. So kann unter anderem die Thermoelektrizität, der temperaturabhängige Widerstand eines elektrischen Leiters, aber auch Fluoreszenzeigenschaften oder spektrale Charakteristiken zur Temperaturmessung benutzt werden. Heutige Temperaturmesstechniken lassen sich zum Beispiel in berührende und nicht-berührende einteilen. Diese Unterteilung kann aber noch verfeinert werden, je nachdem in welchem Maße die Messumgebung gestört wird. Invasive Verfahren stehen im direkten Kontakt zum Messobjekt, wie zum Beispiel ein Thermoelement in einem Gasstrom. Bei semi-invasiven Verfahren besteht hingegen kein Kontakt mehr zum Messobjekt. Allerdings wird hier keine temperaturabhängige Eigenschaft des Messobjektes ausgenutzt, sondern die eines anderen Materials, das mit diesen in Kontakt gebracht wird, wie z.B. thermochrome Farben. Nichtinvasive Messverfahren nutzen hingegen temperaturabhängige physikalische Größen des Messobjektes selbst. Hier wäre die Infrarot-Thermographie zu nennen.

Die nächsten Abschnitte sollen einen Überblick über gängige Temperaturmessverfahren geben, ihre Vorteile aufzeigen, aber auch zeigen, in welchem Bereich sie limitiert sind, sowie Aufschluss über ihre Genauigkeit geben. Für praktische Anwendungen ist außerdem entscheidend, ob eine Kalibrierung notwendig ist oder ob die Temperatur aus physikalischen Gesetzen abgeleitet werden kann.

### 2.1.2. Invasive Messverfahren

Bei invasiven Messverfahren benötigen die Temperatursensoren einen direkten Kontakt zum Messobjekt. Das hat den Nachteil, dass die Messumgebung gestört und damit das Messergebnis verfälscht wird. Außerdem misst ein invasiver Sensor nur seine Eigentemperatur und nicht die des Messobjektes. Dabei wird vorausgesetzt, dass

sich der Sensor mit dem Objekt im thermischen Gleichgewicht befindet. Zu den gängigsten invasiven Messverfahren gehören neben Instrumenten, die auf der thermalen Expansion beruhen, auch thermoelektrische Sensoren sowie Geräte, die auf der Änderung des elektrischen Widerstandes basieren. Neben diesen Methoden gibt es aber auch noch Halbleiterbauteile, die temperaturabhängige Charakteristika aufweisen, sowie die Rauschthermometrie [1, 3].

Gasthermometer als ein Beispiel für Messverfahren, die auf thermaler Expansion beruhen, nutzen aus, dass sich das Volumen oder der Druck des Gases mit steigender Temperatur vergrößert. Sie basieren auf dem idealen Gasgesetz  $pv = R_M T$ . Die Genauigkeit dieses Verfahrens hängt aber auch vom numerischen Wert der Gaskonstante ab [19]. Dieses kann umgangen werden, wenn mit einem Referenzzustand gearbeitet wird, bei dem entweder der Druck, das Volumen und/oder die Küvettentemperatur konstant gehalten wird. Werden beide Systeme ins Gleichgewicht gebracht, kann die gesuchte Temperatur über das ideale Gasgesetz bestimmt werden. Ein grundlegendes Problem dieses Verfahrens ist die Voraussetzung des Idealgasverhaltens, das gerade bei hoch präzisen Temperaturmessungen nicht gegeben ist. Wird statt dem idealen Gasgesetz die Virialgleichung benutzt,

$$p = \left( \frac{RT}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \frac{C(T)}{V^3} + \frac{D(T)}{V^4} + \dots \right),$$

mit  $B(T)$ ,  $C(T)$  und  $D(T)$  dem zweiten, dritten und vierten Virialkoeffizienten, kann das reale Gasverhalten besser beschrieben werden. Diese Koeffizienten wurden für eine Vielzahl von Gasen ausgewertet, z.B. [20, 21, 22]. Außerdem müssen noch Korrekturfaktoren eingerechnet werden, die sich zum Beispiel auf die Ausdehnung der Küvette beziehen oder potenzielle Verunreinigungen der verwendeten Gase berücksichtigen.

Eingesetzt werden können Gasthermometer im Bereich einiger Kelvin bis hoch zu ca. 1000 K. Allerdings sind gerade im tiefen Temperaturbereich Messgeräte, die den Dampfdruck einer kryogenen Flüssigkeit messen, genauer [23]. Die Genauigkeit dieses Verfahrens hängt zum einen von der Sorgfalt des Experimentators ab, aber auch vom Temperaturbereich. In einem Bereich von 0,5 K bis 30 K konnte eine Genauigkeit von 0,5 mK erzielt werden [23]. Diese Methode ist allerdings im Allgemeinen teuer und beschränkt sich daher auf den Einsatz in wissenschaftlichen Kalibrationsexperimenten.

Des Weiteren gibt es die Flüssigkeits-Glas-Thermometer. Sie bestehen aus einer Kapillare, die mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Da sich das Flüssigkeitsvolumen mit

steigender Temperatur ausdehnt, können die Flüssigkeitsstände gegen bekannte Fixpunkte kalibriert werden. Anschließend können diese Punkte mit einer Skala versehen werden, so dass die Temperatur abgelesen werden kann. Die Genauigkeit bei industriellen Flüssigkeits-Glas-Thermometern ist vom einzelnen Thermometer abhängig und bewegt sich zwischen 0,01 K und  $\pm 4$  K. Für den Laborbetrieb können aber präzisere Thermometer gefertigt werden, die eine Genauigkeit von  $\pm 0,005$  K erreichen können [1]. Messfehler können aufgrund von Kapillareffekten zwischen Flüssigkeit und Kapillare auftreten, so dass der Messwert an der falschen Stelle abgelesen wird. Ein anderer Faktor ist die Toleranz des Kapillardurchmessers bei der Herstellung. Ist dieser nicht konstant, so werden an den Kalibrationspunkten die Temperaturen akkurat dargestellt. Jedoch weisen Messungen zwischen diesen Kalibrationspunkten Abweichungen auf. Die Verwendung von Quecksilber als Flüssigkeit ist sehr verbreitet. Ihr Einsatz geht aber immer weiter zurück. Zum einen ist das Quecksilber gesundheitsschädlich, so dass nicht nur bei einer Beschädigung die Entsorgung sehr aufwendig ist, und zum anderen werden sie durch immer günstigere Widerstandsthermometer ersetzt, die digital auslesbar sind.

Neben Gasen und Flüssigkeiten können aber auch Feststoffe zur Temperaturmessung eingesetzt werden. So dehnen sich zwei verschiedene, miteinander verbundene Materialien (meistens Metalle) mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten ungleichmäßig aus. Das hat eine Krümmung zur Folge, die als Messgröße für die Temperatur verwendet werden kann. Auch bei diesem Verfahren ist eine Kalibrierung an bekannten Punkten notwendig. Mit dieser Methode kann eine Genauigkeit von  $\pm 1$  K erreicht werden.

Thermoelektrische Sensoren nutzen den Seebeck-Effekt aus. Dabei entsteht zwischen zwei Drähten unterschiedlichen Materials, die an beiden Enden miteinander verbunden sind, eine Thermospannung, wenn die Enden verschiedene Temperaturen haben. Diese Spannung ist abhängig von der Temperaturdifferenz und kann daher als Messgröße für die Temperatur dienen [24]. Am weitesten verbreitet sind Thermoelemente. Sie können in einem weiten Temperaturbereich zwischen 3 K und 3273 K eingesetzt werden [1]. Neben ihrer Einfachheit und Robustheit bieten sie aber auch noch andere Vorteile. So sind sie günstig in der Anschaffung, handlich und haben aufgrund ihrer Größe eine, für viele Anwendungen ausreichende Ansprechzeit. Allerdings sind sie nicht so genau wie Widerstandsthermometer. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit einer zusätzlichen Messstelle zum Abgreifen einer Referenzspannung. Thermoelemente können je nach Einsatzgebiet aus verschiedenen Metallkombinationen bestehen. Edel-

metalle werden zum Beispiel in reaktiven Systemen eingesetzt, da sie chemisch inert sind. Im niederen Temperaturbereich können hingegen auch günstige, unedle Metalle und ihre Legierungen eingesetzt werden (z.B. Nickel und Chrom). Refraktärmetalle werden aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes bei Temperaturen weit über 1300 K eingesetzt.

Wichtige Faktoren bei der Auswahl des richtigen Thermoelements sind neben der Empfindlichkeit die Kosten, der Temperaturbereich, die mechanische Beanspruchung sowie die das Thermoelement umgebene Atmosphäre. Je nach verwendeten Metallkombinationen können sie in verschiedene Typen eingeordnet und genormt werden. Das am häufigsten eingesetzte Thermoelement ist vom Typ K. Es besteht aus einer Nickel-Chrom- und einer Nickel-Aluminium-Legierung und kann in einem weiten Temperaturbereich von 23 K bis 1373 K eingesetzt werden. Ihre Genauigkeit ist nach Klassen eingeteilt und abhängig von Toleranzgrenzen bei der Herstellung. Ein Typ K Element, der Klasse 1 hat zum Beispiel eine Genauigkeit von  $\pm 1.5$  K oder  $0.004T + 1,092$  K [1].

Widerstandsthermometer basieren auch auf einem elektrischen Effekt. Sie nutzen aus, dass sich die Leitfähigkeit und damit der spezifische Widerstand mit der Temperatur ändert. Bei Metallen nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Allgemein kann der spezifische Widerstand über die Formel

$$\rho(T) = \rho_{ref} (1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \dots)$$

berechnet werden. Dabei sind  $\rho(T)$ ,  $\rho_{ref}$  die spezifischen Widerstände bei der Temperatur  $T$  bzw. bei einer bekannten Referenztemperatur. Die  $\alpha_i$  sind Materialkonstanten [25]. Gängige Materialien für die Herstellung sind Kupfer, Silber, Nickel, Platin und Gold. Diese bieten den besten Kompromiss zwischen Kosten, Empfindlichkeit und Widerstandsfähigkeit. Für sehr präzise Messungen wird Platin bevorzugt, da dieses mit hoher Reinheit hergestellt werden kann und chemisch inert ist. Platinsensoren werden in einem Messbereich von 13 K bis 1235 K eingesetzt [1]. Sie können eine Genauigkeit von  $\pm 0,002$  K am unteren Ende der Skala und von  $\pm 0,007$  K am oberen Ende der Skala erreichen [18]. Gängige kommerzielle Sensoren haben eine Genauigkeit der Größenordnung  $\pm 0,01$  K bis  $\pm 0,2$  K [1].

Werden nicht Metalle als Basismaterialien benutzt, sondern halbleitende Keramiken, so werden sie als Thermistoren bezeichnet. Sie nutzen aber auch die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur aus. Sie sind zwar nicht so genau wie Widerstandsthermometer aus den oben aufgeführten Metallen, dafür sind sie aber erheblich günstiger.

Die Kennlinie eines Transistors kann vereinfacht über die Formel

$$\rho(T) = \rho(T_0)e^{-\beta(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})}$$

dargestellt werden mit  $\rho(T)$ ,  $\rho(T_0)$  den spezifischen Widerständen bei der Temperatur  $T$  und der Temperatur  $T_0$ . Mit diesem Model wird eine Genauigkeit von  $\pm 0,7$  K im Temperaturbereich von 273 K bis 343 K erreicht [26]. Je nach verwendeter Keramik können diese Sensoren bis ca. 973 K eingesetzt werden. Allerdings ist die Langzeitstabilität der Thermistoren ein großes Problem. So kann sich der Widerstand für billige Sensoren um 1% pro Jahr verändern [26].

Halbleitende Bauteile, wie zum Beispiel eine Diode, nutzen aus, dass sich die Durchlass-/Flussspannung mit der Temperatur ändert. Sie kann mit der Formel

$$I_{el} = I_{el,sat} \left( e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right),$$

wobei  $I_{el}$  den Strom durch die Diode,  $I_{el,sat}$  den Sättigungsstrom,  $U$  die Flussspannung der Diode,  $e$  die Elementarladung und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist, beschrieben werden. Diese Bauteile werden im Bereich von 218 K bis 423 K eingesetzt. Ein großer Vorteil ist ihre Langzeitstabilität, so dass sie auch über Jahre hinweg eine Genauigkeit von  $\pm 0,8$  K erreichen können.

Ein weiteres Verfahren, die Temperatur zu bestimmen, ist die Rauschthermometrie. Sie ist eine Alternative zu den Gasthermometern, um die thermodynamische Temperatur zu messen. Sie nutzt dabei die thermische Bewegung von Elektronen aus, die eine rein zufällige Spannung aufgrund der Brown'schen Bewegung erzeugen. Bei diesem Verfahren wird der zeitliche Mittelwert des Quadrats der Spannung gemessen [3]. Mit diesem Verfahren kann sehr präzise gemessen werden, so dass eine Messunsicherheit kleiner als 0,01% erreicht wird. Hier ist die Messzeit von großer Bedeutung. Je größer diese ist, desto genauer ist das Messergebnis. Dieses Verfahren eignet sich besonders für den sehr niedrigen und den sehr hohen Temperaturbereich. Hauptsächlich wird dieses Verfahren unter extremen Bedingungen eingesetzt, bei denen andere Verfahren versagen würden (z.B. Änderung des Widerstandes eines Widerstandsthermometers bei der Messung).

Ein Grund für diesen limitierten Einsatz sind die hohen Kosten, die für aufwendiges Equipment anfallen. Da Rauschspannungen und ihre Änderung sehr klein sind, müssen sehr empfindliche und daher sehr teure Geräte angeschafft werden. Ein anderer

Grund ist die Anfälligkeit dieses Verfahrens gegenüber Störungen. Zum einen wird ein großer Teil des Frequenzbandes auch anderweitig genutzt (externe Faktoren), und zum anderen zeigen die Komponenten der Messelektronik auch Eigenrauschen (innere Faktoren) [3].

### 2.1.3. Semi-invasive Messverfahren

In vielen Fällen ist ein Kontakt zum Messobjekt nicht erwünscht. So kann der bloße Kontakt das Messergebnis verändern und somit die Temperatur verfälschen. Es kann aber auch gar nicht möglich sein einen Kontakt herzustellen, wie bei sich bewegenden Teilen, oder der Messgegenstand ist einfach zu weit weg. Außerdem könnte das Messobjekt zu heiß für das Messgerät sein oder sich in einer für das Messgerät anderweitig schädigenden Umgebung befinden. In diesen Fällen ist es notwendig, auf andere Verfahren auszuweichen.

Zu den semi-invasiven Verfahren zählen die thermochromen Flüssigkristalle, thermographische Phosphore und die wärmesensitiven Farben. Auf die thermographischen Phosphore wird in Kapitel [2.2] näher eingegangen.

Thermochrome Flüssigkristalle sind Stoffe mit einer Molekularstruktur, die sowohl Kristallite als auch eine isotrope Flüssigkeit enthalten, so dass sie die mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeit sowie die optischen Eigenschaften des kristallinen Feststoffes haben. Die Farbe solcher Flüssigkristalle ist unter anderem von der Orientierung des Kristalls, der Natur des eingestrahnten Lichts und der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit des verwendeten Sensors abhängig. Die Orientierung der Kristalle ist temperaturabhängig, so dass einstrahlendes Licht bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich gestreut wird. Das hat eine Farbänderung zur Folge, die mit geeigneten Kameras aufgezeichnet werden kann. Bevor diese Kristalle zu Temperaturmessungen eingesetzt werden können, müssen sie auf die einzelnen Farben kalibriert werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt bei  $\pm 1$  °C im Bereich von -40 °C bis 283 °C [27]. Thermochrome Flüssigkristalle werden hauptsächlich in medizinischen Anwendungen eingesetzt, aber zum Beispiel auch, um die Temperaturverteilung in Fluiden zu bestimmen. Dort werden sie dem Fluid in eingekapselter Form hinzugegeben [28].

Ist nur die maximal erreichte Temperatur bei einem Prozess von Interesse oder interessiert nur, ob eine gewisse Temperatur überschritten wurde, so können wärmesensitive Farben oder Feststoffe eingesetzt werden. Hier wird ausgenutzt, dass diese bei einer

bekanntem Temperaturbereich schmelzen. Sie sind erhältlich für einen Temperaturbereich von 40 °C bis 1350 °C und haben eine Genauigkeit von  $\pm 5$  °C [1].

#### 2.1.4. Nichtinvasive Messverfahren

Der Nachteil von invasiven und semi-invasiven Messverfahren ist, dass sie den Umgebungsbedingungen des Messobjekts ausgesetzt sind. Das können zum Beispiel hohe Temperaturen oder aber auch chemisch reaktive Stoffe sein. Nicht jedes Messgerät hält solchen Bedingungen stand. Das ist ein großer Vorteil der nicht-invasiven Methoden. Ähnlich wie semi-invasive Methoden können sie bei bewegten Messobjekten eingesetzt werden, und ein Einsatz über große Entfernungen ist möglich, da auch hier kein Kontakt zum Messobjekt bestehen muss. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahren ist nicht nur die punktweise Temperaturentnahme, sondern zusätzlich die Möglichkeit zweidimensionale Temperaturfelder zu erstellen.

Ein Großteil der Messverfahren nutzt dabei das elektromagnetische Spektrum als Messgröße. So nutzen Pyrometer das Infrarot-Spektrum, optische Messverfahren wie die Emissions- und Absorptionsspektroskopie, Streuungs- und Lumineszenzspektroskopie das sichtbare bis ultraviolette Spektrum. Die Ausnahme dabei bildet die akustische Temperaturmessung, die auf der Messung der Schallgeschwindigkeit basiert.

Die Infrarot-Spektroskopie kann in einem weiten Temperaturbereich von 50 K bis 6000 K eingesetzt werden. Jeder Körper emittiert aufgrund seiner absoluten Temperatur Strahlung, die zu Temperaturmessungen genutzt werden kann. Grundlage für diese Methode ist das Planck'sche Strahlungsgesetz

$$E_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}$$

und das Stefan-Boltzmann Gesetz

$$\dot{W}_{ideal} = \sigma AT^4$$

[1, 29, 30]. Das Planck'sche Strahlungsgesetz beschreibt die spektrale spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers bei einer gegebenen Temperatur und Wellenlänge und das Stefan-Boltzmann Gesetz die Änderung der abgestrahlten Leistung eines schwarzen Körpers mit der Temperatur. Ein realer Körper hingegen emittiert nur einen

Bruchteil der Strahlung eines schwarzen Körpers. Seine Emissivität ist definiert als

$$\epsilon = \frac{\dot{W}_{real}}{\dot{W}_{ideal}}.$$

Für reale Körper ist die Emissivität über den gesamten spektralen Bereich nicht konstant und von der Wellenlänge, der Temperatur aber auch von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Er wird auch als selektiver Strahler bezeichnet. Daher können Messungen, die auf diesem Prinzip beruhen mit sehr großen Fehlern behaftet sein. Die Unkenntnis über die Emissivität kann aber mit der Verhältnispyrometrie umgangen werden. Hier kürzt sich im Idealfall eines grauen Strahlers die Emissivität heraus, da hier zwei Messungen bei verschiedenen Wellenlängen ins Verhältnis gesetzt werden. Jedoch besteht auch hier das Problem, dass die Emissivität über den Wellenlängenbereich nicht konstant ist [29, 2].

Es gibt nun verschiedene Strahlungsdetektoren, die auch einen Einfluss auf die Genauigkeit haben. So gibt es die Glühfadenpyrometer, die thermalen Detektoren sowie die photoelektrischen Detektoren. Glühfadenpyrometer arbeiten mit dem Vergleich der ausgestrahlten Leistung des Messobjekts und der ausgestrahlten Leistung eines Glühfadens. Dabei wird der Strom durch den Glühfaden als Messgröße für die Temperatur benutzt. Die Genauigkeit von solchen Pyrometern liegt bei  $\pm 1\text{K}$  bei  $1048\text{ K}$  und bei  $\pm 5\text{ K}$  bei  $1498\text{ K}$ . Allerdings ist hier das subjektive Empfinden des Experimentators ein großer Einflussfaktor auf den Messfehler. Thermische Detektoren wandeln die absorbierte elektromagnetische Strahlung in Wärme um, so dass die Temperatur des Detektors verändert wird. Dabei können dann verschiedene physikalische Größen zur Quantifizierung der Temperatur herangezogen werden, wie zum Beispiel der elektrische Widerstand (siehe 2.1.2). Mit ihnen können Genauigkeiten von  $0,2\%$  erreicht werden. Photoelektrische Detektoren nutzen den photoelektrischen Effekt aus, d.h. einstrahlende Photonen lösen Elektronen aus einer Metalloberfläche heraus oder ändern die Leitfähigkeit von Halbleitern. Im Gegensatz zu thermischen Detektoren haben sie eine geringere Ansprechzeit, dafür sind sie aber mit  $0,5\%$  weniger genau [1].

Mit der Pyrometrie kann auch in Gasen und Flammen gemessen werden, auch wenn ihr Einsatz hier sehr limitiert ist. Die Flammen oder Gase müssen zum Beispiel sehr rußhaltig sein, damit Partikel vorhanden sind, die Schwarzkörperstrahlung emittieren. Gerade in Flammen und Fluiden hat sich eine Vielzahl anderer Methoden bewährt, so zum Beispiel die Absorptions- und Emissionsspektroskopie mit einer Genauigkeit von  $15\%$ , die spontane Rayleigh- und Raman-Streuung, kohärente anti-Stokes-Raman-

Streuung (CARS) sowie die laserinduzierte Fluoreszenz.

Bei der spontanen Rayleigh-Streuung wird mit einem Laser ein Gas durchleuchtet und die elastische Streuung von Photonen an kleinen Partikeln ausgenutzt. Diese Bestrahlung ruft eine Dopplerverbreiterung des Lasersignals hervor, die temperaturabhängig ist und gemessen werden kann. Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt bei 1% im Bereich von 20-2500 °C. Finden inelastische Stöße zwischen Molekülen und Photonen statt, so dass Phononen mit der Frequenz  $\Omega$  entstehen, so wird von Raman Streuung gesprochen. Im Spektrum der gestreuten Strahlung treten dann neben einem Signal bei der Frequenz  $\omega_0$  des eingestrahnten Lasers auch Signale auf, die um die Frequenz  $-\Omega$  (Stokes-Linien) und um die Frequenz  $+\Omega$  (anti-Stokes-Linien) verschoben sind. Das Intensitätsverhältnis dieser beider Linien ist temperaturabhängig [2]:

$$\frac{I(\omega_0 + \Omega)}{I(\omega_0 - \Omega)} \sim e^{-\frac{h\Omega}{2\pi k_B T}}.$$

Eingesetzt werden kann diese Methode, ähnlich wie die Rayleigh-Streuung, in einem Bereich von 20-2230 °C. Ihre Genauigkeit ist mit 7% nur viel geringer [1, 31].

Die kohärente anti-Stokes-Raman-Streuung ist ein aufwendigeres Verfahren als die beiden vorangegangenen, weil hier zwei Laser mit unterschiedlichen Frequenzen benötigt werden. Die Frequenzen werden so gewählt, dass ihre Differenz  $\omega_1 - \omega_2$  der Schwingungsfrequenz eines strahlenden Ramanübergangs eines im Gas vorhandenen, angeregten Moleküls entspricht, so dass eine Resonanzverstärkung stattfindet. Dieses Molekül sendet anschließend linear polarisiertes Licht mit der Frequenz  $2\omega_1 - \omega_2$  aus. Da die Besetzung der Rotationszustände der Moleküle temperaturabhängig ist, wächst die Intensität der anti-Stokes-Linien mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten kann beobachtet und zu Temperaturmessungen benutzt werden. Dieses Verfahren ist in einem Bereich von 20 °C - 2000 °C mit einer Genauigkeit von 5% anwendbar [1, 32].

Mit der laserinduzierten Fluoreszenz kann neben der Temperatur auch die Konzentration bestimmter Spezies bestimmt werden. Sie kann in einem weiten Temperaturbereich von 200 K bis 3000 K eingesetzt werden und erreicht dabei eine Genauigkeit von ungefähr 5% bei 2000 K [1]. In anderen Arbeiten kann aber auch eine höhere Genauigkeit gefunden werden, so z.B. in [33] von 70 K bei 2100 K und in [34] von 50 K bei 2040 K. Dies entspricht einer Genauigkeit von 3,3% im ersten Fall und von 2,5% im zweiten Fall. Bei diesem Verfahren werden die Moleküle eines Gases mit einem Laser in höhere Zustände angeregt, und anschließend wird das Emissionsspektrum gemessen.

Nun kann aus dem Verhältnis der Intensitäten einzelner Übergänge Rückschlüsse auf die Besetzung des Grundzustandes und damit auf die Temperatur gezogen werden [1].

Die akustische Thermographie benutzt keine elektromagnetischen Wellen, sondern Schallwellen und kann bei Feststoffen und Fluiden angewendet werden. Die Schallgeschwindigkeit setzt sich grundsätzlich aus einem Modul und der Dichte zusammen:

$$v_{Schall} = \sqrt{\frac{Modul}{Dichte}}.$$

Da die Dichte temperaturabhängig ist, das Modul jedoch temperaturunabhängig und damit die Schallgeschwindigkeit ebenfalls temperaturabhängig, kann diese gemessen werden, um die Temperatur zu bestimmen. Dieses Verfahren kann zwischen 20 °C und 1000 °C eingesetzt werden und erreicht eine Genauigkeit von  $\pm 5$  °C [1, 35].

## 2.2. Thermographische Phosphore

### 2.2.1. Einleitung

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt wurde, gibt es eine Vielzahl von Temperaturmessverfahren. Jedes Verfahren hat seine Vorteile. So können einzelne Verfahren dort angewendet werden, wo andere versagen oder sie bieten eine höhere Messgenauigkeit. Auch die thermographischen Phosphore bieten im Vergleich zu anderen Methoden neue Möglichkeiten. So können mit ihnen zum Beispiel Messungen in leuchtenden Medien durchgeführt werden, ein Messumfeld, in dem herkömmliche Pyrometer versagen. Des Weiteren ist die Kenntnis der Emissivität, die in vielen Fällen nur geschätzt werden kann, nicht notwendig und verringert so die Fehleranfälligkeit. Da es sich um ein semi-invasives Verfahren handelt, wird auch nicht unmittelbar die Messumgebung gestört.

Ein thermographischer Phosphor besteht aus einem Wirtsmaterial und hineindotierten Aktivatorionen, meistens Elemente der Übergangsmetalle oder der seltenen Erden. Sie werden in der Regel als Pulver hergestellt und anschließend mit einem Kleber fixiert. Das hat aber den Nachteil, dass die Partikel teilweise nicht gut haften und eine geringe Temperaturstabilität aufweisen. Außerdem kann durch die Aufbringung der Pulver die Schichtdicke nur schwer kontrolliert werden. Daher wurden thermographische Phosphorschichten in der vorliegenden Arbeit direkt mit Methoden der Dünnschichttechnik aufgebracht. Durch die Anwendung dieser beider Methoden lassen sich oben genannte

Nachteile umgehen. Außerdem sind viele Bauteile bereits mit einer Schicht überzogen; sei es zum Korrosionsschutz, zur Wärmedämmung oder zur Verbesserung der Abriebfestigkeit, um nur einige Beispiele zu nennen. Dann können die Aktivatorionen direkt in diese Schichten, in dieser Arbeit am Beispiel von Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid, eingebaut und zusätzlich zu ihrer primären Funktion als Temperatursensor genutzt werden.

Wird diese Schicht nun mit einer Lichtquelle (z.B. Laser oder LED) zum Leuchten angeregt, so kann anschließend das Phosphoreszenzsignal gemessen werden. Dabei kann sich bei einer Temperaturänderung die Wellenlänge des Phosphoreszenzsignals verschieben, die Intensität kann sich ändern oder es kann eine Änderung der Phosphoreszenzlebensdauer gemessen werden.

Die nachfolgenden Abschnitte geben einen Überblick über die physikalischen Grundlagen von Phosphoreszenzprozessen, Wirtsmaterialien und Aktivatorstoffen, sowie Herstellungsmöglichkeiten und Anwendungen.

### 2.2.2. Physikalische Grundlagen

Ein elektronischer Übergang beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem elektrischem Dipolmoment und dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung. Die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs hängt vom elektrischen Dipolmoment  $\mu$  ab. Ist dieses gleich null, können auch keine elektronischen Übergänge stattfinden. Haben aber die Wellenfunktionen des Ausgangszustands und des Endzustands die gleiche Parität so ist  $\mu = 0$  und es kann kein elektronischer Übergang stattfinden. Die Verallgemeinerung führt auf die Laport'sche Auswahlregel, die besagt, dass die Parität eines Zustands durch  $(-1)^l$  beschrieben werden kann, wobei  $l$  die Drehimpulsquantenzahl ist.

Ist ein elektronischer Übergang verboten, so kann aber immer noch das magnetische Dipolmoment mit dem magnetischen Feld der einfallenden Strahlung wechselwirken. Im Gegensatz zu elektronischen Übergängen sind diese bei gleicher Parität des Ausgangs- und Endzustands erlaubt und bei verschiedener verboten.

Wird bei den Auswahlregeln noch berücksichtigt, dass die Elektronen eines Ions auch untereinander wechselwirken und dass eine Spin-Bahn-Kopplung vorhanden ist, können die Auswahlregeln eines Ions folgendermaßen geschrieben werden:

- Für  $^{2S+1}L$  Zustände können Übergänge für  $\Delta S = 0$  und  $\Delta L \neq 0$  stattfinden.

- Für  $^{2S+1}L_J$  Zustände können Übergänge mit  $\Delta J = \pm 1, 0$  stattfinden.  $J = 0 \rightarrow J = 0$  ist aber verboten.

Dabei bezeichnet  $L$  die Drehimpulsquantenzahl,  $S$  die Spinquantenzahl und  $J$  die Gesamtdrehimpulsquantenzahl ( $L + S$ ) des Ions [4, 36, 37].

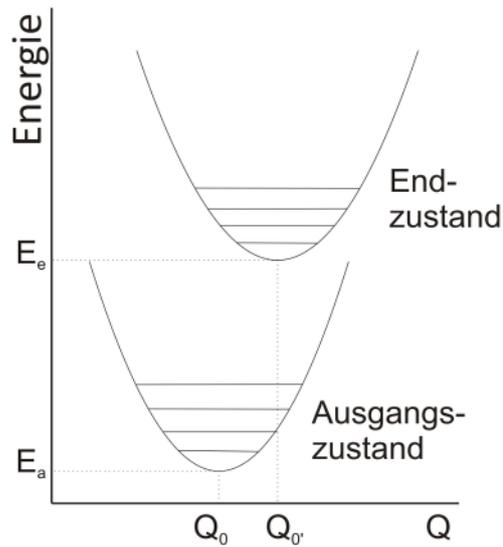
Eine Art der Darstellung der Energiezustände eines Aktivatorions bietet das Konfigurationskoordinatendiagramm (siehe Abbildung 2.1). In diesem wird zusätzlich noch die Relativbewegung eines Ions zu seinen Nachbarionen berücksichtigt und eine neue Koordinate, die sogenannte Konfigurationskoordinate  $Q$ , eingeführt. Sie ist definiert als der Abstand zwischen dem Aktivatorion und den umliegenden Gitterionen unter der Annahme, dass dieser für alle Gitterionen gleich groß ist.

Es muss aber noch eine zweite Annahme getroffen werden. Da die Kerne viel schwerer sind als ihre Elektronen, bewegen sie sich viel langsamer als diese. Diese Annahme wird auch als Born-Oppenheimer-Näherung oder adiabatische Näherung bezeichnet. Mit dieser Annahme können die Eigenfunktionen des Aktivatorions in einen Faktor, der die Relativbewegung zu seinen Nachbarionen beschreibt, und einen Faktor, der die energetische Elektronenkonfiguration des Ions beschreibt, separiert werden.

Im Konfigurationskoordinatendiagramm wird die Energie gegen die Konfigurationskoordinate aufgetragen (Abbildung 2.1). Die Kurven bilden die Potentialkurven ab, und die horizontalen Linien veranschaulichen die einzelnen Vibrationszustände. In einer ersten Näherung können die Potentialkurven durch Parabeln in Anlehnung an den harmonischen Oszillator beschrieben werden. Die Konfigurationskoordinate des Ausgangszustandes  $Q_0$  muss nicht notwendigerweise die gleiche sein wie die des Endzustandes  $Q_0'$ . Im Gegensatz zum Jablonski-Diagramm sind im Konfigurationskoordinatendiagramm die Auslenkungen um den Gleichgewichtszustand erkennbar und dass diese mit steigendem Vibrationszustand zunimmt [37, 38, 39].

Lumineszenzprozesse werden durch die Anregung mit einer Lichtquelle veranlasst. Diese regt Moleküle in höhere Energiezustände an. Fallen diese Moleküle wieder in den Grundzustand zurück, geben Sie Energie ab. Das kann in Form von Licht geschehen, aber auch durch nicht-leuchtende Prozesse wie zum Beispiel durch inelastische Stöße mit anderen Teilchen.

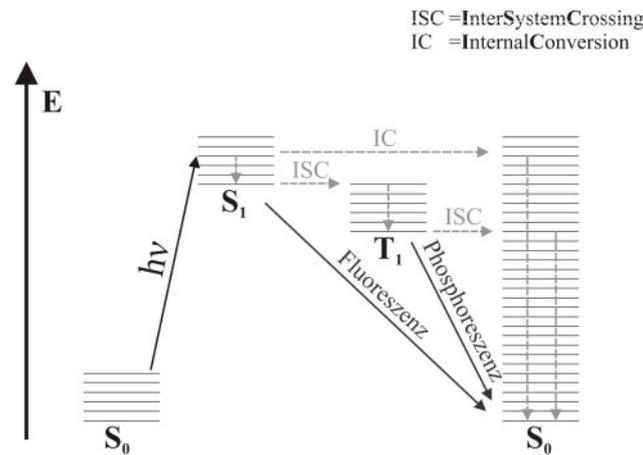
Moleküle können nur diskrete Energieniveaus besetzen, sogenannte elektronische Zustände. Orbitale mit abgesättigtem Spin werden als Singulett-Zustände (S) bezeichnet, so dass der Gesamtspin null ist. Triplett-Zustände (T) haben hingegen Spin Orientierungen und somit einen Gesamtspin von eins. Zusätzliche Indizes geben noch das



**Abbildung 2.1.:** Vereinfachtes Konfigurationskoordinatendiagramm

Energieniveau an. Der Index 0 bezeichnet dabei den Grundzustand, der Index 1 den ersten angeregten Zustand und jede weitere ganze Zahl den nächst höheren Zustand (siehe Abbildung 2.2) [6]. Diese Zustände können noch weiter in ihre Rotations- und Schwingungszustände unterteilt werden (horizontale Linien über den Zustandsbezeichnungen in Abbildung 2.2).

Wird nun Energie  $h\nu$  von einem Molekül/Ion absorbiert, wird es in einen angeregten Zustand angehoben. Von hier aus kann es nun in den untersten Vibrationszustand relaxieren, indem es durch Stöße Energie an seine Umgebung abgibt. Liegt dieser unterste Vibrationszustand nah genug am höchsten Vibrationszustand des nächst tiefer liegenden Orbitals, so kann das Molekül in das niedrigere Orbital wechseln. Dieser Prozess wird als interne Konversion bezeichnet. Die Umgebung kann aber nicht so viel Energie aufnehmen wie nötig wäre, um in den Grundzustand zu gelangen. Dadurch existiert dieser Zustand lange genug, um seine Energie durch spontane Emission abzugeben. Dieser leuchtende Energieübergang von einem Zustand in einen anderen gleicher Multiplizität (In Abbildung 2.2 von  $S_1 \rightarrow S_0$ ) wird als Fluoreszenz bezeichnet. Findet dieser leuchtende Übergang hingegen zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität statt (in Abbildung 2.2 von  $T_1$  nach  $S_0$ ), so wird von Phosphoreszenz gesprochen. Ein Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ist eigentlich auf Grund der Auswahlregeln verboten. Er kann aber stattfinden, wenn die Spin-Bahn-Kopplung groß genug ist, so dass die Elektronenspins entkoppelt sind. Dann wird solch



**Abbildung 2.2.:** Jablonski Diagramm für verschiedene Lumineszenzprozesse

ein Übergang schwach erlaubt, und dieser Prozess wird als „Intersystem Crossing“ bezeichnet. Das hat zur Folge, dass die Abgabe der Energie zwar stattfinden kann, aber dieses nur sehr langsam geschieht, was zu einem längeren Nachleuchten als bei der Fluoreszenz führt [6, 40].

Es gibt nun eine Reihe von Faktoren, die die Phosphoreszenz beeinflussen. Zum einen beeinflusst die Konzentration des Dotierstoffes die Phosphoreszenzeigenschaften, wie Intensität, spektrale Verteilung, Anstiegs- und Abfallzeit. Ist der Dotierstoff in hinreichend kleinen Mengen im Wirtsmaterial vorhanden, so kann jedes einzelne Dotierion als isoliert betrachtet werden, und es treten keine Wechselwirkungen mit anderen Dotierionen auf. Erreicht die Konzentration des Dotierstoffs aber einen gewissen Grenzwert, so können die einzelnen Ionen nicht mehr als isoliert betrachtet werden. Dadurch haben die Ionen die Möglichkeit untereinander Energie auszutauschen, was strahlungslos geschieht. Mit steigender Dotierstoffkonzentration nimmt also auch die Wahrscheinlichkeit zu, Energie strahlungslos auf ein benachbartes Dotierion zu übertragen. Dieser Prozess wird auch als Konzentrationslöschung bezeichnet [37].

Zum anderen stellen sich bei hohen Anregungsleistungen sogenannte Sättigungseffekte ein. Diese kennzeichnen sich dadurch, dass ab einer phosphorspezifischen Grenzleistung die Phosphoreszenzintensität wieder abnimmt. Dieser Effekt ist auch temperaturabhängig. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner ist die Grenzleistung. Die Anregungsleistung kann aber auch einen Einfluss auf die Abklingzeit der Phosphoreszenz haben. Mit einer höheren Anregungsleistung steigt auch die Wahrscheinlichkeit,

zwei angeregte Aktivatorionen hinreichend nah beieinander zu finden um miteinander wechselzuwirken. Damit bietet sich eine zusätzliche Möglichkeit, Energie strahlungslos auszutauschen und somit die Phosphoreszenzlebensdauer herabzusetzen [5, 6].

Ein anderer wichtiger Einflussfaktor, der die Intensität und die Abklingzeit herabsetzt, ist das Vorhandensein von Verunreinigungen. Hier spielen die Übergangsmetalle eine wichtige Rolle. Der Grund dafür ist, dass sie die Anregungsenergie absorbieren und damit die Anzahl der angeregten Phosphoreszenzzentren herabsetzen. Außerdem ist der nichtstrahlende Energieaustausch zwischen angeregten Aktivatorionen und Verunreinigungen sehr effektiv, so dass Phosphoreszenzlöschungen stattfinden [5, 6].

Auf der anderen Seite gibt es aber auch sogenannte Sensibilisatoren, die das Gegenteil der Phosphoreszenzlöschung bewirken. Wird ein solcher Sensibilisator einem Phosphor beigefügt, erhöht sich dessen Phosphoreszenzintensität. Voraussetzungen, ob sich ein Material als Sensibilisator eignet, sind einerseits die spektrale Lage der Absorptionsbanden und andererseits die Lage der Energieniveaus. Das heißt, dass ein Sensibilisator weder bei der Wellenlänge absorbieren darf, bei der das Phosphormaterial emittiert noch bei der Anregungswellenlänge, um dem Aktivator nicht die Energie wegzunehmen. Die Energieniveaus des Sensibilisators müssen über denen des Aktivators liegen, um diesen mit Energie zu versorgen [5, 6].

### 2.2.3. Dotierstoffe

Als Aktivatorionen werden häufig Elemente der Übergangsmetalle eingesetzt. Werden Atome der Übergangsmetalle ionisiert, verlieren sie die äußeren 4s Elektronen, so dass sie folgende Elektronenkonfiguration haben:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$ , wobei  $1 < n < 10$  ist und die Anzahl der 3d Elektronen angibt. Der einfachste Fall ist  $n=1$  und entspricht dem dreifach positiv geladenen Titan ( $Ti^{3+}$ ). Das  $Cr^{3+}$  Ion hat zum Beispiel drei Elektronen im 3d-Orbital. Diese Elektronen sind verantwortlich für optische Übergänge. Abgeschlossene Orbitale leisten dazu keinen Beitrag. Die 3d-Orbitale in Übergangsmetallen haben große Bohr'sche Radien und sind nicht durch weiter außenliegende besetzte Orbitale abgeschirmt, so dass das umliegende Kristallfeld einen großen Einfluss auf diese Elektronen hat [36, 37].

Sobald Ionen der Übergangsmetalle in einen Festkörper eingebracht werden, ändern sich auch die spektroskopischen Eigenschaften, ihre entarteten Energieniveaus werden aufgespalten oder verschoben. Die Aufspaltungen können mit Hilfe der Kristallfeld-

**Tabelle 2.1.:** Elektronenkonfiguration von trivalenten Selten-Erd-Ionen im Grundzustand

Atomnr.	Element	4f Elektronen							S	L	J
									$\sum s$	$\sum l$	$\sum(l + s)$
63	Eu <sup>3+</sup>	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	0	
65	Tb <sup>3+</sup>	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	
66	Dy <sup>3+</sup>	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	
67	Ho <sup>3+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	2	6	8	
68	Er <sup>3+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3/2	6	15/2	
69	Tm <sup>3+</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	5	6	

theorie vorhergesagt werden. In vielen Fällen ist das Aktivatorion von sechs Gitterionen umgeben (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Wird nun angenommen, dass die Abstände der Gitterionen zum Aktivatorion äquidistant sind, kann diese oktaedrische Anordnung als Punktgruppe mit  $O_h$  Symmetrie angesehen werden. Leichte Abweichungen von dieser Symmetrie können anschließend mit Verfahren der Störungstheorie behandelt werden. Dabei kann die Spin-Bahn-Kopplung aufgrund der kleinen Kerne und dem viel größeren Einfluss des Kristallfeldes vernachlässigt werden. Die Energiezustände können also ohne Berücksichtigung des Gesamtdrehimpulses angegeben werden:  $^{2S+1}L$ . Diese Kristallfeldaufspaltungen wurden zuerst von Sugano und Tanabe berechnet und in nach ihnen benannten Diagrammen dargestellt [37, 38]. Diese Diagramme arbeiten mit Vielfachen der sogenannten Racah-Parameter, die ein Maß für die Energieaufspaltungen sind und die Stärke der Wechselwirkung unter den Elektronen beschreiben. Sie bieten ein sehr hilfreiches Mittel, Emissionen in Spektren von Übergangsmetallen einzelnen Übergängen zuzuordnen [37, 38, 41].

Neben den Übergangsmetallen werden auch Elemente der Seltenen Erden häufig eingesetzt. Selten-Erd-Elemente werden in der Regel als zwei- oder dreiwertige Kationen ins Kristallgitter eingebaut, so dass bei dreifach geladenen Ionen 5d, 6s und teilweise auch 4f Elektronen nicht vorhanden sind. Die elektronischen Übergänge finden also nur zwischen den 4f<sup>n</sup> Elektronenkonfigurationen statt. Im Gegensatz zu Übergangsmetallen sind das aber keine außenliegenden Elektronen, sondern sie sind noch von den vollen 5s und 5p Orbitalen abgeschirmt, so dass ein umliegendes Kristallfeld einen viel geringeren Einfluss auf die Übergänge hat. Tabelle 2.1 fasst die Elektronenkonfiguration der in dieser Arbeit verwendeten Seltenen Erden zusammen. Da das Kristallfeld jetzt aber nur noch schwach wechselwirken kann und die Kerne im Gegensatz zu den Übergangsmetallen sehr schwer sind, muss bei Energiebetrachtungen die Spin-Bahn-Kopplung

berücksichtigt werden, so dass die Notation für die Energiezustände um die des Gesamtdrehimpulses erweitert werden muss:  $^{2S+1}L_J$ , wobei  $J$  der Gesamtdrehimpuls ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Spektren der Selten-Erd-Ionen ähnlich sein sollten, unabhängig vom umgebenden Kristall. Die Spektren der Selten-Erd-Ionen hat erstmals G.H. Dieke in einem Diagramm zusammengestellt, das nach ihm benannt wurde [42]. Dieses Dieke-Diagramm gibt die Energiezustände relativ zum Grundzustand von allen dreiwertigen Selten-Erd-Elementen wieder. Zusätzlich sind die Zustände gekennzeichnet, von denen strahlende Übergänge zu erwarten sind. So können den gemessenen Phosphoreszenzsignalen im Spektrum einzelne Übergänge zugeordnet werden. Auch wenn Ionen dieser Elemente in verschiedene Kristalle hineindotiert werden, sollten sich die Energiewerte nicht grundsätzlich ändern [41, 43].

#### 2.2.4. Analyse des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals

Wird ein Phosphor gepulst angeregt, so kann das Phosphoreszenzsignal zeitaufgelöst gemessen und das Abklingverhalten der Phosphoreszenz untersucht werden. Das gepulste Anregen hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte der Anzahl  $N$  der angeregten Lumineszenzzentren nicht mehr stationär ist. Sie können durch einen strahlenden oder nicht-strahlenden Übergang in den Grundzustand zurück gelangen. Im Allgemeinen kann die zeitliche Entwicklung der Anzahl der angeregten Zustände über folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t).$$

Hierbei ist  $A_T$  die Gesamtrate, die sich zusammensetzt aus einer Rate für die Beschreibung strahlender Übergänge  $A$  und einer Rate  $A_{ns}$  für nicht-strahlende Übergänge, so dass  $A_T = A + A_{nr}$ . Die Lösung dieser Gleichung ist eine Exponentialfunktion:

$$N(t) = N_{(t=0)} e^{-A_T t},$$

wobei  $t = 0$  dem Zeitpunkt entspricht, bei dem die Lichtquelle ausgeschaltet wird.  $N$  ist nun proportional zur Intensität  $I$  der abgestrahlten Leistung, die eine messbare Größe ist, und über den Zusammenhang  $I(t) = const \cdot N(t)$  mit ihr verbunden ist. Für die emittierte Strahlungsintensität ergibt sich also auch ein exponentieller Abfall der

Form

$$I_{em}(t) = I_{(t=0)}e^{-A_T t}.$$

Die Lebensdauer eines Phosphoreszenzsignals ist definiert über den Kehrwert der Gesamtrate  $A_T$  zu  $\tau = \frac{1}{A_T}$  und gibt die Zeit an, in der die Intensität auf  $I_{(t=0)}/e$  abgefallen ist. Das entspricht ungefähr einer Abnahme auf 37% der ursprünglichen Intensität. Wird  $\log(I(t))$  gegen die Zeit graphisch aufgetragen, so entspricht die resultierende Geradensteigung der Lebensdauer  $\tau$  [5, 7, 37, 38]. Die Lebensdauer kann sich mit der Temperatur verändern und somit als Parameter für Temperaturmessungen benutzt werden.

In den seltensten Fällen wird aber ein Phosphoreszenzsignal mono-exponentiell abfallen [7]. Meistens werden mehrere Zustände gleichzeitig angeregt, so dass sich die emittierten Intensitäten überlagern können. Geschieht dies bei verschiedenen Wellenlängen, können sie noch durch ein Filtersystem separiert werden. Emittieren sie hingegen im gleichen Wellenlängenbereich müssen diese zusätzlichen Prozesse bei der Modellierung berücksichtigt werden. Überlappen sich zum Beispiel Emissionen von verschiedenen Energiezuständen oder finden diese aus unterschiedlichen Aktivatorpopulationen statt (d.h. Besetzung verschiedener kristallographischer Lagen im Kristall), führt dies zu einem multi-exponentiellen Abfall. Dies kann über eine Aufsummierung einzelner Exponentialfunktionen modelliert werden:

$$I(t) = \sum_i I_{(t=0),i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (2.1)$$

Auf der anderen Seite können die Aktivatorionen ihre Energie aber auch durch strahlungslos auf sie umliegende Ionen übertragen. Bei der Konzentrationslöschung wird die Energie strahlungslos auf andere Aktivatorionen übertragen oder es sind Verunreinigungen im Gitter vorhanden, die ebenfalls die Energie strahlungslos aufnehmen. In beiden Fällen weist Gleichung 2.1 eine kontinuierliche Verteilung der Lebensdauern auf oder anders ausgedrückt einen stets gekrümmten exponentiellen Abfall, wenn  $\log(I(t))$  gegen  $t$  aufgetragen wird [7, 38].

An diese Phosphoreszenzsignale kann auf der einen Seite eine empirische Funktion angepasst werden, wie zum Beispiel die Kohlrausch-Williams-Watts Gleichung [7, 44, 45]:

$$I(t) = I_{(t=0)} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/d}}. \quad (2.2)$$

Diese Gleichung wurde 1863 zum ersten Mal von Kohlrausch eingeführt, um das mecha-

nische Kriechen von Glasfasern zu beschreiben, und sie wurde 1970 dann von Williams und Watt verwendet, um das zeitliche Verhalten der Dielektrizitätskonstante von Polymeren zu beschreiben. Später wurde diese Gleichung auf verschiedene experimentelle Daten angewendet.

Auf der anderen Seite können diese Energietransferprozesse aber auch mit einer Funktion modelliert werden, mit der die dominanten Wechselwirkungsmechanismen zwischen Akzeptor- und Donatorionen bestimmt werden können:

$$I(t) = I_{(t=0)} e^{-\left(\frac{t}{\tau} + \text{const} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/d}\right)}. \quad (2.3)$$

Der erste Summand im Exponenten beschreibt den zeitlichen Phosphoreszenzabfall in der Abwesenheit von Akzeptoren, so dass die Donator-Phosphoreszenz über ein monoexponentiellenn Abfall beschrieben werden kann. Sind aber zusätzlich noch Akzeptorionen anwesend, können die Donatorionen mit diesen über multipolare Kräfte wechselwirken und somit Energie austauschen. Dieser Energieaustausch wird mit dem zweiten Summanden im Exponenten beschrieben. Der Faktor  $d$  ist dabei 6 für einen elektrischen Dipol-Dipol-Übergang, 8 für einen elektrischen Dipol-Quadrupol-Übergang und 10 für einen elektrischen Quadrupol-Quadrupol-Übergang. Diese Werte für  $d$  resultieren aus der Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{DA}$  vom Abstand  $r$  der Donatorionen zu den Akzeptorionen, die mit einem Potenzgesetz beschrieben werden können mit  $W_{DA} \sim 1/r^d$ . Der konstante Vorfaktor  $\text{const}$  im Exponenten ist ebenfalls vom vorliegenden Übergang abhängig, aber auch von der Konzentration der Akzeptorionen. Mit dieser Funktion lassen sich unter anderem die Konzentrationslöschung bei hohen Aktivatorkonzentrationen beschreiben [37, 38, 46, 47, 48].

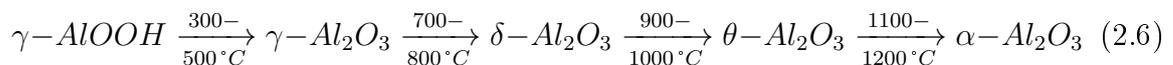
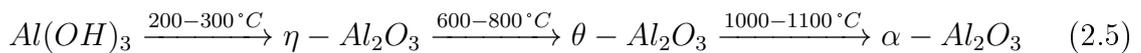
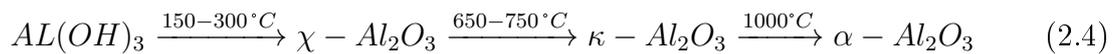
### 2.2.5. Wirtsmaterialien

Es existieren eine Reihe geeigneter Wirtsmaterialien, mit denen Temperaturmessungen durchgeführt werden können, wie zum Beispiel  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{YAG}$ ,  $\text{LaOCl}$  und  $\text{CaWO}_4$ , um nur einige zu nennen. Der Nachteil dieser Wirtsmaterialien ist, dass sie noch zusätzlich auf dem Messobjekt fixiert werden müssen. Da aber die meisten Bauteile schon mit einer Schicht überzogen werden, bietet es sich an, die Aktivatorionen direkt in diese Schicht mit einzubauen. Dadurch können Prozessschritte bei der Beschichtung eingespart werden und der Phosphor stört die Messumgebung nicht mehr, als es die vorhandene Schicht nicht sowieso schon tut. Hier bieten sich nun

zum Beispiel Aluminiumoxid und Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid an. Beide Materialien haben breite Anwendungsfelder. Auch die Kombination von Aluminiumoxid mit anderen Schichten, auch Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid, wird häufig verwendet. Dabei werden die ausgezeichneten Deckungseigenschaften von Aluminiumoxid ausgenutzt und als Zwischenschicht für nicht so gut deckende Schichten verwendet [5, 49].

## Aluminiumoxid

Wenn von Aluminiumoxid gesprochen wird, wird meistens die thermodynamisch stabile Phase, die  $\alpha$ -Phase gemeint. Im mittleren Temperaturbereich (400 bis 1000 °C) entstehen aber auch eine Reihe anderer metastabiler Phasen. Es ist aber nicht möglich eine übersichtliche Gegenüberstellung herauszuarbeiten, da mehr als 20 verschiedene Übergangsformen zurzeit bekannt sind und diese abhängig vom Herstellungsprozess und der Temperatur sind. Im Folgenden (siehe 2.4 bis 2.6) sind beispielhaft Phasenumwandlungen aus drei verschiedenen Ausgangsstoffen gegeben.



Die  $\chi$ -Phase entsteht bei der Dehydration von Hydrargillit ( $Al(OH)_3$ ). Bei weiterem Abbau von Hydrargillit bildet sich die wasserhaltige  $\kappa$ -Phase aus. Diese geht anschließend in die  $\alpha$ -Phase über (2.4). Die  $\eta$ -Phase bildet sich dahingegen bei der Dehydration von Bayerit ( $Al(OH)_3$ ). Im Gegensatz zur  $\gamma$ -Phase, die sich bei gleichen Temperaturen aus der Dehydration von Böhmit ( $\gamma - AlOOH$ ) bildet, hat sie eine höhere Porosität und somit eine höhere spezifische Oberfläche, welche eine bessere katalytische Aktivität mit sich bringt. Bei weiterem Abbau von Bayerit bildet sich die  $\theta$ -Phase aus und geht anschließend in  $\alpha - Al_2O_3$  über. Eine ähnliche Phasenbildung findet beim Böhmit statt. Allerdings wird noch  $\delta - Al_2O_3$  im Anschluss an die  $\gamma$ -Phase gebildet, bevor die  $\theta$ -Phase entsteht. Hydrargillit und Bayerit haben zwar die gleiche Summenformel, aber die Schichtenfolge der Atomlagen ist verschieden [50, 51].

Die thermische Leitfähigkeit von Aluminiumoxid besitzt bei einer Temperatur von 25 °C einen Wert von 40 W/(m·K). Anschließend fällt sie ab, so dass sie im Bereich von 1100-1300 °C ein Minimum annimmt, um anschließend leicht wieder anzusteigen. Aluminiumoxid ist mit einer Mohshärte von 9 auch ein sehr hartes Material. Tabelle 2.2

**Tabelle 2.2.:** Physikalische Eigenschaften von Aluminiumoxid

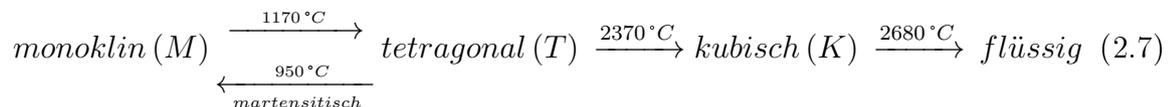
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Referenz
Kristallsystem	trigonal	[52]
Dichte ( $\text{kg/m}^3$ )	3960	[52]
Mohshärte	9	[52]
thermische Leitfähigkeit ( $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )	40 bei 25 °C 10 bei 1000 °C	[52]
thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $10^{-6}/\text{K}$ ) zwischen 200 u 1200 °C	6,5-8,9	[52]
Schmelzpunkt	2053 °C	[52]

gibt einen Aufschluss über einige physikalische Eigenschaften von Aluminiumoxid.

Aluminiumoxid wird in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Aufgrund seiner Härte und einer geringen Rissbildung wird es überwiegend als Verschleißschutz und Deckschicht im Maschinen- und Anlagenbau eingesetzt. Da Aluminiumoxid auch beständig gegen Säuren und Laugen sowie gegen viele Metall- und Glasschmelzen ist, wird es auch in der chemischen Industrie als Korrosionsschutz eingesetzt. Aluminiumoxid hat mit  $10^{16} \Omega/\text{cm}$  bei 25 °C einen großen elektrischen Widerstand, so dass es in der Elektronikindustrie als Isolatormaterial eingesetzt wird. Der hohe Schmelzpunkt ermöglicht einen Einsatz in Hochtemperaturwerkstoffen und kann dort auch als Diffusionsbarriere genutzt werden [49, 52, 53].

### Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Gerade bei hohen Temperaturen wird Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit als Hochtemperatur-Schutzschicht eingesetzt (siehe Tabelle 2.3). Allerdings kann reines  $\text{ZrO}_2$  nicht verwendet werden, da es eine martensitische Phasenumwandlung im festen Zustand durchläuft, die mit Volumensprüngen verbunden ist. Zirkonoxid durchläuft drei feste Phasen bevor es flüssig wird:



Diese Transformation von der tetragonalen Struktur zur monoklinen Struktur kann durch die Zugabe stabilisierender Zusätze unterdrückt werden (z.B.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Die Kombination  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ist am weitesten verbreitet. Zur vollen Stabilisie-

**Tabelle 2.3.:** Physikalische Eigenschaften von Yttrium teilstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (5 mol%)

	Y-PSZ	Referenz
Kristallsystem	tetragonal	[49]
Dichte für reines $\text{ZrO}_2$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	6100	[52]
Mohshärte	7	[53]
thermische Leitfähigkeit ( $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )	1-2 bei 20 °C	[52]
thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $10^{-6}/\text{K}$ ) bei 1000 °C	10,2	[52]

rung werden 17 Masse-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  benötigt. Gängig ist aber eine Teilstabilisierung mit 6-8 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Y-PSZ<sup>1</sup>) [49, 53, 54].

Neben der geringen Wärmeleitfähigkeit besitzt  $\text{ZrO}_2$  eine ähnliche thermische Ausdehnung wie die gängigsten Grundwerkstoffe. Das hat den Vorteil, dass diese Beschichtung auf einem Werkstoff keine Risse bildet oder abplatzt. Zirkonoxid ist auch äußerst inert gegen Sulfatbildung durch sauren Aufschluss und reagiert nur sehr langsam mit flüssigem  $\text{V}_2\text{O}_5$  ab. Dabei handelt es sich um korrosive Substanzen, die in schwerölbetriebenen Anlagen vorkommen. Probleme bereiten dort allerdings die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilisatorzusätze, da sie mit den korrosiven Substanzen reagieren. Werden diese aufgelöst, ist das  $\text{ZrO}_2$  nicht länger stabil und wandelt sich martensitisch in die monokline Phase um, sobald die Umwandlungstemperatur unterschritten wird. Die Volumenänderung hat dann zur Folge, dass die Schicht abplatzt oder sich Risse bilden. Hier hat sich MgO als relativ reaktionsträge erwiesen, so dass dieses als Stabilisatorzusatz in solchen korrosiven Systemen verwendet wird [49, 52].

### 2.2.6. Anwendungen und Genauigkeit

Thermographische Phosphore werden vor allem dort angewendet, wo andere Messmethoden versagen. So finden sie Anwendung auf beweglichen Teilen in Turbinen und in Nachverbrennern von Flugzeugtriebwerken, wo die Pyrometrie aufgrund der Hintergrundstrahlung versagt und invasive Methoden nicht angewendet werden können [55, 56, 57, 58]. Aber auch in der Raumfahrt finden sie Anwendung, da die geringe Ansprechzeit einiger Phosphore geeignet ist, sie auf schnell bewegten Objekten einzusetzen [59]. Mit ihnen ist es auch möglich, zweidimensionale Temperaturmessungen

---

<sup>1</sup>engl. partially stabilized zirconia

**Tabelle 2.4.:** Genauigkeit ausgewählter Phosphore

Phosphormaterial	Temperaturbereich / °C	Genauigkeit	Referenz
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu, Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	41-73	$\Delta T=2$ °C	[5]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	30-800	$\Delta T= 6,4$ °C	[5]
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	18-60 °C	$\Delta T=0,5$ °C	[5]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr	-70-30 °C	$\Delta T=0,3$ °C	[5]
YAG:Tb	450-1300 °C, 650-1100 °C	2%, 3%	[5],[64]
YAG:Eu	450-1300 °C, 500-1100 °C	2%, 5%	[5],[64]
YAG:Tm	100-1350 °C	$\Delta T=6$ °C	[65]
YVO <sub>4</sub> :Eu	450-1300 °C	2%	[5]

durchzuführen und so Temperaturprofile zu erstellen [60, 61]. Werden Phosphorpartikel in einem Fluid verwendet, können gleichzeitig Temperatur und Geschwindigkeit gemessen werden [62]. Eine weitere Anwendung besteht darin, die thermographischen Phosphore auf Wärmeschutzanstrichen zur Temperaturmessung zu verwenden. Diese reagieren sensitiv auf Wärme und können sich bis auf das Vierzigfache ausdehnen. Ein gleichmäßiger Kontakt mit Thermometern ist daher unmöglich. Werden diese Schichten unter realen Bedingungen in Flammenumgebungen untersucht, versagt auch die Pyrometrie. Ein Einsatz von thermographischen Phosphoren ist dahingegen aber möglich [63].

Die Genauigkeit und der anwendbare Temperaturbereich dieses Messverfahrens hängen vom verwendeten Phosphor ab (siehe Tabelle 2.4). So kann Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu und Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu in einem nur sehr kleinen Bereich von 41-73 °C mit einer Genauigkeit von  $\Delta T=2$  °C angewendet werden. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu kann schon in einem größeren Temperaturbereich von 30-800 °C mit einer Genauigkeit von  $\Delta T= 6,4$  °C eingesetzt werden. Eine höhere Genauigkeit von  $\Delta T=0,5$  °C bietet La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu in einem Temperaturbereich von 18-60 °C. Rubin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr) bietet in einem Temperaturbereich von -70-30 °C eine Genauigkeit von  $\Delta T=0,3$  °C. Um den Temperaturbereich zu höheren Temperaturen zu erweitern, bieten sich YVO<sub>4</sub>:Eu, YAG:Tb, YAG:Eu und YAG:Tm an. Die ersten drei genannten können in einem Temperaturbereich von 450-1300 °C mit einer Genauigkeit von 2% angewendet werden. YAG:Tm hat eine Genauigkeit von  $\Delta T=6$  °C. In einer anderen Arbeit wird jedoch für YAG:Tb, YAG:Eu eine Genauigkeit von 5% angegeben [64]. Neben dem Phosphormaterial spielen daher auch der Messaufbau und die Form des Phosphors (Kristall, Faser, Schicht, etc.) eine wichtige Rolle.

Die hier vorgestellten Phosphore sind auf einen gewissen Temperaturbereich beschränkt.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit auch untersucht, inwieweit sich einzelne Dostoffe kombinieren lassen, um den Temperaturbereich zu erweitern. Zudem wurde die empirisch gefundene Messgenauigkeit mit den Werten aus der Literatur verglichen, um eine Bewertung der untersuchten Phosphorschichten als Temperatursensor vornehmen zu können.

## 2.3. Herstellung dünner Schichten

### 2.3.1. Einleitung

Dünnschichtverfahren sind aus heutigen Produktionsprozessen nicht mehr wegzudenken. So findet man diese Schlüsseltechnologien in zahlreichen Bereichen, wie zum Beispiel der Fertigung von elektronischen Bauteilen, Displays oder auch in optischen und magnetischen Datenspeichern. Aber auch bei der Herstellung von optischen Schichten, wie z.B. Antireflexionsschichten oder Filtern, antistatisch wirkenden Schichten sowie harten Schutzschichten, spielen diese Verfahren eine wichtige Rolle [66].

Im Laufe der Zeit wurden eine Reihe von Verfahren entwickelt. Zu den wichtigsten zählen die Klasse der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD<sup>2</sup>), der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD<sup>3</sup>) und eine Reihe nass-chemischer Verfahren, wie zum Beispiel das Sol-Gel-Verfahren und Galvanotechniken [66, 67].

Thermographische Phosphore wurden in der Vergangenheit als Pulver hergestellt und anschließend mit Bindern auf den Messobjekten fixiert. Dafür werden in der Regel Epoxidharze verwendet. Das hat aber den Nachteil, dass der Einsatz bis ca. 623 K limitiert ist. Sollen höhere Temperaturen erreicht werden, muss auf keramische Binder zurückgegriffen werden. Außerdem können so nur relativ dicke Schichten hergestellt werden. Das hat zur Folge, dass sich in der Schicht ein größerer Temperaturgradient als in einer dünneren Schicht ausbilden und somit das Messergebnis verfälscht werden kann. Neben der Temperaturbegrenzung und dem Temperaturgradienten ist ein weiterer Nachteil die schlechte Haftung auf glatten Messobjekten. Hier ist eine Vorbehandlung der Oberfläche, die dabei beschädigt werden könnte, notwendig, um diese aufzurauen. Teilweise müssen Phosphore bei hohen Temperaturen hergestellt werden, da die Kristallisationsgrenze einiger Phosphore bei weit über 1273 K liegt. Hier ist

---

<sup>2</sup>engl. physical vapor deposition

<sup>3</sup>engl. chemical vapor deposition

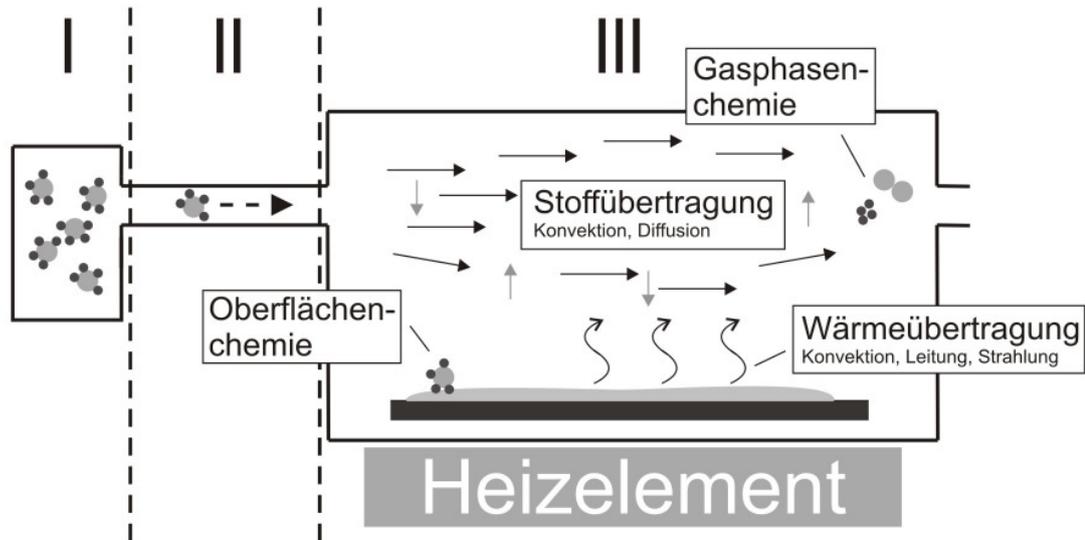
der Gebrauch von Pulvern von Vorteil, da nur das Phosphorpulver den belastenden Temperaturen ausgesetzt ist und nicht zusätzlich noch das Substrat, das dadurch beschädigt werden könnte.

Weitere aufwendigere Verfahren für die Herstellung thermographischer Phosphorschichten sind Elektronenstrahl-PVD, Laserablation und das Hochfrequenz-Sputtern. Beim Elektronenstrahl-PVD wird der Phosphor in eine Form gepresst und in eine Hochvakuumkammer eingebracht. Dort wird er mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die herausgelösten Moleküle kondensieren dann auf der Substratoberfläche aus und bilden eine Schicht. Allerdings ist dieses Verfahren mit einem größeren apparativen Aufwand verbunden, und abgelenkte Elektronen können das Substrat beschädigen. Ähnlich wie das Elektronenstrahl-PVD arbeitet das Hochfrequenz-Sputtern. Hier wird allerdings kein Elektronenstrahl eingesetzt, um die Moleküle herauszulösen, sondern ein Plasma. Die beschleunigten Plasmaionen lösen in der Oberfläche bei einem Aufprall Moleküle heraus, die anschließend auf dem Substrat auskondensieren können. Bei der Laserablation werden die Moleküle mit Hilfe eines Lasers aus dem Phosphorpellet gelöst. Der Vorteil dieser drei Verfahren ist die Verbesserung der Haftung auf dem Substrat. Allerdings werden beim Elektronenstrahl-PVD und der Laserablation lokal sehr hohe Temperaturen erreicht, die den Phosphor zerstören können [5, 66, 67].

#### 2.3.2. Der MOCVD-Prozess

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.3.1 erwähnten Beschichtungsmethoden ist das CVD-Verfahren zum einen relativ günstig, d.h. es fallen geringe Stückkosten an, und zum anderen wird ein hoher Durchsatz erreicht. Die Laserablation und das Elektronenstrahl-PVD stoßen gerade bei großflächigen Beschichtungen an ihre Grenzen und sind vom apparativen Aufwand sehr teuer. Daher ist es sinnvoll, gerade bei großen und komplexen Oberflächen das CVD-Verfahren anzuwenden, da hiermit eine homogene Schicht hergestellt werden kann [68].

Beim CVD-Verfahren werden Chemikalien, die die zu beschichtenden Elemente enthalten, in die Gasphase gebracht und auf dem Substrat durch Energiezufuhr zur Reaktion gebracht. Der metallorganische CVD-Prozess ist eine spezielle Variante der chemischen Gasphasenabscheidung. Hierbei werden metallorganische Vorläufersubstanzen verwendet. Diese bestehen aus Metallatomen, die an organische Radikale gebunden sind. Im Gegensatz zum klassischen CVD, bei dem Halogene und Hydride verwendet werden,

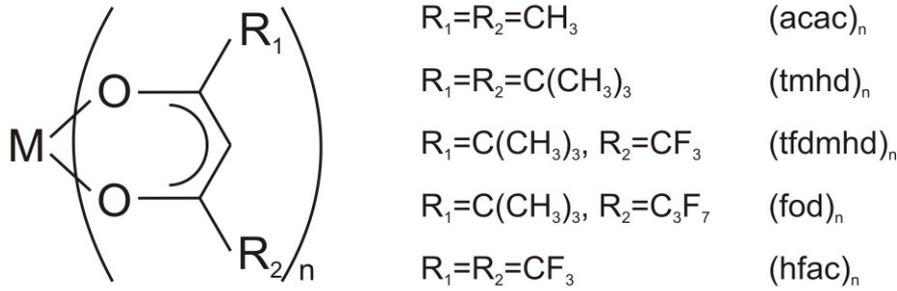


**Abbildung 2.3.:** Analyse der Prozessschritte eines typischen CVD-Prozesses

sind metallorganische Verbindungen so kreiert worden, dass mit ihnen eine Abscheidung schon bei deutlich tieferen Temperaturen möglich ist und folglich der Prozess substrat- und energieschonender abläuft [69].

Die Analyse eines CVD-Prozesses gliedert sich in drei Bereiche (siehe Abbildung 2.3). Zuerst muss die Verdampfung der Vorläufersubstanzen analysiert werden (Bereich I in Abbildung 2.3), im Anschluss daran der Transport der gasförmigen Chemikalien in den Reaktor (Bereich II in Abbildung 2.3) und als letzter Bereich die Prozesse, die in der Reaktorkammer ablaufen (Bereich III in Abbildung 2.3). Hier spielen mehrere physikalische Prozesse eine wichtige Rolle. Zum einen müssen die Wärme- und Stoffübertragung und zum anderen müssen die Gasphasenchemie und die Oberflächenchemie analysiert werden [70].

CVD-Vorläufer müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Sie müssen eine hohe Flüchtigkeit haben, um einen hohen Durchsatz bei moderaten Temperaturen erzielen zu können. Darüber hinaus dürfen sie beim Verdampfen nicht zerfallen und müssen auch kompatibel mit anderen Vorläufern sein, wenn Mehrschichtsysteme oder Kompositsschichten hergestellt werden. Aus wirtschaftlicher Sicht spielen auch noch geringe Herstellungskosten eine Rolle, und außerdem ist es von Vorteil, wenn sie ungefährlich sind. So können teure Filteranlagen und teures Sicherheitspersonal vermieden werden [71].

Abbildung 2.4.: Strukturformel der  $\beta$ -Diketonaten

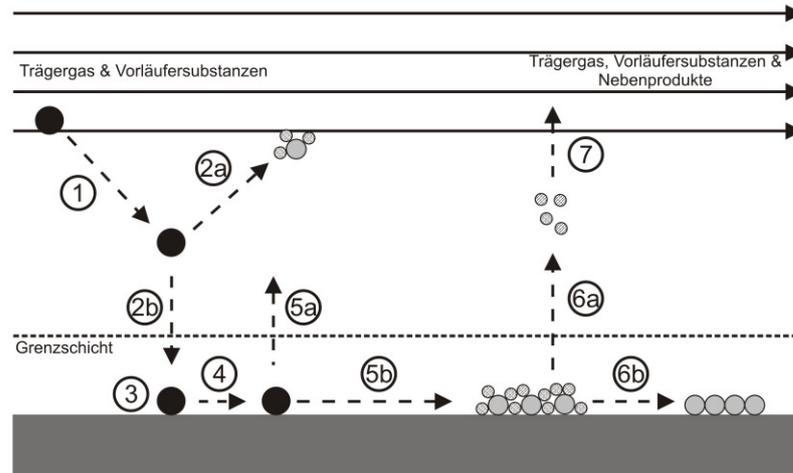
Eine sehr häufig eingesetzte Klasse der Vorläufersubstanzen beim MOCVD sind die  $\beta$ -Diketonate (siehe Abbildung 2.4). Zu ihnen zählen die Acetylacetonate (acac) bei denen die Reste  $R_1$  und  $R_2$  Methylgruppen sind, außerdem die Tetramethylheptadionate (tmhd), bei denen die Reste i-Butangruppen sind und Verbindungen mit fluorierten Restgruppen: Trifluordimethylheptadionate, Heptafluordimethyloktadionate und Hexafluoracetylacetonate (tfdmhd, fod und hfac). Sie haben den Vorteil, dass sie sehr flüchtig sind und einen hohen und stabilen Dampfdruck haben. Das ist gerade bei Anwendungen notwendig, bei denen eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet sein muss. Dies kann durch Fluorierung der Liganden erreicht werden. Das hat zur Folge, dass eine molekulare Oligomerisation und somit auch die kohäsive Gitterenergie minimiert wird. Außerdem bieten diese Vorläufersubstanzen eine sehr hohe Reaktivität, die nötig ist, um auch schon bei niedrigeren Temperaturen zu reagieren und einen hohen Durchsatz zu erzielen [68].

Ein hoher Dampfdruck ist aber auch nötig, um eine hohe Konzentration der Vorläufersubstanz im Trägergas zu erhalten und damit auch ressourcenschonend zu arbeiten. Die Konzentration kann über die Clausius Clapeyron Gleichung (Gleichung 2.8) und das Dalton'sche Gesetz (Gleichung 2.9) bestimmt werden:

$$p = p_{ref} e^{-\frac{h_{fg}}{R_M} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (2.8)$$

$$p = \sum_i p_i. \quad (2.9)$$

Hierbei ist  $h_{fg}$  die Verdampfungsenthalpie,  $R_M$  die spezifische Gaskonstante,  $T_{ref}$  und  $p_{ref}$  Temperatur und Druck in einem bekannten Referenzzustand. Wird nun eine Temperatur vorgegeben, kann der zugehörige Dampfdruck berechnet werden. Wird nun

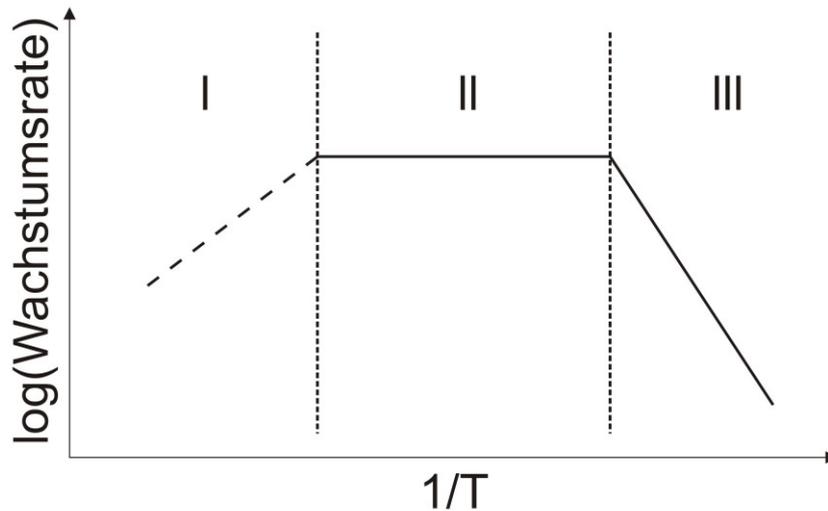


**Abbildung 2.5.:** Beim Schichtwachstum mitwirkende Transport- und Reaktionsschritte

die Annahme getroffen, dass das Trägergas gesättigt ist, so kann der Dampfdruck dem Partialdruck gleich gesetzt werden. Der Molenbruch der Verdampfersubstanz lässt sich nun aus dem Dalton'schen Gesetz ableiten mit  $x_i = \frac{p_i}{p}$  [72].

Nachdem das Trägergas die Vorläuferchemikalien in die Reaktionskammer geleitet hat, findet die Beschichtung in mehreren Schritten statt (siehe Abbildung 2.5) [73, 74]:

1. Die Vorläufermoleküle werden zur Oberfläche transportiert
2. entweder
  - a) reagieren die Moleküle schon frühzeitig in der Gasphase oder
  - b) sie werden an der Oberfläche adsorbiert
3. anschließend diffundieren sie innerhalb der Grenzschicht und
4. es finden Oberflächenreaktionen statt
5. ein Teil der Vorläufermoleküle wird wiederum
  - a) desorbiert
  - b) und der verbleibende Teil ist für die Keimbildung verantwortlich,
6. so dass
  - a) die anfallenden Nebenprodukte und unreaktierten Vorläufermoleküle desorbiert werden und



**Abbildung 2.6.:** Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate: logarithmische Auftragung der Wachstumsrate gegen den reziproken Wert der Temperatur

b) die Keime sich mit der Zeit vergrößern und eine Schicht ausbilden

7. die nicht mehr verwendeten Moleküle werden mit dem Hauptstrom abtransportiert.

Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Wachstumsrate der Schicht, da sie die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmt (siehe Abbildung 2.6). Bei zu hohen Temperaturen, im Bereich I von Abbildung 2.6, finden die Reaktionen schon frühzeitig in der Gasphase statt. Das hat zur Folge, dass zum einen Partikel in der Gasphase gebildet werden, die die Qualität der Schicht herabsetzen können, wenn sie auf diese herabfallen. Zum anderen werden auch weniger Moleküle zur Oberfläche transportiert, und somit wird auch die Wachstumsrate herabgesetzt. Wird die Temperatur weiter abgesenkt, wird ein Bereich erreicht (Bereich II in Abbildung 2.6), in dem die Wachstumsrate nahezu temperaturunabhängig ist. Dieser Bereich ist dadurch charakterisiert, dass kein Überschuss an Vorläuferchemikalien vorhanden ist und sich die Wachstumsrate dadurch nach den zur Verfügung gestellten Vorläuferchemikalien richtet. Dieser Bereich ist also durch den Stofftransport begrenzt. Im Bereich III der Abbildung 2.6 nimmt die Wachstumsrate mit sinkender Temperatur ab. In diesem Bereich stehen immer genug Chemikalien zur Reaktion bereit und es tritt keine Verarmung auf, so dass die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen den Prozess bestimmen. Die Wachs-

tumsrate kann hier über ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden:

$$\dot{n} = n_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (2.10)$$

In Gleichung 2.10 ist  $n_0$  ein präexponentieller Faktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $E$  die Aktivierungsenergie [70, 75, 76].

Allerdings sind gleichbleibende Beschichtungsbedingungen nur sehr schwer zu realisieren. So ändert sich zum Beispiel der Kontaktwiderstand der Probe zur Heizung von Beschichtung zu Beschichtung und somit auch die Reaktionskinetik der Vorläufersubstanzen auf dem Substrat. Gerade in Mehrkomponentensystemen ist es daher schwierig, die Konzentrationen der einzelnen Spezies reproduzierbar einzustellen. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit auch untersucht, inwieweit sich mit dem CVD-Verfahren Schichten herstellen lassen, die im Vergleich zueinander reproduzierbare Temperaturmessungen liefern. Das hätte den Vorteil, dass nicht jede Schicht einzeln kalibriert werden müsste.

### 2.3.3. Der Sol-Gel-Prozess

Neben dem CVD-Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit noch die Sol-Gel-Technik als eine weitere Methode verwendet. Im Gegensatz zum CVD können mit diesem Verfahren die Massenverhältnisse der einzelnen Komponenten sehr einfach und präzise modifiziert werden, da die Chemikalien nur eingewogen werden müssen. So lässt sich die Konzentration einzelner Dotierstoffe einfach einstellen und die Konzentrationsabhängigkeit untersuchen. Beim Sol-Gel-Verfahren handelt es sich um ein nasschemisches Verfahren, bei dem Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. Allerdings ist dieses Verfahren nicht geeignet, große Flächen homogen zu beschichten [77].

Beim Sol-Gel-Prozess wird ein Sol in ein Gel umgewandelt, aus dem dann eine Schicht gebildet wird. Ein Gel zeichnet sich durch seine geringe mechanische Stabilität aus und setzt sich mindestens aus zwei Phasen zusammen. Die eine Phase ist ein weitmaschiges Netzwerk aus einem Feststoff, deren Zwischenräume eine flüssige oder gasförmige Phase enthalten. Bei Hydrogelen werden zum Beispiel die Zwischenräume mit einer wässrigen Phase gefüllt, bei Xerogelen mit einer gasförmigen. Ein Sol ist eine kolloidale Lösung, in der Teilchen dispergiert sind. Allerdings muss die Konzentration der Teilchen so bemessen sein, dass keine Wechselwirkung zwischen ihnen stattfinden kann und somit auch keine Agglomeration zu größeren Teilchen. Dies hätte eine Präzipitati-

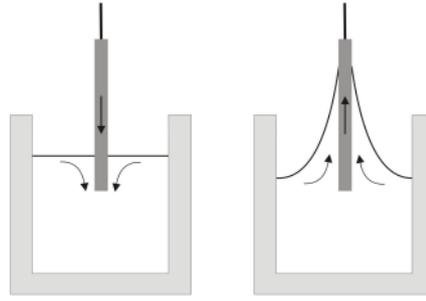


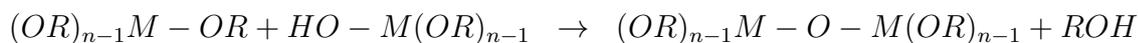
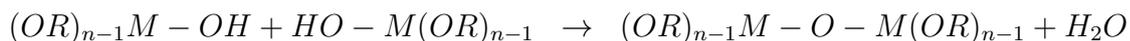
Abbildung 2.7.: Schematischer Aufbau der Dip-Technik

on zur Folge. Als Vorläufersubstanzen für die Herstellung eines Kolloids werden in der Regel Metall-Alkoxide verwendet, aber auch Metall-Alkane, Acetylacetonate und Acetate. Dabei wird ein Metallatom von verschiedenen organischen Resten umgeben. Bei Alkoxiden nimmt das Metallatom den Platz des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe eines Alkohols ein. Werden Alkylgruppen verwendet, so geht das Metallatom einfache Bindungen mit Alkylgruppen ein. Die Acetylacetonate sind in Abbildung 2.4 abgebildet. Acetate haben als organische Reste  $\bullet\text{OOCCH}_3$  Gruppen, die an das Metallatom gebunden sind.

Beim Sol-Gel-Prozess wird nun ein Substrat mit einem Sol überzogen. Durch anschließendes Verdampfen des beinhaltenden Lösungsmittels, bildet sich ein Gel aus. Hierbei spielen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eine wichtige Rolle [78]. Bei diesem Prozess werden gerne Alkoxide verwendet, da diese sofort mit Wasser reagieren und so den Hydrolyseprozess starten:



In dieser Reaktionsgleichung bezeichnet  $R$  eine Restgruppe, das  $M$  als Platzhalter für das Metallatom und der Bindestrich verdeutlicht die Bindung zwischen der OH-Gruppe und dem Metallatom. Zwei teilweise hydrolysierte Moleküle  $HO - M(OR)_{n-1}$  können sich nun in einer Kondensationsreaktion verbinden. Dabei entsteht entweder Wasser oder ein Alkohol:





**Abbildung 2.8.:** Schematischer Aufbau der Rotationstechnik

Diese Reaktionen können sich nun beliebig fortsetzen und eine Polymerisation starten, so dass sich nach einiger Zeit ein Netzwerk, die feste Phase des Gels, ausgebaut hat. In den Zwischenräumen befinden sich aber noch teilweise Lösungsmittelrückstände, Wasser und Alkohole, die die flüssige Phase des Gels bilden. Werden die mit diesem Gel überzogenen Proben nun bei hoher Temperatur ausgeheilt, verflüchtigen sich die organischen Reste und das Oxid des verwendeten Metalls bleibt übrig und bildet eine Schicht aus [73, 79, 80].

In den meisten Fällen ist es wünschenswert, eine möglichst homogene Schicht zu erhalten. Um dieses zu erreichen, kommen zwei Techniken zum Einsatz: das Dip-Verfahren (siehe Abbildung 2.7) und das Rotationsverfahren (siehe Abbildung 2.8). Bei der Dip-Technik wird das Substrat in das Sol eingetaucht. Beim anschließenden Herausziehen bleibt ein Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Substrats zurück. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels, bildet sich ein Sol-Film auf dem Substrat. Der Nachteil dieser Technik ist, dass aufgrund der Schwerkraft und der Oberflächenspannung des Sols sich an der Unterkante des Substrats eine dickere Schicht ausbildet als auf dem restlichen Substrat und somit die Filmdicke nicht mehr homogen ist. Der Vorteil dieser Technik ist, dass man dieses Verfahren auch in einem kontinuierlichen Prozess einsetzen kann, indem ein Fließband über eine Rolle im Sol geführt wird. Auf diesem Fließband können dann die Proben fixiert und durch das Sol gezogen werden. Um den Nachteil des Dip-Verfahrens zu umgehen und Einfluss auf die wirkende Kraft zu haben, wurde das Rotationsverfahren entwickelt. Dabei kann die Zentrifugalkraft, im Gegensatz zur konstanten Gewichtskraft, über die Kreisfrequenz  $\omega$  eingestellt werden. Diese hat dann direkten Einfluss auf die Homogenität und die Dicke der Schicht. Der Dreh-Prozess gliedert sich in vier Schritte. In einem ersten Schritt wird das Substrat im Zentrum mit dem Sol benetzt. Durch Starten des Drehvorgangs wird das Sol auf dem Substrat verteilt. Das überflüssige Sol wird dann in einem dritten Schritt vom Substrat herunter geschleudert. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft, so

dass die Gelbildung einsetzt. Der Verdampfungsprozess findet aber auch schon vorher in den anderen Prozessschritten statt. Die Verdampfungsrate lässt sich kontrollieren, indem ein beheizbarer Substrathalter eingesetzt wird. Allerdings ist dieses Verfahren nicht, wie das Dip-Verfahren, in einem kontinuierlichen Prozess einsetzbar [73, 77, 79].

## 2.4. Analyse dünner Schichten

### 2.4.1. Einleitung

Die mit dem CVD-Verfahren und Sol-Gel-Technik hergestellten Proben werden zunächst auf ihre Struktur und chemische Zusammensetzung untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, müssen die Phosphorschichten eine definierte Kristallphase haben, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können. Ein mächtiges Instrument, die Struktur von Kristallen zu untersuchen, bietet die Röntgenstrukturanalyse. Mit ihrer Hilfe können die Kristallstruktur und ihre Gitterparameter bestimmt werden. Ist zusätzlich noch die chemische Zusammensetzung bekannt, kann die Phase des zu untersuchenden Materials bestimmt werden, indem die Röntgenspektren mit denen aus einer Datenbank für bekannte Stoffe verglichen werden. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann die Oberflächenmorphologie untersucht werden, so dass die Homogenität der Schichtoberfläche bewertet werden kann.

### 2.4.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) bietet gegenüber der Lichtmikroskopie zwei große Vorteile. Zum einen besitzt sie ein größeres Auflösungsvermögen und zum anderen eine größere Tiefenschärfe, weshalb diese Technik auch im Vergrößerungsbereich des Lichtmikroskops eingesetzt wird. Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist durch das Abbe-Limit begrenzt auf

$$AV = \frac{0,612\lambda}{\eta \sin\alpha}.$$

$AV$  bezeichnet hierbei das Auflösungsvermögen,  $\lambda$  die verwendete Wellenlänge des Lichts,  $\eta$  den Brechungsindex des zu untersuchenden Materials und  $\alpha$  den Aperturwinkel. Die maximale Auflösung für ein Lichtmikroskop kann demnach für die niedrigste sichtbare Wellenlänge von ca. 400 nm erreicht werden. Im Gegensatz dazu können

Elektronen, je nach Energie, eine Wellenlänge von ca. 0,1 nm haben, so dass eine 4000-mal größere Vergrößerung erreicht werden kann [81, 82].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Wechselwirkung der Kerne und Elektronen der Probe mit Elektronen, mit denen die Probe beschossen wird, ausgenutzt. Hierbei werden nun andere Elektronen mit unterschiedlichen Energien aus den Atomen herausgelöst, sogenannte Sekundärelektronen. Es entstehen aber auch noch eine Reihe weiterer Prozesse wie Wärme und Röntgenstrahlen.

Die einfallenden Elektronen können nun elastisch oder inelastisch mit den Probenatomen stoßen. Bei elastischen Stößen verändert sich die Energie der einfallenden Elektronen nur unwesentlich. Elastische Stöße treten zwischen den einfallenden Elektronen und den Probenatomkernen auf und zeichnen sich durch einen großen Ausfallwinkel aus. Stößt ein einfallendes Elektron mit einem Elektron der Probe zusammen, findet dies inelastisch statt, d.h. unter Energieabgabe und einem kleinen Ausfallwinkel. Die Energie der einfallenden Elektronen wird nun so gewählt, dass sie ausreicht, die gebundenen Sekundärelektronen aus dem Atom herauszulösen. Die Energie, die mindestens aufgewendet werden muss, ist die kritische Anregungsenergie. Diese werden dann mit Hilfe von elektrischen Feldern auf einen Detektor geleitet, der orts aufgelöst messen kann, so dass die emittierten Sekundärelektronen zur Bilderzeugung verwendet werden können [82, 83].

Neben der Beschleunigungsspannung der Elektronen hat aber auch die Oberflächenbeschaffenheit und die Ordnungszahl der Probenatome Einfluss auf das Wechselwirkungsvolumen. Das Wechselwirkungsvolumen bildet eine tropfenförmige Gestalt unterhalb der Eintrittsoberfläche des Elektronenstrahls. Je größer die Beschleunigungsspannung ist, desto tiefer dringt der Elektronenstrahl in die Probe ein und um so größer ist das Wechselwirkungsvolumen. In den meisten Fällen ist die Probenoberfläche nicht glatt, sondern hat Unebenheiten. Hier spielen sogenannte Kanteneffekte eine Rolle. Trifft der Elektronenstrahl auf eine glatte Oberfläche, so können nur sehr wenige Sekundärelektronen aus dem Wechselwirkungsvolumen heraustreten, da sie teilweise von Probenatomen, die zwischen ihnen und der Austrittsoberfläche liegen, wieder absorbiert werden. In Bereichen mit Erhebungen ist die Oberfläche viel größer und damit auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Oberfläche passieren kann. Dieses spiegelt sich im Kontrast der Probe wieder. Dunkle Flecken auf REM-Aufnahmen zeigen Unebenheiten und helle Bereiche glatte Stellen. Ein anderer wichtiger Einflussfaktor für die Streuung der Elektronen ist die mittlere Ordnungszahl

der Probenatome. Elemente mit einer größeren Ordnungszahl haben einen größeren Kern und somit ist auch die Wahrscheinlichkeit von elastischen Stößen zwischen einfallenden Elektronen und Kernen größer. Wechselwirken diese mehrmals miteinander, so können die einfallenden Elektronen auch zurückgestreut werden. Diese Elektronen sind so hoch-energetisch, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit gering ist und ein hoher Prozentsatz die Oberfläche verlässt, so dass sie das Messergebnis verfälschen würden, wenn sie auf den Detektor treffen. Allerdings haben aber diese rückgestreuten Elektronen eine viel höhere Energie als die Sekundärelektronen und können somit sehr gut separiert werden. Im Gegensatz zu dem Sekundärelektronenbild, das empfindlich auf die Oberflächentopographie reagiert, ist das Rückstreuelektronenbild ein Tiefenbild, mit dem Unterschiede in der mittleren Ordnungszahl der Probenatome nachgewiesen werden können [82, 84, 85].

### 2.4.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS/EDX) kann die chemische Zusammensetzung einer Substanz/Schicht bestimmt werden. Wie in Kapitel 2.4.2 bereits erwähnt wurde, entstehen beim Herauslösen von Elektronen aus ihren Orbitalen auch Röntgenstrahlen. Wird ein Elektron aus seinem Orbital herausgelöst, wird diese Lehrstelle von einem Elektron aus einem höher energetischen Orbital aufgefüllt. Die dabei auftretende Energiedifferenz wird als Röntgenstrahlung emittiert. Die so erzeugten Röntgenstrahlen werden nach den Orbitalen benannt, in denen eine Lücke erzeugt wurde. Wird zum Beispiel eine Lücke im L-Orbital aufgefüllt, so handelt es sich um  $L_i$ -Röntgenstrahlung. Der Index  $i$  gibt nun zusätzlich an, aus welchem Orbital die Lücke aufgefüllt wurde. Wird aus dem energetisch nächstliegendem Orbital aufgefüllt, so ist  $i = \alpha$  und es handelt sich um  $L_\alpha$ -Röntgenstrahlung. Beim übernächsten Niveau wird  $i = \beta$ . Jede Energie ist nun charakteristisch für ein Element. So kann die Messung der Energie der Röntgenstrahlen dazu genutzt werden, Elemente nachzuweisen. Aber auch eine quantitative Analyse durch die Auswertung der Intensitäten ist möglich.

Bei der Messung kann aber eine Reihe von Artefakten entstehen. So können zum Beispiel System-Signale im Spektrum auftreten. Dabei handelt es sich um Röntgenstrahlen, die nicht in der Probe, sondern auf Bauteilen des Mikroskops erzeugt wurden und somit das Spektrum verfälschen. Des Weiteren gibt es noch die Summensignale, die auftreten, wenn zwei Röntgenquanten gleichzeitig auf die Oberfläche des Detektors

treffen. Der Detektor nimmt sie dann nicht mehr als zwei Quanten wahr, sondern als ein Quant bei der Summe der Einzelenergien. Es können aber auch Röntgenstrahlen direkt im Detektor erzeugt werden. Wird dort ein Röntgenquant emittiert, so tritt ein zusätzliches Signal bei der Energiedifferenz von Messsignal und emittiertem Röntgenquant im Spektrum auf. Der Detektor besteht meist aus einem Siliziumkristall. Bei Silizium ist die  $K_\alpha$ -Linie bei einer Energie von 1,74 keV. Das heißt also, dass ein zusätzliches Signal bei einer Energie, um 1,74 keV, zu niedrigeren Energien verschoben, gemessen wird. Ein weiteres Problem stellt die Sekundärfluoreszenz dar. Diese tritt auf, wenn Röntgenstrahlung innerhalb der Probe ein Element an ganz anderer Stelle dazu anregt, Röntgenstrahlen zu emittieren. Voraussetzung hierbei ist, dass die kritische Anregungsenergie des zweiten Elements niedriger ist als die Energie der anzuregenden Röntgenstrahlung. In diesem Fall wird ein Element an einer falschen Stelle in der Probe angezeigt [82, 83].

In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Verfahren eingesetzt, um zum einen zu überprüfen, inwieweit die abgeschiedenen Schichten aus dem zu erwartendem Material bestehen und sich Verunreinigungen eingelagert haben und zum anderen, um den Dotierstoffgehalt zu bestimmen.

### 2.4.4. Röntgenbeugung

Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die Kristallstruktur des Phosphormaterials von Interesse, da diese die Phosphoreszenzeigenschaften beeinflusst. Daher muss gewährleistet sein, dass keine temperaturabhängige Phasenumwandlung eintritt und die Phosphorschicht aus einer stabilen Phase des Phosphormaterials besteht. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse kann der Gitterbau von Kristallen und damit auch die Phase bestimmt werden. Bei diesem Verfahren wird das Interferenzverhalten der Röntgenstrahlen ausgenutzt. Jedes Teilchen im Kristall wirkt als Streuzentrum für die einfallende Strahlung und erzeugt eine Sekundärwelle. Die Summe der so erzeugten Sekundärwellen superponiert zu einer einzigen resultierenden Welle. Diese resultierenden Wellen, die an jeder Gitterebene mit Abstand  $d$  entstehen, interferieren. Ist die Bragg'sche Bedingung

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.11}$$

mit  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  erfüllt, so findet konstruktive Interferenz statt, d.h. es bildet sich beim Winkel  $\theta$  ein Intensitätsmaximum aus. Ist Bedingung (2.11) für halbzahlige



**Tabelle 2.5.:** Experimentelle Methoden zur Kristallstrukturbestimmung

Methoden	Wellenlänge $\lambda$	Winkel $\theta$
Laue	variabel	fest
Drehkristall	fest	teilweise variabel
Debye-Scherrer	fest	variabel

gestellt, dessen Längsachse der Drehachse entspricht und der von innen mit einem Röntgenfilm beklebt ist. Wird nun der Kristall gedreht, bilden sich an den Stellen Reflexe, an denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Die Reflexe einer Kristallebene liegen auch auf dem Röntgenfilm im Zylinder in einer Ebene, so dass aus den Ebenenabständen die Gitterparameter bestimmt werden können [86, 87, 88].

Die Messung der winkelabhängigen Intensität bei bekannter Wellenlänge wird beim Debye-Scherrer-Verfahren verwendet. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es im Gegensatz zu den beiden anderen Verfahren nicht nur auf Einkristalle anwendbar ist, sondern mit ihm auch polykristalline Proben und Schichten untersucht werden können. Bei dieser Messmethode wird der Kristall, der zu feinem Kristallpulver verarbeitet wird, untersucht, so dass die Orientierungen jedes kleinen Kristallpartikels rein zufällig angeordnet sind. Hierbei werden also alle Gitterebenen gleichzeitig untersucht. Bei bekannter Wellenlänge und gemessenem Winkel kann nun auf den Netzebenenabstand  $d$  zurückgeschlossen werden [86, 87, 88].

In dieser Arbeit wurde das Debye-Scherrer-Verfahren dazu verwendet, die Phasenzusammensetzung der hergestellten Phosphorschichten zu bestimmen. Somit konnten die Phosphoreszenzmessungen an definierten Schichten durchgeführt und auch miteinander verglichen und bewertet werden.

## 3. Material und Methoden

### 3.1. Der Kaltwandreaktor für die CVD-Abscheidungen

Die CVD-Abscheidungen wurden in einem Kaltwandreaktor durchgeführt (siehe Abbildung 3.1). Als Trägergas wurde Argon (Reinheit 99,999 %) (2) verwendet, weil Edelgase sehr reaktionsträge sind und trotzdem eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit erlauben. Zur Herstellung oxidischer Schichten, muss eine Sauerstoffquelle zur Verfügung stehen, daher wurde hier reiner technischer Sauerstoff (Reinheit 99,995 %) (1) verwendet. Damit definierte Volumenströme eingestellt werden konnten, wurden Massenflussregler (MKS, Modell 1179B) (3) eingesetzt. Die Wirbelbettverdampfer (4-6), in denen die Vorläufersubstanzen verdampft wurden, wurden in Umwälzthermostaten (Thermo Haake) (5) getaucht, um eine konstante Temperatur im Verdampfer zu gewährleisten. Somit war auch der Dampfdruck konstant, und es konnte mit einer definierten Gasphasenzusammensetzung gearbeitet werden. Als Vorläufersubstanzen wurden für Dysprosium  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$  (4), für Chrom  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (5) und für Aluminium  $\text{Al}(\text{acac})_3$  (6) verwendet. Das  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$  wurde mit Aluminiumoxid vermischt, um die Wärme- und Stoffübertragungsrate im Verdampfer zu erhöhen. Die Temperatur für den  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ - und den  $\text{Al}(\text{acac})_3$ -Verdampfer wurde mit 388 K so gewählt, um einen Vergleich zu früheren Arbeiten am Lehrstuhl zu ermöglichen, bei denen einzeldotierte  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filme bei dieser Verdampfertemperatur hergestellt wurden [89]. Der  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$ -Verdampfer wurde auf eine Temperatur von 408 K geheizt, da thermogravimetrische Messungen gezeigt haben, dass bei niedrigeren Temperaturen das  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$  nicht merklich verdampft. Damit die verdampften Chemikalien nicht in den Leitungen frühzeitig auskondensieren, wurden diese auf 418 K geheizt. Nachdem die Argongasströme die Verdampfer durchlaufen und die Vorläufersubstanzen aufgenommen haben, wurden sie beim Eintritt in die Reaktorkammer (8) mit einem Sauerstofffluss und einem weiteren Argonfluss gemischt. Das hat die Geschwindigkeit des

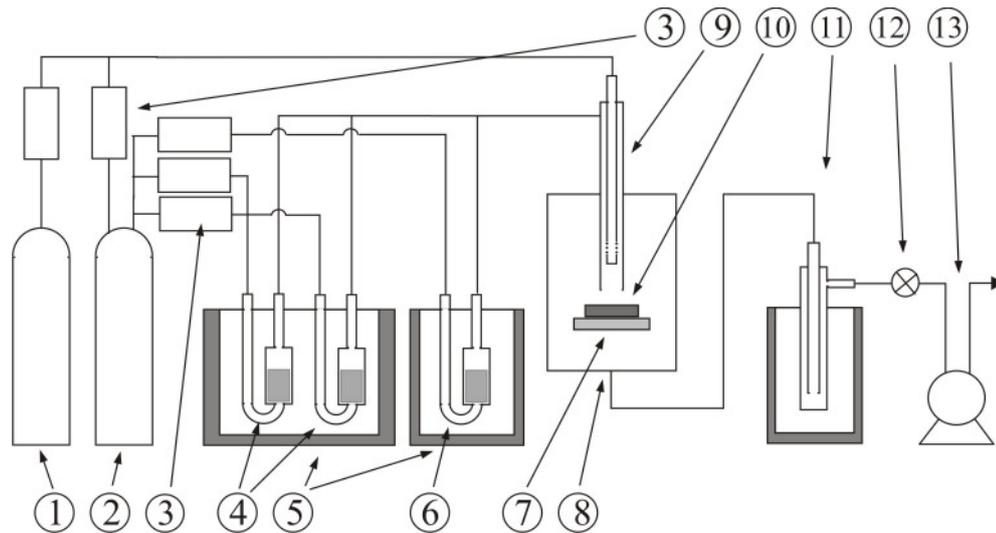


Abbildung 3.1.: schematischer Aufbau des CVD-Reaktors

Stroms erhöht, so dass die Vorläufermoleküle schneller zur Probenoberfläche transportiert wurden. Dadurch wurde ein frühzeitiges Zerfallen der Vorläufer aufgrund der hohen Temperatur der Probenheizung verhindert. Der Gasfluss passierte anschließend eine Düse (9), so dass sich auf dem Substrat eine Staupunktströmung ausbildete. Das Substrat (10) wurde mit einer keramischen Widerstandsheizung (7) auf eine wohldefinierte Temperatur geheizt, so dass die Beschichtungsreaktionen auf ihm stattfinden konnten. Der Einsatz einer Drehschieberpumpe (13) ermöglichte Abscheidungen bei niedrigen Drücken. Das hatte den Vorteil, dass die Stoßraten in der Gasphase verringert werden konnten und so eine frühzeitige Gasphasenreaktion verhindert wurde. Der Druck im Reaktor konnte über ein Nadelventil (12) kontrolliert werden. Damit keine Nebenprodukte und nicht-reagierte Vorläufersubstanzen in die Pumpe gelangen und diese beschädigen konnten, wurde ihr eine Kühlfalle (11) vorgeschaltet, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt war, um diese Stoffe auszukondensieren. Der Gesamtfluss sowie der Sauerstofffluss und der Argonfluss, der vor der Düse beigemischt wurde, wurden bei allen Experimenten konstant bei 1500 sccm, 200 sccm und 800 sccm gehalten. Der Volumenstrom durch den  $\text{Al}(\text{acac})_3$ -Verdampfer berechnet sich zu  $500 \text{ sccm} \cdot x \cdot y$ , wobei  $x$  der Volumenstrom durch den  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$ -Verdampfer in sccm und  $y$  der Volumenstrom durch den  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Verdampfer in sccm ist. Als Substratmaterial wurde Silizium (Fläche:  $3 \times 2 \text{ mm}^2$ , Dicke:  $525 \text{ }\mu\text{m}$ ) verwendet. Die Beschichtungen wurden zwischen 1173 und 1390 K bei einem Druck von  $220 \pm 5 \text{ hPa}$  durchgeführt. Da sich die  $\alpha$ -Phase aber bei diesen Temperaturen nicht bildet, der Reaktor jedoch nicht zu

stark belastet werden sollte, wurden die Proben, an denen Phosphoreszenzmessungen durchgeführt werden sollten, nachträglich noch bei 1673 K und Atmosphärendruck in einer Sauerstoffatmosphäre für zwei Stunden angelassen.

## 3.2. Das verwendete Sol-Gel-Verfahren

### 3.2.1. Aluminiumoxidbeschichtungen

Das verwendete Sol bestand aus 40 Teilen Diethylenglykolmonoethylether (Sigma-Aldrich), (1-x) Teilen Aluminium-tri-isopropoxid (ATI) (Merck), x Teile Dotiermaterial in Form eines Acetylacetonaten ( $\text{RE}(\text{acac})_3$  mit  $\text{RE}=\text{Cr, Tm, Dy, Tb, Eu}$ ) und 3 Teilen Essigsäure. Das Verhältnis bezieht sich auf die Molmassen der Komponenten und ihr Wert wurde gravimetrisch bestimmt. In einem ersten Schritt wurde der Diethylenglykolmonoethylether unter Rühren auf 90-95 °C erwärmt und über den kompletten Herstellungsprozess des Sols konstant gehalten. Nachdem diese Temperatur erreicht wurde, wurde das ATI und der Dotierstoff hinzugegeben und für 15 Minuten miteinander verrührt. Anschließend wurde die Essigsäure, die für eine bessere Dispersion verantwortlich ist, hinzugefügt und für drei weitere Minuten verrührt [90]. Danach wurde das Sol auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Beschichtung von Siliziumsubstraten wurde mit einem Dip-Verfahren durchgeführt (siehe Abbildung 3.2).

Der Beschichtungsprozess wurde zyklisch in drei Schritten durchgeführt. Zuerst wurde das Substrat in das Sol eingetaucht. In einem zweiten Schritt wurde es über einem Heißluftföhn getrocknet, und in einem dritten Schritt wurde der Kristallisationsvorgang mit einem Bunsenbrenner gestartet. Diese Schritte wurden für jede Probe 20-mal wiederholt. Nachdem der Beschichtungsvorgang abgeschlossen war, wurden die Proben bei 1673 K für zwei Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck ausgeheilt.

### 3.2.2. Yttrium stabilisierte Zirkonoxidbeschichtungen

In dieser Arbeit wurde Zirkonium n-Butoxid als Zirkoniumquelle verwendet. Dieses Alkoxid hydrolysiert in der Gegenwart von Wasser. Dieser Vorgang wird durch die Zugabe von Salpetersäure als Katalysator beschleunigt, so dass sich bei anschließender

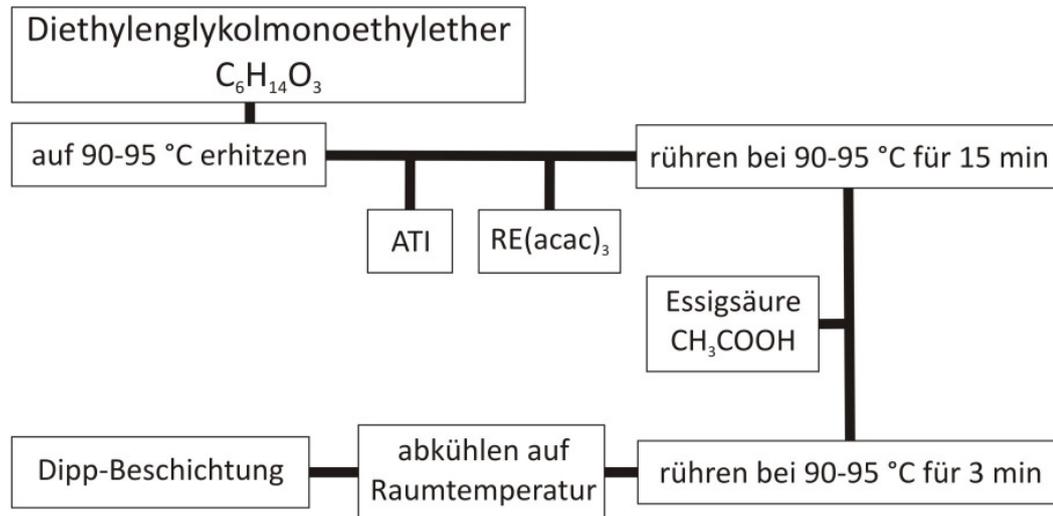
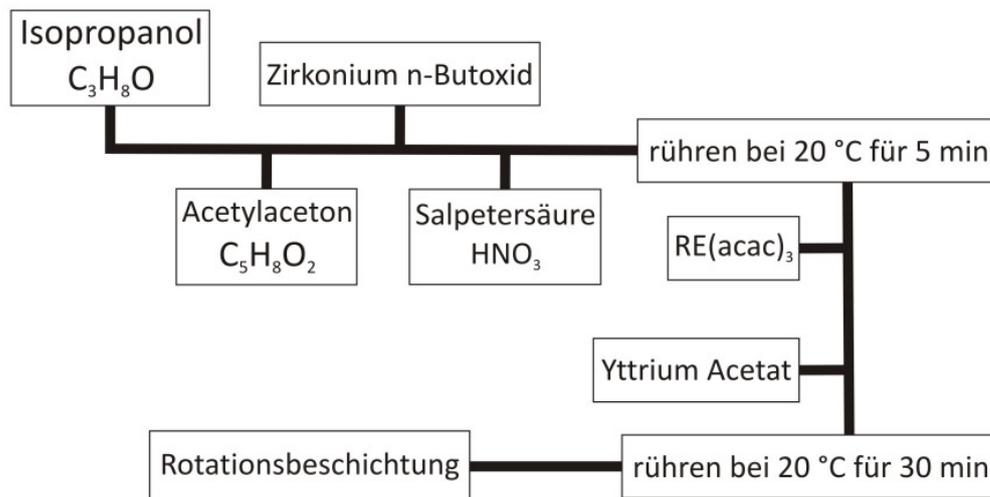


Abbildung 3.2.: Die Sol-Gel-Route zur Erzeugung von Aluminiumoxidschichten

Kondensation Zr-O-Zr Polymere bilden. Aus diesen Polymeren wird dann das Netzwerk des Gels geformt und, nach anschließender Pyrolyse der organischen Reste, bildet sich die ZrO<sub>2</sub>-Keramik. Ein Problem bei der Verwendung von Zirkoniumalkoxiden ist, dass die Hydrolyse viel schneller abläuft als die Kondensation. Das hat zur Folge, dass die Zirkoniumatome vollständig hydrolysiert werden und Zirkoniumhydroxide ausfallen. Homogene Beschichtungen können mit solch einem Sol nicht hergestellt werden. Dieses kann umgangen werden, wenn Acetylaceton hinzugefügt wird. Es verlangsamt die Hydrolyse, in dem es eine starke Bindung mit den Zirkoniumatomen eingeht. Yttrium Acetat dient als Yttriumquelle. Es nimmt nicht an der Hydrolyse und der Kondensation teil, so dass es auch nicht ins Gelnetzwerk eingebaut wird. Allerdings mischt es sich mit dem Zirkoniumalkoxid in der Lösung und wird in der Gelstruktur eingeschlossen, sobald die Lösung in ein Gel umgeandelt wird [91].

In Isopropanol (Merck) wurden das Zirkonium n-Butoxid (80 % in 1-Butanol, Alfa Aesar), das Acetylaceton (Merck) und die Salpetersäure (Sigma-Aldrich) gelöst. Anschließend wurde die Mischung bei 20 °C für fünf Minuten verrührt. Danach wurde die abgewogene Menge Yttrium Acetat (Sigma-Aldrich) und RE(acac)<sub>3</sub> mit RE=Ho (Alfa Aesar), Er, Eu (beide Sigma-Aldrich) hinzugefügt und für weitere 30 Minuten



**Abbildung 3.3.:** Die Sol-Gel-Route zur Erzeugung von Yttrium stabilisierten Zirkonoxid-schichten

bei Raumtemperatur verrührt (siehe Abbildung 3.3). Die Molverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander waren wie folgt: Das Lösungsmittel machte den größten Anteil mit  $3\frac{1}{20}$  Teilen aus,  $\frac{9}{20}$  Teile Aceton und  $\frac{1}{2}$  Teile Salpetersäure wurden verwendet. Zirkonium n-Butoxid (80 % in 1-Butanol) und Yttrium Acetat nahmen zusammen  $(1-x)$  Teile ein, wobei für teilstabilisiertes Zirkonoxid ein Masseanteil von 8 %  $Y_2O_3$  in  $ZrO_2$  in dieser Arbeit verwendet wurde. Vom Dotierstoff wurden  $x$  Teile hinzugegeben. Das nach dieser Methode hergestellte Sol wurde dann in zyklischen Schritten mit der Rotationsbeschichtungsmethode auf Siliziumsubstrate aufgebracht. Das verwendete Siliziumsubstrat rotierte dabei mit einer Drehzahl von  $500 \text{ min}^{-1}$ . Bei Erreichen dieses Wertes wurden 5-6 Tropfen des Sols in die Mitte des Substrats gegeben. Anschließend wurde die Drehzahl für 10 s auf  $800 \text{ min}^{-1}$ , dann für weitere 20 s auf  $1500 \text{ min}^{-1}$  erhöht und nach dieser Zeit gestoppt. Die schrittweise Erhöhung der Drehzahl optimierte dabei die Homogenität der Schicht bezüglich Fliehkräfte, Viskosität des Sols und Schichtdicke. Nach diesen Schritten wurde das beschichtete Substrat über einem Heißluftföhn getrocknet. Die einzelnen Schritte wurden sieben Mal wiederholt. Nach Abschluss des Beschichtungsprozesses wurden die Proben in einer Sauerstoffatmosphäre für zwei Stunden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1073 und 1473 K bei Atmosphärendruck ausgeheilt.

### 3.3. Schichtdickenbestimmung

Die Dicke der Schicht hat einen Einfluss auf die Phosphoreszenzintensität. Um die Intensitäten verschiedener Dotierstoffkonzentrationen miteinander vergleichen zu können, muss sichergestellt sein, dass die Schichten auch im Rahmen der Fehlergrenzen die gleiche Dicke haben. In dieser Arbeit wurde eine mittlere Schichtdicke über die Massendifferenz  $\Delta m$  des unbeschichteten und beschichteten Substrats abgeschätzt. Dazu wird das Substrat vor und nach der Beschichtung mit einer Waage (Sartorius, Modell CP225D) gewogen. Mit bekannter Dichte  $\rho_S$  und Dicke  $h_s$  des Substrats und bekannter Dichte  $\rho_B$  der Beschichtung kann eine mittlere Schichtdicke, unter der Annahme, dass diese über die gesamte Probe homogen ist, berechnet werden. Dazu wird Formel 3.1 verwendet, die die Beziehung  $\rho = m/V$  ausnutzt. Außerdem wird das Volumen durch die Grundfläche und die Höhe ausgedrückt unter der Annahme, dass das Volumen einen Quader ausfüllt. Da die beschichtete Fläche gleich der Substratoberfläche ist, kann die Formel für die Beschichtung und das Substrat aufgestellt, nach der Fläche umgestellt und gleichgesetzt werden, so dass sich

$$h_B = \frac{\Delta m \cdot \rho_s}{m_s \cdot \rho_B} h_s \quad (3.1)$$

für die Dicke  $h_B$  der Beschichtung ergibt. In Tabelle 3.1 sind die für die Berechnung der Schichtdicke verwendeten Zahlenwerte zusammengefasst. Werden beide Seiten des Substrats beschichtet, muss die Dicke noch durch den Faktor zwei geteilt werden. Eine Abschätzung eines mittleren Größtfehlers  $\Delta h_B$  der Schichtdicke ergibt einen Wert für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von  $0,3 \mu\text{m}$  und für  $\text{ZrO}_2$  von  $0,2 \mu\text{m}$ . Dieser Wert berechnet sich nach [86] aus:

$$\Delta h_B = \frac{\rho_S}{\rho_B} \left( \frac{h_s}{m_s} \Delta(\Delta m) + \frac{\Delta m \cdot h_s}{m_s^2} \Delta m_s + \frac{\Delta m}{m_s} \Delta h_s \right).$$

**Tabelle 3.1.:** Zahlenwerte für die Berechnung der Schichtdicken

	Silizium	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
Dichte ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2330	3960	6100
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	525		

Dabei wurde ein Messfehler beim Wiegen ( $\Delta(\Delta m) = \Delta m_s$ ) von 0,0001 g und eine Toleranz der Dicke des Si-Substrats ( $\Delta h_s$ ) von 25  $\mu\text{m}$  angenommen<sup>1</sup>. Die hergestellten Schichten haben im Mittel eine Masse  $m$  von 0,01 g und die verwendeten Substrate eine Masse  $m_s$  von 0,58 g.

## 3.4. Messgeräte für die strukturelle und chemische Analyse

### 3.4.1. Das Röntgendiffraktometer

Die Analyse der Struktur und Phase der Beschichtungen wurde mit einem kommerziellen Pulverdiffraktometer (Bruker, Modell D8Advanced) durchgeführt, das nach dem Debye-Scherrer-Verfahren arbeitet. Die Röntgenstrahlen in diesem Gerät werden in einer Kupferröhre erzeugt, so dass Kupfer  $K_\alpha$ -Strahlen mit der Wellenlänge  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$  zur Analyse verwendet werden. Das Gerät ist mit einer speziellen Röntgenoptik für streifenden Einfall ausgestattet, um eine oberflächennahe Analyse auch bei dünnen Schichten zu ermöglichen. Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen beträgt  $2^\circ$ , damit möglichst oberflächennah gemessen werden kann. Der Streuwinkel  $\theta$  wird in einem Intervall von  $17\text{-}80^\circ$  gemessen. Indem die gemessenen Röntgenspektren mit bekannten Spektren einer Datenbank (Powder Diffraction File: PDF2, 2002) verglichen werden, können den Proben Struktur und Phase zugeordnet werden.

### 3.4.2. Das Rasterelektronenmikroskop mit adaptiertem EDX-System

Die Oberflächenmorphologie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (Fei, ESEM Quanta 400 FEG) untersucht. Es hat einen kontinuierlichen Vergrößerungsbereich von  $7 \times 1\,000\,000$  und erreicht eine Vergrößerung von 2 nm bei 30 kV im Hochvakuum und von 3,5 nm bei 3 kV im Niedervakuum. Die angelegte Beschleunigungsspannung bei den Versuchen betrug 20 kV.

An das verwendete Rasterelektronenmikroskop ist ein EDX-System adaptiert, so dass Röntgenstrahlen verwendet werden können, die bei der Bilderzeugung mit dem Rasterelektronenmikroskop entstehen, um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen.

---

<sup>1</sup>Angabe des Herstellers

Der Detektor besteht aus Silizium mit einem S-UTW<sup>2</sup>-Fenster, so dass Elemente mit einer Ordnungszahl größer als 5 (Bor) gemessen werden können. Die Energie der Strahlung von Elementen mit einer kleineren Ordnungszahl ist so niedrig, dass sie von dem Fenster vor dem Detektor absorbiert wird und ein Nachweis somit nicht möglich ist [82]. Die aktive Fläche des Detektors beträgt 10 mm<sup>2</sup>. Allerdings haben jüngste Messungen an reinen Zinkoxid-Proben ergeben, dass das Messsignal für Kohlenstoff fehlerbehaftet ist und somit eine quantitative Aussage über den Kohlenstoffanteil zurzeit nicht möglich ist.

## 3.5. Messaufbau für die photophysikalische Charakterisierung

### 3.5.1. Einleitung

Die Anregung der Phosphoreszenz kann durch eine Lichtquelle geschehen. Hier bieten sich vor allem Laser und Leuchtdioden an. Laser erzeugen Licht in einem sehr scharfen Wellenlängenbereich und ermöglichen somit die Arbeit mit einem Lichtstrahl definierter Energie. Zusätzlich können größere Strahlungsleistungen als mit anderen Lichtquellen erzielt werden und ein gepulster Betrieb ist ebenfalls möglich, der nötig ist, um das Abklingverhalten eines Phosphoreszenzsignals zu untersuchen. Allerdings sind Laser sehr teuer in der Anschaffung und es müssen besondere Sicherheitsvorkehrungen, wie z.B. allgemeine und persönliche Schutzausrüstung und die Schulung des Personals, getroffen werden. Im Gegensatz zu einem Laser, der in vielen Fällen auch noch fest installiert ist, ist eine Leuchtdiode günstig in der Anschaffung und auch flexibler in der Anwendung. Allerdings emittieren sie kein monochromatisches Licht. Aufgrund der schwächeren Strahlungsleistung sind spezielle Sicherheitsvorkehrungen von geringerem Umfang. Auch Leuchtdioden können mit Hilfe von Pulseneratoren betrieben werden, mit deren Hilfe die Frequenz, die Pulslänge aber auch die Strahlungsleistung variabel eingestellt werden können.

---

<sup>2</sup>engl. Super-Ultra Thin Window

### 3.5.2. Der Lasermessaufbau

Der Lasermessaufbau gliedert sich in zwei Teile. In einem Teil wird die Phosphoreszenz wellenlängenaufgelöst gemessen und in dem anderen Teil zeitaufgelöst (Abbildung 3.4). Zur Anregung der Phosphore wird ein gepulster Nd:YAG-Laser (Quantel, Modell Brilliant<sup>ω</sup>) (1) verwendet. Die Grundwellenlänge des Lasers ist 1064 nm. Die Frequenz kann aber mit optisch nichtlinearen Kristallen verdoppelt, verdreifacht und vervierfacht werden. Das entspricht jeweils einer Wellenlänge von 532 nm, 354,6 nm und 266 nm, so dass zur Anregung mehrere Wellenlängen zur Verfügung stehen.

Ein Laserpuls ist 4 ns lang und wird alle 100 ms wiederholt, was einer Frequenz von 10 Hz entspricht. Da die Kristalle nicht das gesamte Licht in eine höhere Energie überführen, sondern ein Restanteil in den Grundfrequenzen emittiert wird, werden diese mit einem Bandpassfilter (9) ausselektiert, um eine definierte Anregungswellenlänge zu erhalten. Nachdem der Strahl über Spiegel (8) umgelenkt wird, wird er von einer Plankonkavlinse (7) aufgeweitet. Dadurch wird ein möglichst großer Bereich der Probe (6) beleuchtet, so dass eine Ortsabhängigkeit auf der Probe vermieden wird.

Anschließend wird das emittierte und das reflektierte (Laser-)Licht mit einer Bikonvexlinse (5) auf einen Monochromator fokussiert. Wird das Phosphoreszenzsignal wellenlängenaufgelöst gemessen, so wird ein Monochromator (Horiba Jobin Yvon, Modell Triax 550) (2), an das eine CCD-Zeile (Hamamatsu, Modell C5967-03) (3) adaptiert ist, verwendet. Wird das Phosphoreszenzsignal hingegen zeitaufgelöst gemessen, so wird das Signal auf einen Monochromator (Horiba Jobin Yvon, Modell MicroHR) (10) fokussiert, an das ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) (Hamamatsu, Modell H6780-04) (11) adaptiert ist. Mit diesem Aufbau ist es möglich, einzelne Wellenlängen anzufahren und dann Phosphoreszenzsignale in einem spektralen Bereich von  $\pm 15$  nm zu messen.

Die Gitter der beiden Monochromatoren sind sehr empfindlich gegenüber Licht. Daher wird das Laserlicht mit einem Notchfilter (4) herausgefiltert, bevor das Signal die Blende der Monochromatoren passiert, damit diese nicht durch zu stark eingestrahktes Laserlicht beschädigt werden.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit bis 700 °C werden die Proben auf einer Widerstandheizung fixiert. Für höhere Temperaturen von 700-1200 °C kommt eine Induktionsheizung (Cobes, Modell I-Class 3kW Leistung) zum Einsatz. Als Suszeptor für die Induktionsheizung werden Graphithalter verwendet, auf die die Proben fixiert werden. Ein NiCr/Ni-Thermoelement misst die Temperatur auf der keramischen

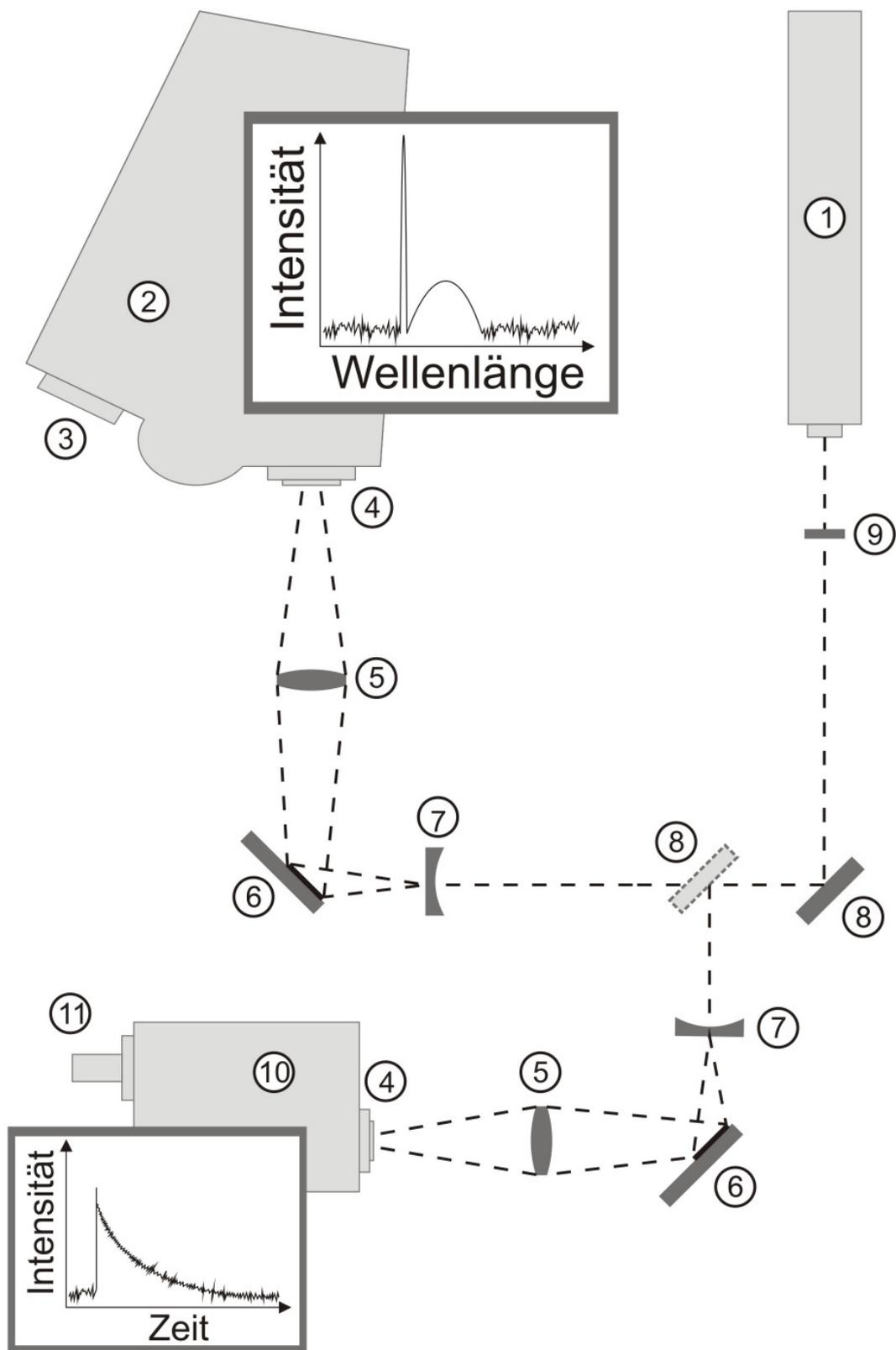


Abbildung 3.4.: Der Lasermessaufbau

Oberfläche der Widerstandsheizung in Höhe der Proben auf der Rückseite. Dieses kann aufgrund des elektromagnetischen Feldes bei der Induktionsheizung nicht zum Einsatz kommen, so dass die Temperatur dort mit einem Pyrometer (Keller, Modell PZ 50) auf der Probe gemessen wird. Das Messsignal der CCD-Zeile wird an einen Computer weitergegeben und kann dort mit einer speziellen Software aufgezeichnet werden. Der SEV gibt das Messsignal an ein Oszilloskop (Tektronix, Modell TDS 5104) weiter, das durch die Laserfrequenz gesteuert wird und auf dem das Messsignal gemittelt und anschließend gespeichert wird.

### 3.5.3. Der Leuchtdioden-Aufbau

Die zu untersuchende Probe ist auf einer keramischen Widerstandsheizung befestigt (Abbildung 3.5, (4)+(5)). Nun wird sie mit einer Leuchtdiode (Opto Technology, Shark OTLH-0280-UV-13) (1), auf die ein Reflektor (2) montiert ist zum Phosphoreszieren angeregt. Die Leuchtdiode emittiert Licht bei einer Wellenlänge von 375 nm mit einer Halbwertsbreite von 14,5 nm. Bei einigen Experimenten wurde auch eine Leuchtdiode verwendet, die Licht bei 530 nm mit einer Halbwertsbreite von 45 nm emittiert. Die Anstiegs- und Abfallzeit der Flanken des LED-Signals ist 10 ns. Diese Zeit ist um einiges kürzer als die erwarteten gemessenen Lebensdauern. Angesteuert wird sie durch zwei Funktionsgeneratoren. Über einen Funktionsgenerator (Stanford Research Systems, Modell DG535) (10) werden die Frequenz und Pulsbreite eingestellt und das Ausgangssignal der LED kontrolliert und ein zweiter (Toellner, Modell TOE7404), der durch den ersten angesteuert wird, wird verwendet, um die benötigte Spannung von 17-20 V für die LED zu liefern. Um die Anregung auf den UV- und den blauen Spektralbereich der UV-LED zu beschränken, wird ein Kurzpassfilter (530 nm) (3) vor der LED positioniert. Hiermit wird ein definierter Wellenlängenbereich der Anregung gewährleistet. Bei der grünen LED wird kein Filter verwendet. Die Strahlung der Leuchtdiode ist divergent. Daher werden zwei Bikonvexlinsen (6) verwendet, um die LED auf der Probe (4) abzubilden. Anschließend wird das Phosphoreszenzsignal mit Hilfe zweier Bikonvexlinsen (6) gesammelt und auf einen SEV (Hamamatsu, Modell H6780-04) (8) fokussiert. Die unerwünschte reflektierte LED-Strahlung wird mit einem Langpassfilter (665 nm) (7) geblockt. Der SEV gibt das Messsignal an ein Oszilloskop (9) weiter, welches durch die Frequenz des Funktionsgenerators gesteuert wird. Werden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, so kann die Temperatur der Widerstandsheizung (5) variiert werden. Die eingestellte Temperatur wird mit einem

NiCr/Ni-Thermoelement auf der Rückseite der Probenheizung auf Höhe der Probe gemessen.

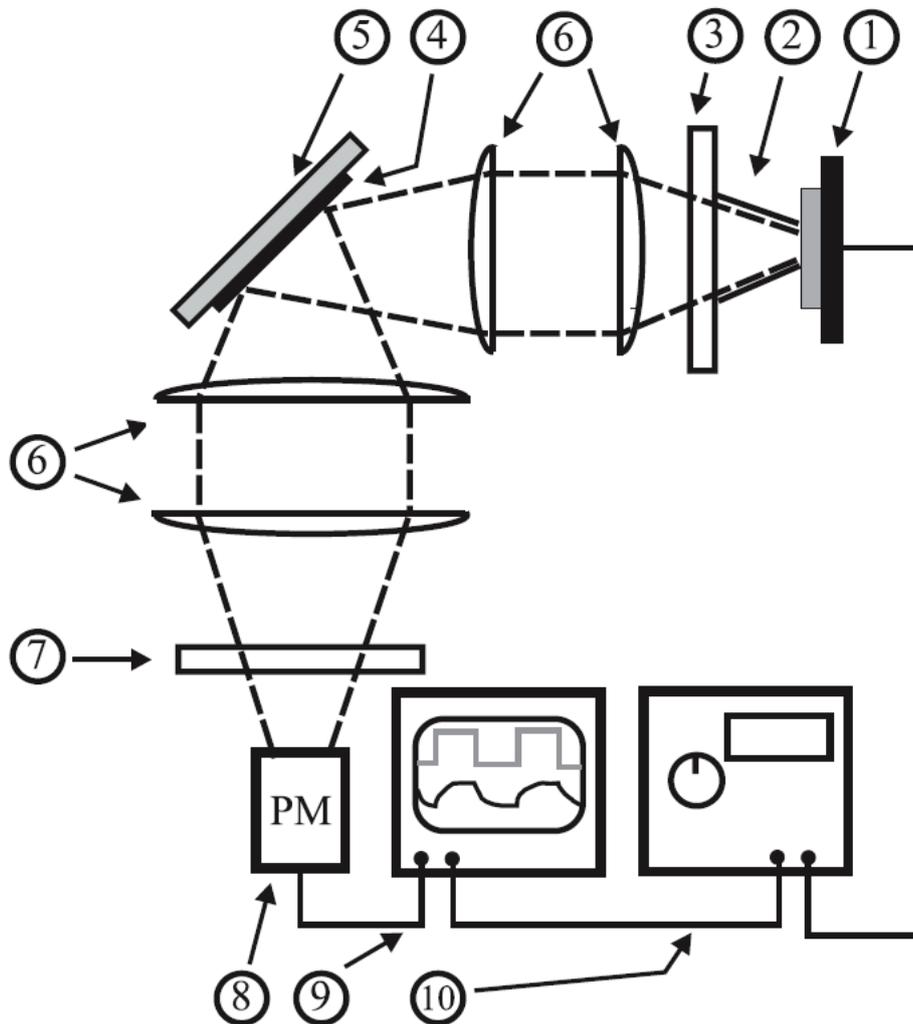


Abbildung 3.5.: Der Leuchtdioden-Aufbau

### 3.6. Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals

Die gemessenen zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale sind nur in wenigen Fällen mono-exponentiell. Die Anpassung von 2.1, 2.2 oder 2.3 an die Daten mit Hilfe einer kleinsten Fehlerquadratmethode, die den Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet, liefert gute Ergebnisse. Dieser Algorithmus ist ein Standardverfahren für nicht-

lineare Anpassungsprobleme. Dabei wird die Fehlerquadratsumme 3.2 in Hinsicht auf die Parameter  $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_M)^T$  der anzupassenden Funktion minimiert [92]:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=0}^{N-1} \left[ \frac{y_i - y(x_i|\mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2 \rightarrow \min \quad (3.2)$$

Hierbei sind  $(x_i, y_i)$  mit  $i = 0, \dots, N - 1$  die Messpunkte,  $\sigma_i$  der zugehörige Messfehler und  $y(x_i|\mathbf{a})$  die angepassten Werte, die mit der anzupassenden Funktion und den Parametern  $\mathbf{a}$  berechnet werden. Allerdings korrelieren die einzelnen Parameter der anzupassenden Funktion 2.1, 2.2 und 2.3 stark miteinander, so dass ein teilweiser Austausch der einzelnen Parameter untereinander möglich ist ohne die Fehlerquadratsumme signifikant zu erhöhen. Für eine praktische Anwendung ist es daher nötig eine Funktion anzupassen, die der Temperatur eindeutig einen Parameter zuordnet, der dann zur Temperaturmessung herangezogen werden kann, auch wenn dieses nicht exakt den photophysikalischen Prozess widerspiegelt. Eine einfache Exponentialfunktion erfüllt diese Bedingung. In diesem Fall müssen aber die Grenzen des Zeitfensters konstant gehalten werden, da sich ansonsten unterschiedliche Lebensdauern ergeben (siehe Abbildung 3.6). Dieses ist aber praktisch nicht möglich, da sich die Lebensdauern bei den Temperaturmessungen über mehrere Dekaden verändern können und nur eine begrenzte Anzahl von Messpunkten pro Zeiteinheit aufgezeichnet werden können. Wird das Anpassungszeitfenster dem Beobachtungszeitraum angepasst, ergeben sich systematische Lebensdauer- und Temperaturfehler.

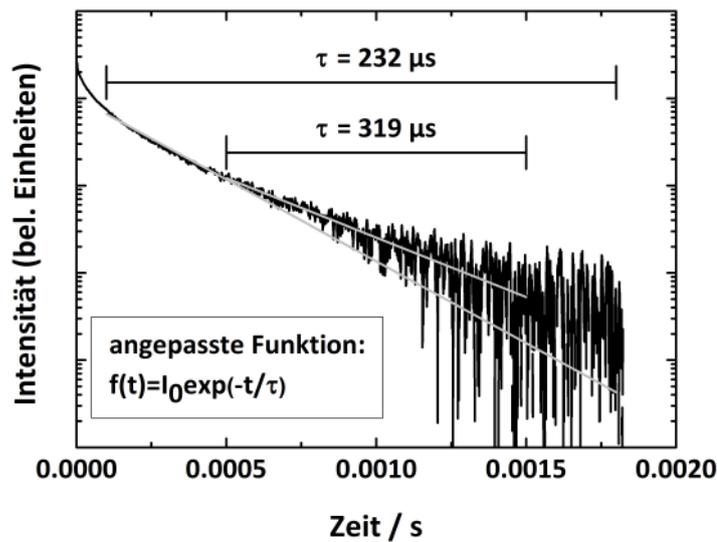
In dieser Arbeit wird ein Algorithmus verwendet, der die Grenzen des Zeitfensters dynamisch variiert, so dass das Zeitfenster nur vom Abklingverhalten der Phosphoreszenz abhängt (siehe Abbildung 3.7) [93].

In einem ersten Schritt werden die Zeit- und Intensitätsskalen des Messsignals angepasst. Der Zeitpunkt null wird auf das Ende des Anregungssignals gelegt, und der Achsversatz der Intensitätsskala wird beseitigt, indem der zeitliche Mittelwert der Intensität vor dem Laserpuls vom Messsignal subtrahiert wird. Dann ergibt sich aus

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t+t_0}{\tau}} + I_{\text{Achsversatz}}$$

folgende Form:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3.3)$$



**Abbildung 3.6.:** Einfluss des Zeitfensters auf die Lebensdauer bei der Anpassung einer monoexponentiellen Funktion an einen multiexponentiellen Abfall

Als nächstes werden die Grenzen des Zeitfensters in Abhängigkeit der Lebensdauer und nicht des Beobachtungszeitraums  $\Delta t$  festgelegt, so dass das Zeitfenster bei

$$t_1 = t_0 + c_1 \cdot \tau$$

startet und bei

$$t_2 = t_0 + c_2 \cdot \tau$$

endet. Hierbei sind  $c_1$  und  $c_2$  Konstanten und der Parameter  $\tau$  ist eine unbekannte Größe, die iterativ bestimmt werden muss. Dazu muss ein Startwert  $\tau_0$  vorgegeben werden, der über das betrachtete Zeitintervall  $\Delta t$  und eine Konstante  $c_0$  bestimmt wird:

$$\tau_0 = c_0 \cdot \Delta t$$

Über das vorgegebene  $\tau_0$  können dann die ersten Grenzen bestimmt werden (Abbildung 3.7a). Innerhalb dieser Grenzen wird nun die Funktion 3.3 mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus angepasst (Abbildung 3.7b). Die so resultierende Lebensdauer dient im nächsten Schritt wieder dazu, die Grenzen des Zeitfensters festzulegen und erneut die Funktion 3.3 anzupassen (Abbildung 3.7c). Die Lebensdauer wird mit der Zeit gegen einen festen Wert konvergieren (Abbildung 3.7d), und der Algorithmus

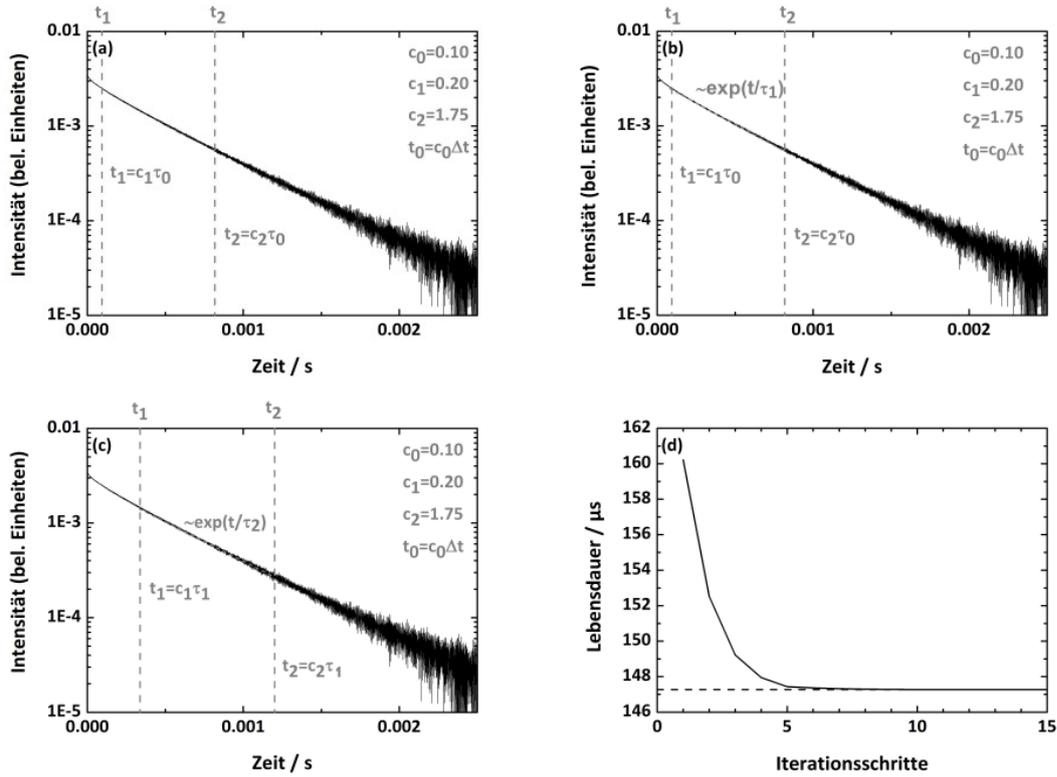


Abbildung 3.7.: Arbeitsweise des verwendeten Algorithmus'

bricht ab, sobald folgendes Abbruchkriterium erfüllt ist:

$$\max(\tau_i, \tau_{i-1}, \tau_{i-2}) - \min(\tau_i, \tau_{i-1}, \tau_{i-2}) < 10^{-3} \times \left[ \frac{1}{3}(\tau_i + \tau_{i-1} + \tau_{i-2}) \right].$$

Es kann in manchen Fällen vorkommen, dass das Abbruchkriterium nicht erreicht wird und  $\tau$  von Schritt zu Schritt um einen festen Wert oszilliert. In diesen Fällen wird der Algorithmus nach 30 Iterationsschritten abgebrochen und die endgültige Lebensdauer wird aus dem Mittelwert der letzten zehn Werte gebildet. Ein Vergleich der gemittelten Lebensdauern mit denen, die das Abbruchkriterium erfüllen, zeigt keine signifikanten Unterschiede.

In dieser Arbeit wurden gute Ergebnisse mit den Werten  $c_0=0,1$ ,  $c_1=0,2$  und  $c_2=1,75$  erzielt. Mit diesen Parametern wird der vordere Bereich der Lebensdauerkurve ausgewertet. Dort ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis besser als zu späteren Zeiten, so dass eine höhere Genauigkeit erzielt werden kann. Solange keine anderen Werte für diese Parameter bei der Auswertung angegeben werden, werden die hier vorgestellten Werte verwendet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Sol-Gel-Schichten aus Rubin

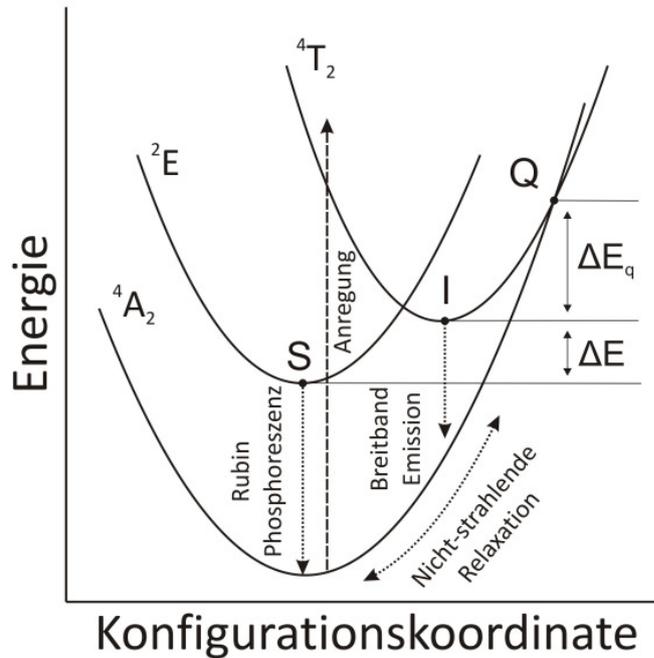
#### 4.1.1. Phosphoreszenzanregung mittels Leuchtdiode

Nachdem in anderen Arbeiten am Lehrstuhl [11, 13, 14] gezeigt wurde, dass sich die Lebensdauer von Rubin beschichteten Substraten als Temperaturindikator nutzen lässt, wird die Anregung der Phosphorschichten mittels Leuchtdiode (LED) untersucht. Das hat zum einen den Vorteil, dass der apparative Aufbau vereinfacht werden kann und der Einsatz einer LED als Anregungsquelle eine kostengünstige Alternative zum Laser bietet, so dass die Kosten für ein entsprechendes Temperaturmessverfahren gesenkt werden können. Zum anderen ist der experimentelle Aufbau mit einer LED flexibler und kann leicht auf andere Messobjekte portiert werden. Des Weiteren lässt sich das Anregungssignal einfach durch einen entsprechenden Pulsgenerator variieren und ermöglicht so die Untersuchung des Einflusses des Anregungspulses auf die Phosphoreszenzeigenschaften, so dass eine Optimierung des Anregungssignals hinsichtlich des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses möglich ist. Die hier untersuchten Sol-Gel-Proben haben eine Chrom-Konzentration von 1,1 % und eine Schichtdicke von 2-3  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2. Bevölkerungszustände der Chrom-Ionen in Rubin

Chrom dotiertes  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Rubin) zeigt eine starke Phosphoreszenz im roten und kann im blauen und grünen Spektralbereich angeregt werden. Die photophysikalischen Prozesse für Chrom in verschiedenen Wirtsmaterialien wurden bereits von anderen Gruppen beschrieben [94, 95, 96, 97]. In dieser Arbeit wird der Ansatz von [97] weiterverfolgt.

Die Phosphoreszenz von Chrom in Aluminiumoxid kann mit drei Zuständen beschrieben werden, dem  $^4\text{A}_2$  Grundzustand und zwei angeregten Zuständen, dem  $^2\text{E}$ - und



**Abbildung 4.1.:** Vereinfachtes Konfigurationskoordinatendiagramm für Rubin

dem  $4T_2$ -Zustand (siehe Abbildung 4.1). Die Anregung des  $Cr^{3+}$  vom Grundzustand in den  $4T_2$ -Zustand ist gefolgt von einer schnellen Bevölkung des phosphoreszierenden  $2E$ -Zustands. Dieser Zustand hat eine Phosphoreszenzlebensdauer im Millisekundenbereich. Die Bevölkung der beiden angeregten Zustände hängt von der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen wird der  $4T_2$ -Zustand mehr bevölkert als bei niedrigen. Ein erlaubter Übergang, der eine Breitbandfluoreszenz aufgrund der möglichen Vibrationszustände zeigt, ist daher wahrscheinlicher, so dass die Lebensdauer der Phosphoreszenz abnimmt. Ist die thermische Energie hoch genug, kann das Chrom auch strahlungslos in den Grundzustand relaxieren.

Die relativen Bevölkerungszustände können unter der Annahme aus der Boltzmann-Verteilung bestimmt werden, dass die Übergänge im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Die Bevölkerungsänderung des angeregten Fluoreszenzzustands ist die Differenz aus der Änderung des Bevölkerungsgrundzustands und den Bevölkerungen in den angeregten Zuständen:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\tau_0} I(t) n_A - \frac{1}{\tau_s} n_s - \frac{1}{\tau_i} n_i - \frac{1}{\tau_q} n_q, \quad (4.1)$$

wobei die Änderung des Grundzustands von der relativen zeitabhängigen Lichtintensität  $I(t)$  des Anregungssignals abhängt. Gleichung 4.1 ist eine Erweiterung der Gleichung aus [97, 96], die nicht die zeitabhängige Anregung berücksichtigt. Die Anregung des Grundzustands mit der Bevölkerung  $n_A$  ist viel schneller als die Entvölkerung der angeregten Zustände, solange das Anregungssignal eingeschaltet ist. Dabei ist die reziproke Lebensdauer  $\tau_0$  der Einsteinkoeffizient für induzierte Absorption. Die Entvölkerung der angeregten Zustände ist die Summe aus der Anzahl der Chromionen im  ${}^2\text{E}$ -Zustand ( $n_s$ ) dividiert durch die natürliche Lebensdauer ( $\tau_s$ ), der Anzahl der Chromionen im  ${}^4\text{T}_2$ -Zustand ( $n_i$ ) dividiert durch die Lebensdauer ( $\tau_i$ ), die die Breitbandemission charakterisiert und der Anzahl der Chromionen die strahlungslos in den Grundzustand relaxieren ( $n_q$ ) dividiert durch die Entvölkerungslebensdauer ( $\tau_q$ ), die durch thermische Löschung beeinflusst wird.

Die Annahme, dass die Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht sind, verbindet die einzelnen Bevölkerungszustände über eine Boltzmann-Verteilung miteinander:

$$\frac{n_i}{n_s} = C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (4.2)$$

und

$$\frac{n_q}{n_i} = 1 \cdot e^{-\frac{\Delta E_q}{k_B T}}, \quad (4.3)$$

wobei  $C_d = g_i/g_s = 3$  das Verhältnis der Entartungen  $g$  in den einzelnen Zuständen ist. Die Zustände  ${}^{2S+1}\Gamma$  sind  $(2S+1) \cdot (\Gamma)$  entartet, dabei gibt  $(\Gamma)$  die Entartung der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma$  der Energiezustände an, wobei  $(\Gamma)$  für A 1 ist, 2 für E und 3 für T.  $2S+1$  ist die Multiplizität [38, 41]. Im Gegensatz zu den anderen Zuständen ist die Bevölkerung des energetisch hoch gelegenen Zustands ( $n_q$ ) vernachlässigbar klein, so dass sich die Gesamtbevölkerung zu

$$n = n_i + n_s = n_s \left( 1 + 3 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \right) \quad (4.4)$$

ergibt. Werden Gleichungen 4.2, 4.3 und 4.4 umgeformt und in 4.1 eingesetzt, ergibt sich die Änderung der Gesamtbevölkerung zu:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\tau_0} I(t) n_A - \frac{\frac{1}{\tau_s} + \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_q} e^{-\frac{\Delta E_q}{k_B T}} \right) \cdot C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1 + C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}} n. \quad (4.5)$$

Der zweite Summand kann zu einer Lebensdauer zusammengefasst werden, die der

Phosphoreszenzlebensdauer bei einer gegebenen Temperatur entspricht:

$$\tau_{gesamt} = \frac{1 + C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{\frac{1}{\tau_s} + \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_q} e^{-\frac{\Delta E_q}{k_B T}} \right) \cdot C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}, \quad (4.6)$$

so dass Gleichung 4.1 geschrieben werden kann als:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\tau_0} I(t) n_A - \frac{1}{\tau_{gesamt}} n. \quad (4.7)$$

Gleichung 4.7 kann mit Differentialgleichungslösern numerisch gelöst werden. Das relative zeitabhängige Anregungssignal  $I(t)$  wird dabei als idealer Rechteckpuls angenommen. Die Anpassung der Gleichungen 4.6 und 4.7 läuft in zwei Schritten ab. In einem ersten Schritt wird die numerische integrale Form von 4.7 an die experimentell gewonnenen Daten für verschiedene Temperaturen angepasst, so dass  $\tau_{gesamt}$  bestimmt ist. In einem zweiten Schritt wird anschließend  $\tau_{gesamt}$  gegen die Temperatur aufgetragen und Gleichung 4.5 wird an die Messpunkte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, so dass die Parameter  $\tau_s, \tau_i, \tau_q, \Delta E$  und  $\Delta E_q$  bestimmt werden können. Diese Parameter können dann dazu verwendet werden, aus gemessenen Lebensdauern Temperaturen zu bestimmen.

### 4.1.3. Einfluss der Breite des Anregungspulses auf die Lebensdauer

Die Intensität des Phosphoreszenzsignals nimmt mit breiter werdendem Anregungspuls zu. Ab einer Pulslänge von 10 ms ändert sich die Maximalintensität nicht mehr. Abbildung 4.2a zeigt Messungen für verschieden lange Anregungspulse zwischen 0,5 und 43 ms Länge. In Abbildung 4.2b sind Kurven, die mit Gleichung 4.7 modelliert wurden, dargestellt. Dabei wurden die Messsignale 200 mal gemittelt und das Ende des Anregungspulses wurde als Nullpunkt auf der Zeitachse gewählt. Zum Vergleich des zeitlichen Verlaufs der modellierten Kurven und der gemessenen Signale wurden sie in Abbildung 4.2c übereinandergelegt, so dass ersichtlich ist, dass die Messdaten im Rahmen der Fehlergrenzen gut modelliert werden können.

Werden LEDs oder andere Anregungsquellen mit einstellbarer Pulsbreite für Tempe-

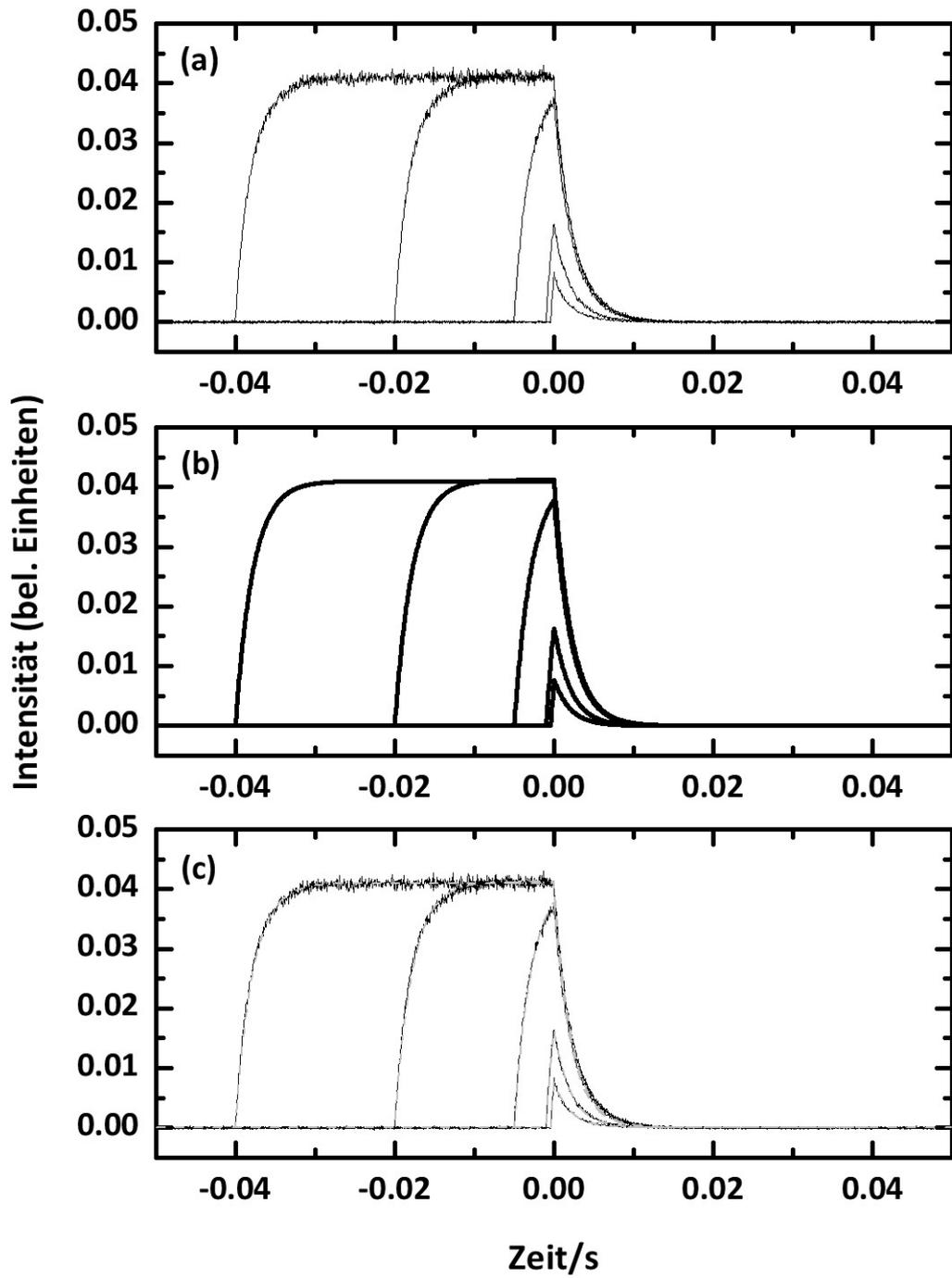
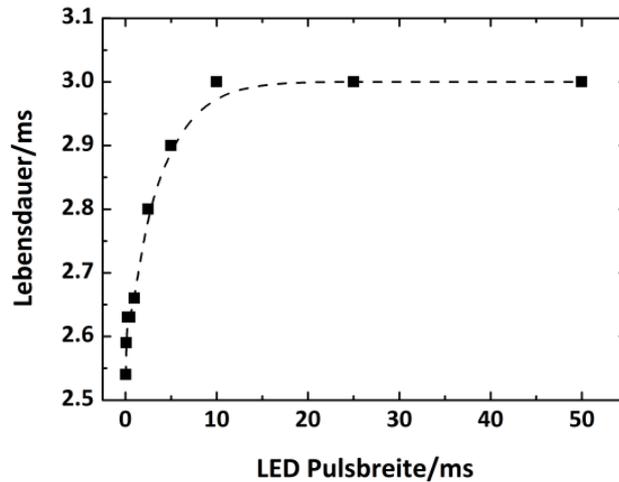


Abbildung 4.2.: Experimentelle a) und modellierte b) Phosphoreszenzsignale als Funktion der Anregungspulsbreite sowie c) die Anpassung der modellierten Kurven an die Messpunkte bei 100 °C



**Abbildung 4.3.:** Einfluss der Anregungsdauer auf die Lebensdauer bei 20 °C; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung

raturmessungen benutzt, kann über die Beziehung

$$I_{Ph} = I_{Ph,max}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

die optimale Pulslänge für eine möglichst hohe Intensität in einem vernünftigen Zeitintervall berechnet werden. Soll zum Beispiel die Intensität 99% des Maximalwertes für einen unendlich ausgedehnten Anregungspuls betragen, so kann diese einfach berechnet werden:

$$\Delta t = \ln(1 - I_{Ph}/I_{Ph,max}) \cdot \tau = 4,6\tau.$$

Die Lebensdauer für Rubin ist bei Raumtemperatur ca. 3 ms. Daher sollte eine Anregungspulslänge von ca. 15 ms gewählt werden. Bei längeren Zeiten wächst das Signal nicht mehr merklich an und bei kleineren Zeiten verringert sich die Signalintensität deutlich.

Die weitere Analyse der gemessenen Signale hat gezeigt, dass die Lebensdauer neben der Temperatur auch von der Anregungsdauer abhängig ist (siehe Abbildung 4.3). Dieses Verhalten wird durch obiges Modell nicht vorausgesagt. Wird die Pulsbreite des Anregungssignals kleiner als 10 ms gewählt, fällt die Lebensdauer ab. Wird eine Pulslänge von 50  $\mu$ s gewählt, verkürzt sich die Lebensdauer um ca. 15 % von 3 ms, bei einer Anregungsdauer von 10 ms auf 2,54 ms. Präzise Temperaturmessungen sind daher nicht möglich, wenn dieser Effekt nicht berücksichtigt wird. Ein ähnlicher Effekt

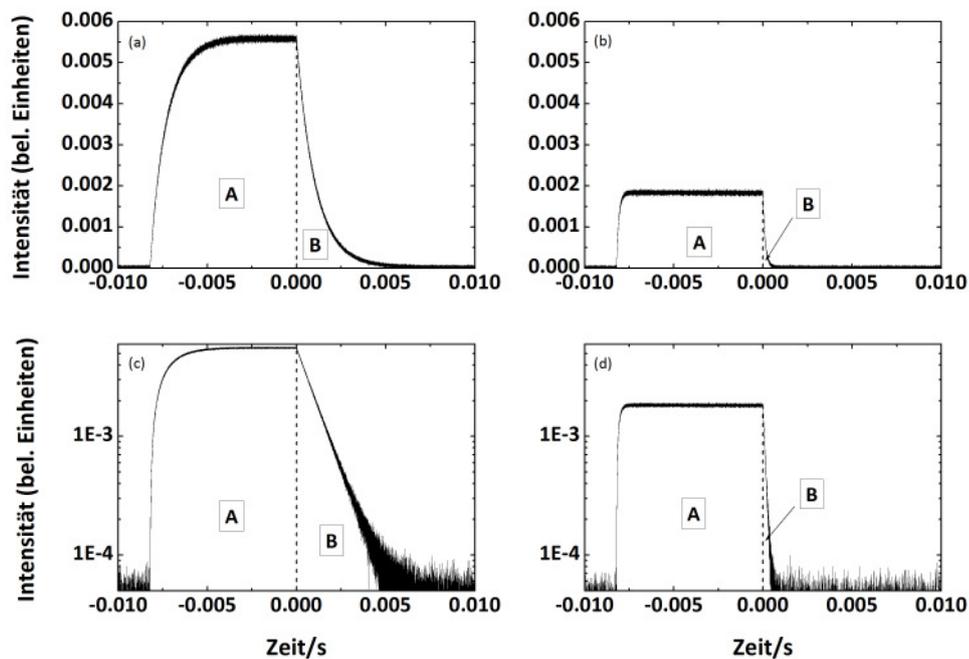


Abbildung 4.4.: Phosphoreszenzsignale für 473 K (a) + (c) und 633 K (b)+(d); jeweils auf einer linearen und logarithmischen Intensitätsskala

wurde auch in [98] gefunden, allerdings ist ein Grund für diesen Befund zurzeit noch nicht gefunden worden.

#### 4.1.4. Temperaturabhängigkeit des Phosphoreszenzsignals

Neben den Lebensdauern wurde auch die Gesamtintensität untersucht. Das Messsignal lässt sich in zwei Bereiche teilen, einen Teil A und einen Teil B. Teil A beschreibt dabei den Aufbau des Phosphoreszenzsignals und Teil B das Abklingen (siehe Abbildung 4.4). Die im folgenden diskutierten Lebensdauern  $\tau$  wurden durch die Anpassung einer monoexponentiellen Funktion an das Signal im Bereich B gewonnen. Die Maximalintensität  $I_0$  entspricht der Intensität zum Zeitpunkt  $t=0$ . Die Fläche unter der Kurve im Bereich B ist das Integral der Phosphoreszenzintensität für Zeiten  $> 0$  und wird als  $I_B$  bezeichnet.

Diese drei Größen  $I_0$ ,  $I_B$  und  $\tau$  können zu Temperaturmessungen verwendet werden (siehe Abbildung 4.5). Dabei beziehen sich die ausgewerteten Intensitäten und Flächen immer auf einen Referenzzustand (hier 373 K), um einen Vergleich zwischen verschiede-

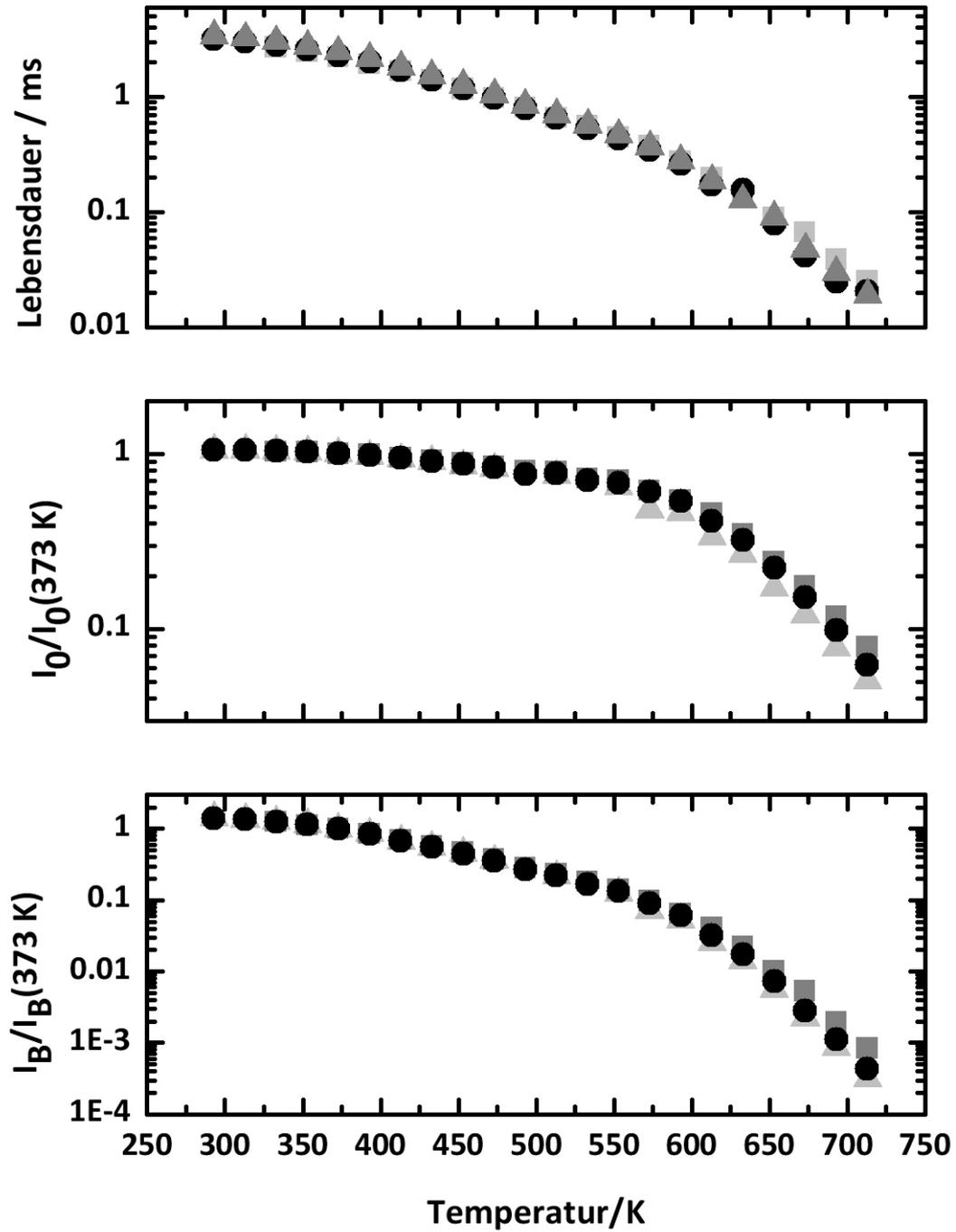


Abbildung 4.5.: Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern, der Maximalintensitäten  $I_0$  und der Flächen unter den Lebensdauerkurven  $I_B$  für drei verschiedene Proben

**Tabelle 4.1.:** Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern

$\tau_s/ms$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_i$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_q$	$\Delta E/cm^{-1}$	$\Delta E_q/cm^{-1}$
3,384	1337	$3,79 \cdot 10^{10}$	2081	7545

nen Messungen zu ermöglichen. Mit 373 K wurde hier eine Temperatur deutlich höher als die Raumtemperatur gewählt, um einen Fehler aufgrund von Temperaturschwankungen in der Raumtemperatur des Labors zu vermeiden. Die Gesamtintensität wird häufig in zweidimensionalen Temperaturmessungen verwendet, da es dort schwierig ist zeitaufgelöst und gleichzeitig orts aufgelöst zu messen.

Da das Phosphoreszenzsignal mono-exponentiell ist, stehen die drei ausgewerteten Größen in Bezug zueinander:

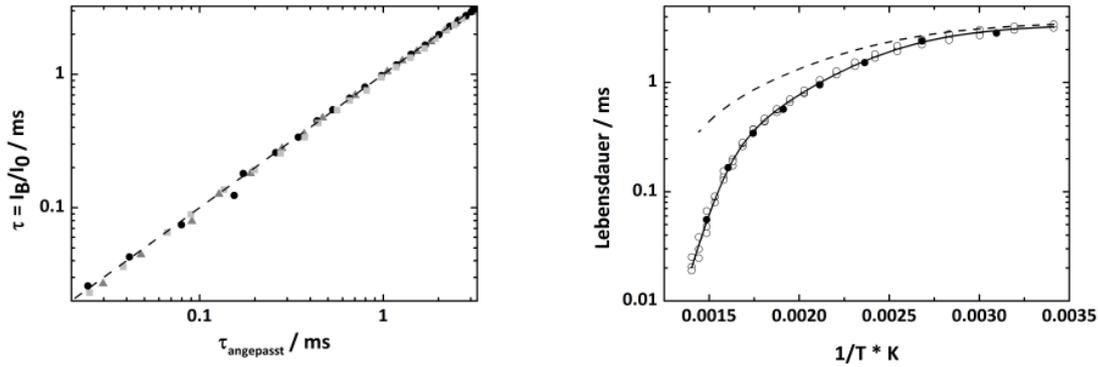
$$I_B = I_0 \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} = I_0 \cdot \tau.$$

So bietet sich eine andere Möglichkeit, die Intensitäten auszuwerten, ohne sie auf einen Referenzzustand zu normieren. Die Lebensdauer ergibt sich zu

$$\tau = \frac{I_B}{I_0}.$$

Im linken Teil von Abbildung 4.6 werden die Lebensdauern einer angepassten mono-exponentiellen Funktion mit den Lebensdauern, die aus dem Verhältnis der Flächen berechnet wurden, miteinander verglichen. Die gestrichelte Linie zeigt die Winkelhalbierende und entspricht Idealverhalten für einen mono-exponentiellen Abfall. Es wurden wieder Messungen von drei verschiedenen Proben ausgewertet. Außerdem wurde hier eine doppellogarithmische Skalierung gewählt, um die Lebensdauern bei hohen Temperaturen besser darstellen zu können. Bei niedrigen Temperaturen ist die Streuung um die Winkelhalbierende gering. Diese nimmt aber für höhere Temperaturen zu. Ein Grund dafür dürfte die abnehmende Signalintensität sein und damit ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

An die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern wurde Gleichung 4.6 angepasst (siehe rechter Teil in Abbildung 4.6), so dass die drei Lebensdauern  $\tau_s$ ,  $\tau_i$  und  $\tau_q$  und die zwei Energien  $\Delta E$  und  $\Delta E_q$  bestimmt werden konnten. Die angepassten Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Für diese Messungen wurde



**Abbildung 4.6.:** Im linken Bild werden die angepassten Lebensdauern mit denen aus den Intensitätsquotienten berechneten Lebensdauern verglichen, und das rechte Bild zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Phosphoreszenzlebensdauer; die nichtgefüllten Punkte sind Messungen, bei denen die Proben im UV-Bereich angeregt wurden, die gefüllten Punkte nach Anregung im grünen. Die durchgezogene Linie ist die angepasste Funktion 4.6 und die gestrichelte Linie die Funktion von Seat und Sharp.

ein Anregungspuls von 20 ms Länge verwendet. Die Lebensdauer fällt von 3 ms bei Raumtemperatur (293 K) auf ca. 20  $\mu$ s bei einer Temperatur von 713 K ab. Die angepasste Funktion gibt die gemessenen Datenpunkte im beobachteten Bereich gut wieder. Zusätzlich ist noch eine Kurve des Modells von Seat und Sharp [96] mit deren Parametern eingezeichnet (gestrichelte Linie). Diese zeigt bei niedrigen Temperaturen ein ähnliches Verhalten, wohingegen sie zu höheren Temperaturen die Datenpunkte deutlich überläuft. Seat und Sharp haben einkristalline Rubinproben untersucht, und in der vorliegenden Arbeit wurden polykristalline Schichten analysiert. Das könnte ein Grund sein, warum die strahlungslose Relaxation, die bei höheren Temperaturen überwiegt, in den hier untersuchten Proben schneller ist. Ein weiterer Grund könnten aber auch Verunreinigungen in den Schichten sein.

Zusätzlich zu den im UV-Bereich angeregten Messungen, sind auch noch Lebensdauer-messungen abgebildet, die mit einer grün leuchtenden LED durchgeführt worden sind (gefüllte Punkte im rechten Teil von Abbildung 4.6). Im Rahmen der Fehlergrenzen sind die Lebensdauern identisch, und die Anregungswellenlänge hat somit keinen Einfluss auf die Lebensdauer. Daher wird sich in der vorliegenden Arbeit auf Messungen mit der im UV-Bereich leuchtenden LED konzentriert.

Wie der Vergleich beider Modelle gezeigt hat, hängt die Lebensdauer stark von der Herstellungsmethode und der Qualität der Probe ab. Daher wurden mehrere Proben

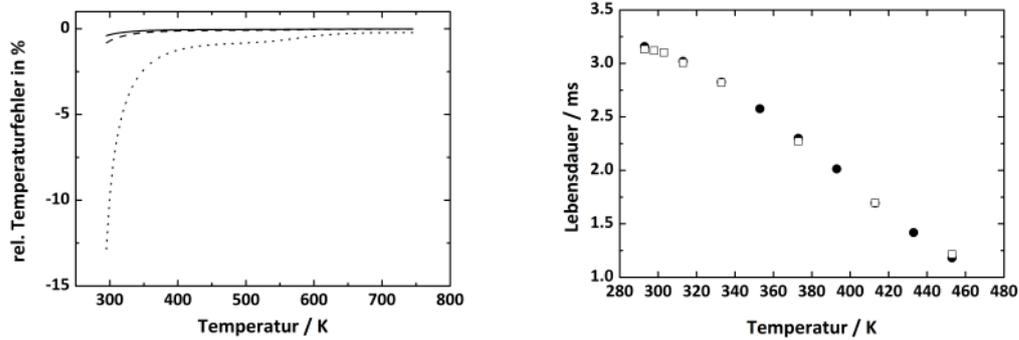
mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt und für verschiedene Temperaturen untersucht.

#### 4.1.5. Genauigkeit von Temperaturmessungen und mögliche Einflussfaktoren

Die Reproduzierbarkeit der Lebensdauern wurde bei vier verschiedenen Temperaturen untersucht, bei 293 K, 433 K, 533 K und 633 K. Dazu wurde eine Probe auf die vorgegebenen Temperaturen geheizt. Anschließend wurden die Lebensdauern gemessen, und die Probe wurde auf ca. 313 K wieder abgekühlt und erneut aufgeheizt. Diese Schritte wurden für jede Temperatur fünf Mal wiederholt. Außer bei den Messungen bei 293 K wurden die Messgeräte aus- und wieder eingeschaltet. Die Messungen zeigten ein nichtlineares Verhalten der Temperaturabhängigkeit des Messfehlers. Der relative Fehler liegt bei 0,2 % für 273 K, für Temperaturen bis 533 K steigt er auf 0,4 % an und für 633 K beträgt er 4 %. Wird dieser Messfehler der Lebensdauer auf die Temperatur mit Gleichung 4.6 übertragen, ergibt sich der im linken Teil von Abbildung 4.7 gezeigte Verlauf. Der Messfehler hat bei niedrigen Temperaturen einen größeren Einfluss als bei hohen, so dass schon ein kleiner Fehler in der Lebensdauerermessung bei niedrigen Temperaturen einen großen Einfluss auf die gemessene Temperatur hat. Bei allen Messungen, bei denen die Einzelpulse 250 Mal gemittelt wurden, konnte der Temperaturfehler unter 2,2 K gehalten werden und für einen Großteil des Temperaturmessbereichs sogar unter 1 K.

Außerdem wurde der Einfluss der Anregungsintensität auf das Phosphoreszenzsignal untersucht, um hier eine weitere Fehlerquelle auszuschließen. Dazu wurden Graufilter mit einem Transmissionsgrad von 25-80 % vor der LED positioniert. Es wurde keine Änderung der Lebensdauer festgestellt.

Frühere Arbeiten [9, 99] haben gezeigt, dass die umgebende Atmosphäre die Phosphoreszenzlebensdauer beeinflusst. Dieses wurde am Beispiel von  $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$  und noch einiger anderer Phosphore auf Europium-Basis gezeigt. Daher wurde in dieser Arbeit untersucht, inwieweit der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre die Lebensdauer beeinflusst. Da der experimentelle Aufbau nicht eingehaust ist, konnten aus Sicherheitsgründen keine Messungen mit reduzierenden Gasen durchgeführt werden. In den Experimenten wurde Stickstoff verwendet um den Sauerstoffpartialdruck zu senken. Dazu wurde ein definierter Stickstofffluss, der mit einem Massenflussregler konstant gehalten wurde, über die Probe geleitet, so dass der Sauerstoffpartialdruck



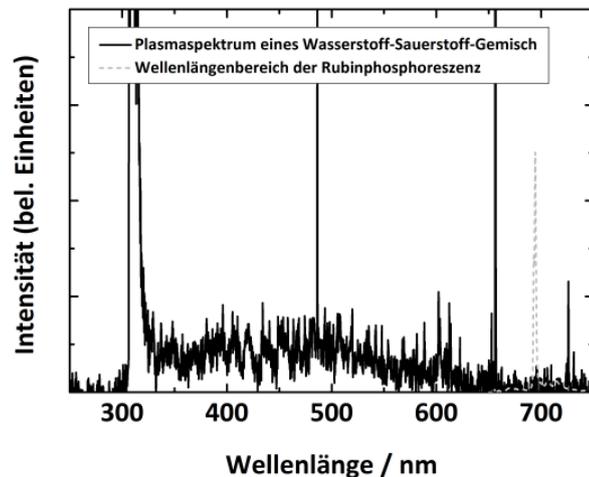
**Abbildung 4.7.:** Der Einfluss des Messfehlers der Lebensdauern auf die Bestimmung der korrekten Temperatur bei verschiedenen Temperaturen für drei unterschiedliche relative Lebensdauerfehler: 0,2 % (durchgezogene Linie), 0,4 % (gestrichelte Linie), 4 % (gepunktete Linie) (links) und Einfluss der umgebenden Atmosphäre auf die Lebensdauer: Phosphoreszenzlebensdauern in Luft (gefüllte Punkte) und in Stickstoff (Quadrate) (rechts)

von 210 hPa auf unter 1 hPa reduziert wurde. Dabei ist der letzte Wert eine obere Grenze, da Stickstoff mit einer Reinheit von 99,99 % verwendet wurde. Aus dem rechten Teil von Abbildung 4.7 ist ersichtlich, dass die Lebensdauer sich im beobachteten Temperaturbereich von 293 K bis 460 K nur im Rahmen der Fehlergrenzen verändert. Daher kann mit Rubinschichten in diesem Temperaturbereich für diese Sauerstoffpartialdrücke Temperaturmessungen durchgeführt werden, ohne zusätzliche Informationen der umgebenden Atmosphäre zu haben. In den früheren Arbeiten wurde die Änderung der Lebensdauer als Lösungsprozess interpretiert. Europium ist im +2 und +3 wertigem Oxidationszustand stabil. Daher könnten auch Redoxreaktionen mit reduzierenden und oxidierenden Gasen abgelaufen sein, so dass sich der Oxidationszustand geändert hat, was eine Änderung der Lebensdauer zur Folge haben könnte. Diese Hypothese bedarf aber weiterer Validierung.

#### 4.1.6. In-situ Oberflächentemperaturmessungen in Plasmen

Nachdem Sol-Gel- und CVD-Schichten aus Chrom dotiertem Aluminiumoxid hinsichtlich ihrer Eignung als thermographische Phosphorschicht charakterisiert wurden und eine Anregung mit einer LED als günstige Alternative zu einem Laser untersucht wurde, wurde dieser Messaufbau an einen induktiv-gekoppelten Plasmareaktor adaptiert, um eine Messung in einem strahlenden Medium zu demonstrieren.

Das verwendete Plasma setzte sich aus Sauerstoff (100 sccm) und Wasserstoff (100 sccm)

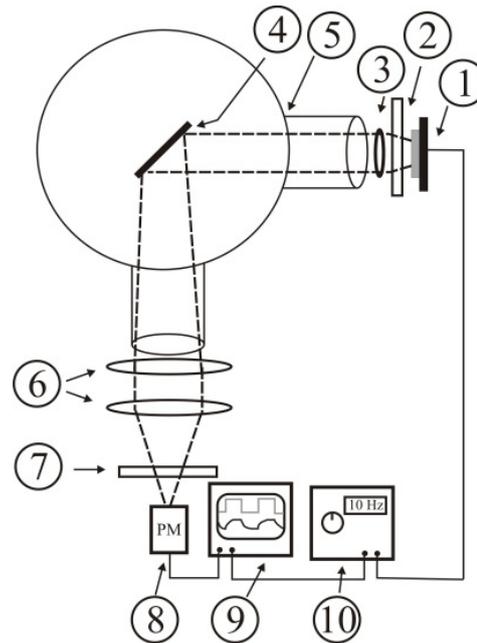


**Abbildung 4.8.:** Spektrum eines Sauerstoff-Wasserstoff-Plasmas ( $\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$ ) bei einer Mikrowellenleistung von 150 Watt und 0,23 hPa; zusätzlich ist noch der Wellenlängenbereich der Rubinphosphoreszenz eingezeichnet (gestrichelte Linie); die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

zusammen, wobei der Druck bei 0,23 hPa konstant gehalten wurde. Um das Plasma zu zünden und zu betreiben, wurde eine Mikrowellenleistung von 150 Watt verwendet. Das Emissionsspektrum des Plasmas wurde mit einem Spektrometer aufgezeichnet (siehe Abbildung 4.8). Eine Vielzahl von scharfen Übergängen ist erkennbar. Der stärkste Übergang liegt bei 309 nm, gefolgt vom Übergang bei 656 nm. Die schwächsten Übergänge sind im Spektralbereich von 665 nm bis 720 nm erkennbar. Daher bietet es sich an, einen Phosphor zu verwenden, der in diesem Bereich phosphoresziert und somit von der Plasmastrahlung nicht so stark überlagert wird wie bei einer anderen Wellenlänge. Da Rubin bei 693 nm phosphoresziert, bietet es sich an, hier Phosphorschichten aus diesem Material zu verwenden. Im Prinzip könnte die Phosphoreszenz dieser Schichten durch das Plasma selbst angeregt werden. Allerdings erfolgt die Anregung der Phosphorschicht durch das Plasma nicht gepulst, so dass dieses nur einen angehobenen Untergrund zur Folge hat.

Um nun eine Temperaturmessung durchführen zu können, wurde ein mit 1,1 % Chromdotiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtetes Siliziumsubstrat (Fläche:  $2 \times 3 \text{ cm}^2$ , Schichtdicke:  $2 \mu\text{m}$ ) in der Messumgebung positioniert. In Abbildung 4.9 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

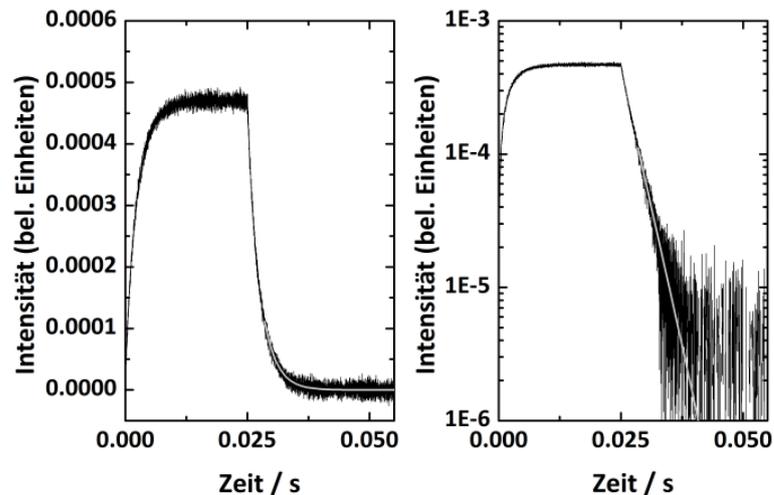
Im Prinzip wurde der gleiche Aufbau gewählt wie zur Charakterisierung der Rubinproben (siehe auch Abbildung 3.5). In diesem Fall wird die Probe allerdings nicht auf



**Abbildung 4.9.:** Adaption des LED-Messaufbaus an einen Plasmareaktor: (1) LED, (2) Kurzpassfilter 532 nm, (3) Linse, (4) Probe, (5) Reaktorkammer, (6) Linsen, (7) Langpassfilter 665 nm, (8) SEV, (9) Oszilloskop, (10) Funktionsgenerator

einer Heizplatte fixiert, sondern in der Mitte des induktiv-gekoppelten Plasmareaktors. Die Probe wurde nun mit Hilfe eines Aluminiumwürfels senkrecht ausgerichtet, so dass der Strahl den optischen Ein- und Ausgang unter gleichem Winkel zur Probe passiert. Das Licht der LED wurde mit einer Linse auf die Probe fokussiert. Um die Anregung auf den UV-Bereich und den blauen Spektralbereich zu beschränken, wurde ein Bandpassfilter ( $312 \text{ nm} < \lambda < 532 \text{ nm}$ ) verwendet. Hier wurde eine Sol-Gel-Probe verwendet, die einen Chromanteil von 1,1 % besitzt, da sich bei dieser Konzentration die höchste Phosphoreszenzintensität zeigt. Anschließend wurde das Phosphoreszenzsignal mit Linsen auf einen SEV fokussiert. Vorher wurde aber durch einen Langpassfilter 665 das reflektierte LED-Licht herausgefiltert. Das Messsignal wurde anschließend an ein Digitaloszilloskop weitergegeben und dort gespeichert.

Der LED-Anregungspuls war 25 ms eingeschaltet, so dass sich die Phosphoreszenz über diesen Zeitraum aufbaut (siehe Abbildung 4.10). Nach ca. 10 ms erreichte die Intensität ihr Maximum. Nachdem die LED ausgeschaltet wurde, bei  $t=25 \text{ ms}$ , nahm die Phosphoreszenzintensität mit der Zeit wieder ab. Wie zu erwarten, zeigt das Abklingverhalten eine mono-exponentielle Form (siehe rechter Teil in Abbildung 4.10). Daher wurde zur Auswertung eine mono-exponentielle Funktion  $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$  an die



**Abbildung 4.10.:** Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal einer Messung in einem Sauerstoff-Wasserstoff-Plasma aufgetragen auf einer linearen Skala (links) und auf einer logarithmischen Skala (rechts)

Messdaten angepasst. Die resultierende Lebensdauer  $\tau$  bei eingeschaltetem Plasma (Bedingungen wie in Abbildung 4.8) beträgt 2660  $\mu\text{s}$ .

Für die verwendete Probe wurden im Vorhinein Kalibrierungsmessungen durchgeführt, um von der Lebensdauer auf die Temperatur schließen zu können. Die angepassten Parameter der Funktion 4.6 sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Wird die Lebensdauer von 2660  $\mu\text{s}$  in diese Kalibrierungsfunktion eingesetzt, ergibt sich eine Filmtemperatur von ca. 319 K. Damit ist die tatsächliche Oberflächentemperatur fast 30 K höher als die des Probenhalters und der umliegenden Wände des CVD-Reaktors. Offensichtlich wird die Probe durch das anliegende Plasma geheizt.

Am Beispiel eines Sauerstoff-Wasserstoff-Plasmas konnte demonstriert werden, dass Oberflächentemperaturen mit thermographischen Phosphorschichten in einem laufenden Plasma in-situ gemessen werden können. Außerdem konnte die Anregung mit einer LED durchgeführt werden, so dass die Kosten für solch ein Messsystem deutlich reduziert werden können. Nicht nur die Anschaffungskosten für einen Laser können eingespart werden, sondern auch Zusatzkosten, die sich durch den Betrieb eines Lasers ergeben, wie zum Beispiel Kosten für entsprechende persönliche und allgemeine Schutzausrüstung und auch Fortbildungen des Sicherheitspersonals. Allerdings können mit einem Laser natürlich deutlich bessere Signal-zu-Verhältnisse erzielt werden, so dass deren Einsatz gerade in sehr hellen Umgebungen oder bei Phosphoren mit schlechter Quantenausbeute unumgänglich ist. Dafür ist der Messaufbau mit einer

**Tabelle 4.2.:** Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern

$\tau_s/ms$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_i$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_q$	$\Delta E/cm^{-1}$	$\Delta E_q/cm^{-1}$
2,87	831	$1,35771345 \cdot 10^{10}$	2052	7616

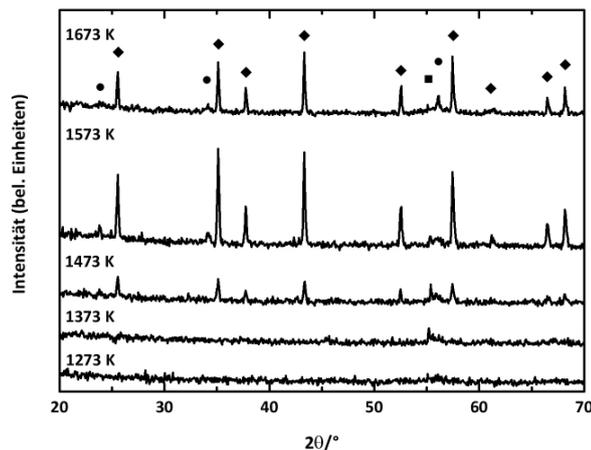
LED als Anregungsquelle an bereits bestehende Systeme leicht adaptierbar und schnell auf- und abzubauen. Nach dieser erfolgreichen Demonstration wurden weitere unabhängige Untersuchungen in einer Diplomarbeit [100] durchgeführt.

## 4.2. Sol-Gel-Schichten aus Dy<sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mit Chrom als Aktivatorion ist ein Phosphor auf Aluminiumoxidbasis vorhanden, der im Temperaturbereich von 273 bis 873 K einsetzbar ist. Nun wurde nach einem Aktivator gesucht, mit dem auch höhere Temperaturen gemessen werden können und dessen Emissionswellenlänge weiter im energetisch höherem Spektralbereich liegt, so dass die Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts das Messsignal nicht mehr überlagert. Als weiteres Phosphormaterial wurde daher Dysprosium dotiertes Aluminiumoxid untersucht, da dieses in amorphem Aluminiumoxid [101] und in anderen Wirtsmaterialien im grünen und gelben Spektralbereich emittiert [41, 43, 102]. Zunächst wurden Filme mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, da sich mit diesem Verfahren die Dysprosiumkonzentration im Film einfach und reproduzierbar einstellen und sich somit der Einfluss dieser Konzentration auf die Phosphoreszenzeigenschaften untersuchen lässt.

### 4.2.1. Strukturelle und chemische Charakterisierung

Die mit der Dip-Beschichtungsmethode hergestellten Filme sind zwischen 6-8  $\mu$ m dick. In einem ersten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit der Kristallstruktur der Schichten untersucht (siehe Abbildung 4.11). Bei einer Anlasstemperatur bis 1373 K bleiben die Filme amorph. Wird die Temperatur weiter auf 1473 K erhöht, fängt die  $\alpha$ -Phase des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an sich auszubilden ( $\blacklozenge$  in Abbildung 4.11). Neben der  $\alpha$ -Phase bildet sich auch noch AlDyO<sub>3</sub> bei 1573 K ( $\bullet$  in Abbildung 4.11). Eine Ausheiltemperatur von 1673 K hat zur Folge, dass die Anteile des AlDyO<sub>3</sub> deutlich reduziert werden. Wird der Dysprosiumanteil in den Schichten weiter erhöht, bildet sich die  $\alpha$ -Phase des



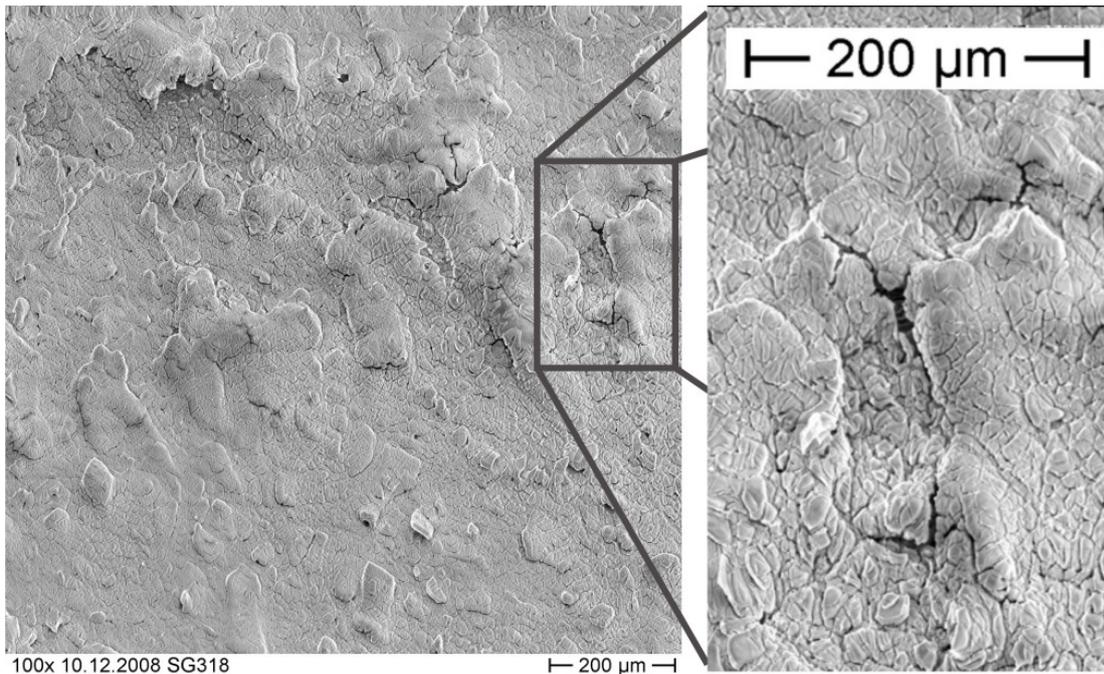
**Abbildung 4.11.:** Röntgenbeugungsmuster für verschiedene Temperaturen bei einem Dysprosiumgehalt von  $x_{Dy}/(x_{Al}+x_{Dy}) = 1\%$ ; ◆  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ Si-Substrat, ● AlDyO<sub>3</sub>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erst bei höheren Temperaturen (bei einem Anteil von  $y = x_{Dy}/(x_{Al}+x_{Dy}) = 1\%$  etwa 100 K höher). Außerdem bilden sich zusätzlich Dy<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>- und AlDy-Kristalle bei Dysprosiumkonzentrationen (y) um die 3 % (um eine bessere Übersicht zu gewährleisten befinden sich Beugungsmuster im Anhang).

Damit hauptsächlich die  $\alpha$ -Phase die Kristallstruktur bestimmt und damit eine definierte Kristallstruktur für die Aktivatorionen gegeben ist, werden die Proben, an denen Phosphoreszenzmessungen durchgeführt werden, bei 1673 K ausgeheilt. Des Weiteren wird dem Dysprosiumanteil y mit 3 % eine obere Grenze gesetzt, so dass die Dysprosiumionen in das Gitter des Aluminiumoxids eingebaut werden und nicht weitere Kristallgemische bilden.

REM-Untersuchungen zeigen eine unebene Oberfläche, die zwar die ganze Oberfläche bedeckt aber von Rissen durchzogen ist. Teilweise sind einige Stellen in der Schicht abgeplatzt (siehe Abbildung 4.12). Ein Grund dafür könnte zu schnelles Aufheizen und Abkühlen beim Herstellungsprozess sein oder aber auch die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und Aluminiumoxid.

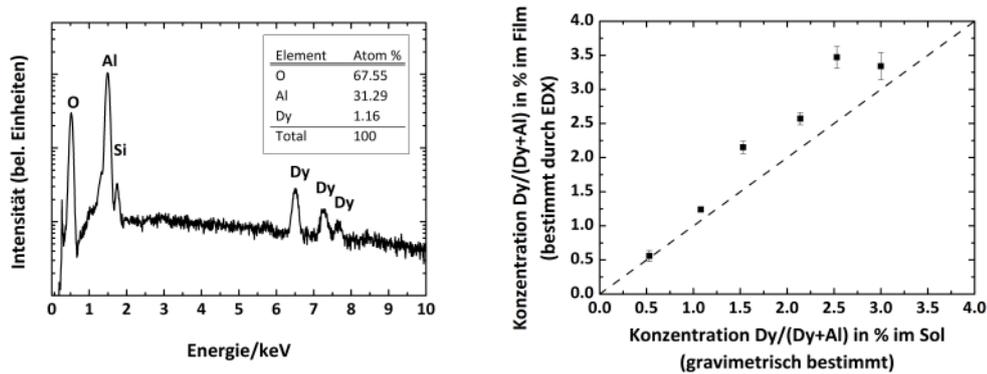
Nachdem die Struktur von  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit der Röntgenbeugung nachgewiesen wurde, wurde anschließend die chemische Zusammensetzung mit EDX-Messungen überprüft. Dabei zeigte sich für die in Abbildung 4.13 dargestellte Messung, dass sich die Probe aus 68 % Sauerstoff, 31 % Aluminium und 1 % Dysprosium zusammensetzt.



**Abbildung 4.12.:** REM-Aufnahme einer Dysprosium dotierten Sol-Gel-Probe bei einer Vergrößerung von 100; der rechte Teil des Bildes soll die Rissbildung in den Sol-Gel-Filmen verdeutlichen.

Außerdem kann noch das Siliziumsubstrat im Spektrum identifiziert werden. Die Signale für Dysprosium liegen deutlich oberhalb des Rauschens, so dass Dysprosium in die Schicht eingebaut wurde. Das Verhältnis von Aluminium zu Sauerstoff ist 0,46. Dieser Wert liegt damit niedriger als für  $Al_2O_3$  mit 0,67 erwartet wird. Die überschüssigen Sauerstoffatome könnten teilweise auf Zwischengitterplätzen eingebaut sein oder auch an Verunreinigungen gebunden sein. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass sich der Film aus Dysprosium dotiertem Aluminiumoxid zusammensetzt.

Da die Phosphoreszenzuntersuchungen für verschiedene Dysprosiumkonzentrationen durchgeführt worden sind, wurden Sole mit Dysprosiumkonzentrationen von  $y = 0,5\%$  bis  $3\%$  in  $0,5\%$  Schritten hergestellt. Die mit diesen Solen präparierten Proben wurden mit EDX untersucht, inwieweit diese Konzentrationen in den Schichten wiederzufinden sind. Dazu wurden auf jeder Probe drei Messungen durchgeführt und anschließend aus diesen der Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die gestrichelte Linie ist die Winkelhalbierende und gibt den Verlauf wieder, der sich wiederfinden würde, wenn sich das Verhältnis zwischen Sol und Schicht nicht ändert. Bei den Messungen scheint ein systematischer Fehler vorhanden zu sein, da alle Messungen oberhalb der Winkelhalbierenden liegen. Dieses



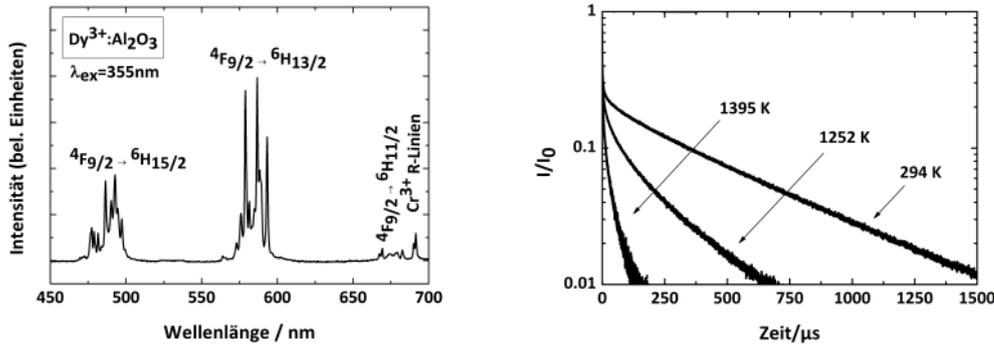
**Abbildung 4.13.:** Einzelspektrum einer EDX-Messung an einer Dysprosium dotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe, die mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde (links), Verhältnis von Dysprosium zu Dysprosium und Aluminium (atomar) im Film in Abhängigkeit des Verhältnisses im Sol (rechts)

Verhalten könnte auf ein mögliches Verdampfen des  $\text{Al}(\text{acac})_3$  im Sol beim Trocknen der Proben über dem Heißluftföhn zurückzuführen sein. Um diese Vermutung zu überprüfen, sind aber weitere systematische Untersuchungen vorzunehmen. Allerdings handelt es sich beim EDX-Verfahren um ein semi-quantitatives Messverfahren, so dass sowieso nur Tendenzen untersucht werden können. Vor diesem Hintergrund stimmen die eingewogenen Mengen gut mit den Ergebnissen der EDX-Messungen überein, und die Einwaage verschiedener Dysprosiumkonzentrationen kann dazu genutzt werden, Sol-Gel-Proben mit bekannter Konzentration herzustellen.

#### 4.2.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften

Die Phosphoreszenzspektren von  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden nach Anregung mit der dritten harmonischen Frequenz des Nd:YAG Lasers ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) gemessen. Die Dysprosium dotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filme zeigen Emissionen bei  $485 \text{ nm}$  ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang),  $585 \text{ nm}$  ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang) und bei  $676 \text{ nm}$  ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang). Obwohl nur kleinste Chromverunreinigungen vorhanden sind, sind die Rubinlinien bei  $693 \text{ nm}$  deutlich zu erkennen und intensiver als der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang. In Abbildung 4.14 ist ein Spektrum für eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einem Dysprosiumgehalt  $y$  von  $2 \%$  dargestellt.

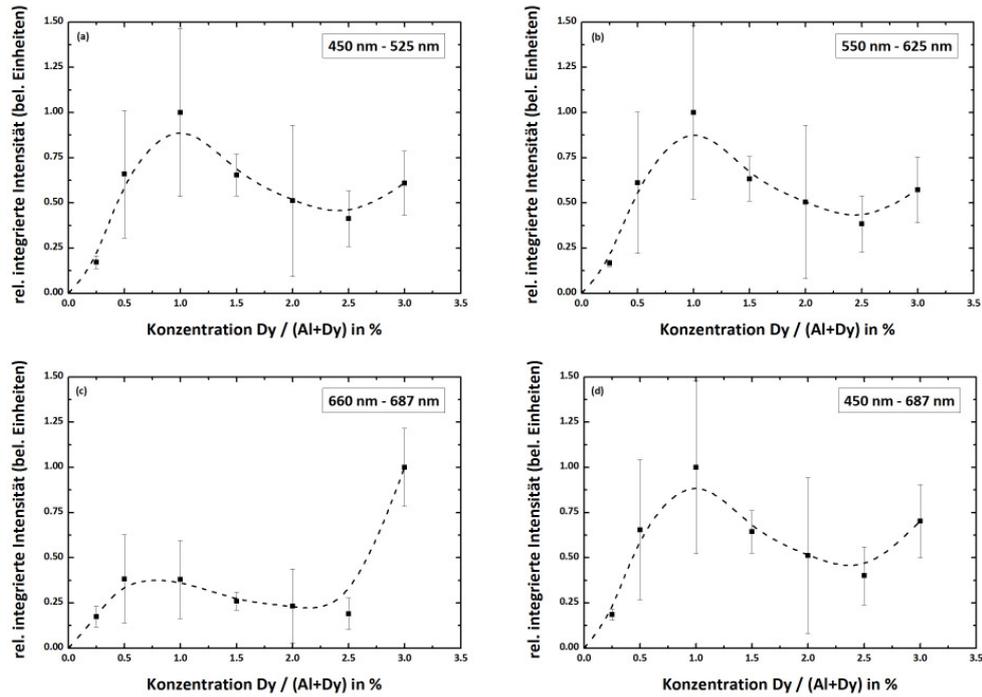
Die Analyse des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals zeigt einen multi-exponentiellen Abfall, dessen Krümmung auf einer logarithmischen Skala für höhere Temperaturen weiter zunimmt. Neben der zunehmenden Krümmung wird die Lebensdauer der Phos-



**Abbildung 4.14.:** Spektrum für eine mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte  $Dy^{3+}:Al_2O_3$ -Schicht mit einer Dysprosiumkonzentration  $y$  von 2 % (links) und Einzellebensdauern des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs für  $Dy^{3+}:Al_2O_3$  bei drei unterschiedlichen Temperaturen (294 K, 1252 K und 1395 K) in einer semi-logarithmischen Darstellung, das Signale wurden jeweils auf ihre Anfangsintensitäten normiert (rechts).

phosphoreszenzsignale kleiner für größer werdende Temperaturen (siehe Abbildung 4.14). Die Messsignale wurden der besseren Übersicht wegen geglättet. Dabei wurden 20 Datenpunkte zu einem zusammengefasst ohne eine Gewichtung der einzelnen Punkte vorzunehmen. Anschließend wurden sie jeweils auf  $I_0$  normiert.

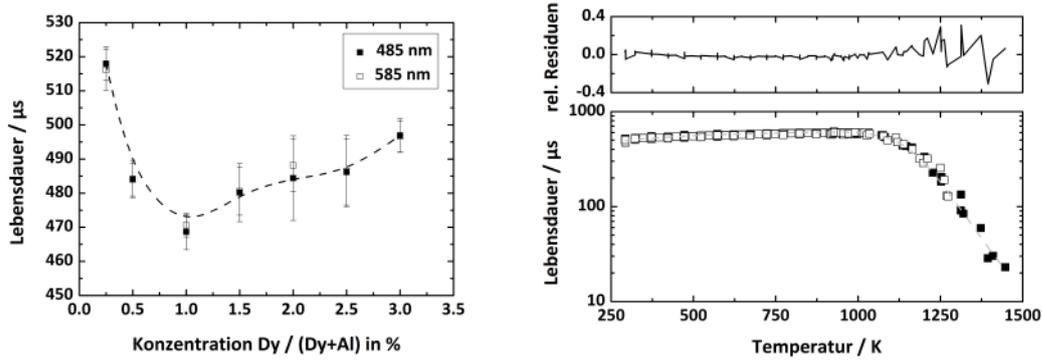
Eine Untersuchung der Phosphoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Dysprosium-Konzentration zeigt, dass das Verhalten des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs und des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs fast identisch ist (siehe Abbildung 4.15a + b). Beide zeigen ein Maximum bei 1 %. Für niedrigere Konzentrationen fällt die Intensität weiter ab, genauso wie für höhere, bis sie bei 2,5 % ein lokales Minimum erreicht, um anschließend bei 3 % wieder leicht anzusteigen. Wird eine Konzentration außerhalb des Konzentrationsbereichs  $1 \pm 0,5$  % gewählt, fällt die Intensität bis auf unter 25 % des Maximalintensitätswertes ab. Der Übergang  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  verhält sich bis ca. 2,5 % ähnlich zu den beiden oben diskutierten (siehe Abbildung 4.15c). Allerdings steigt er für hohe Dysprosium-Konzentrationen noch einmal steil an und erreicht sein Maximum, das ca. dreimal so groß ist wie das lokale Maximum bei 1 %. Dieses Verhalten könnte damit erklärt werden, dass die Intensität der Rubinlinien in der gleichen Größenordnung sind und diesen Übergang teilweise überlagern, so dass das Ergebnis verfälscht wird. Dieses Verhalten macht sich bei der Integration des gesamten Spektralbereichs kaum bemerkbar, da der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang deutlich schwächer ist als die anderen beiden und somit das Verhalten von diesen dominiert wird (siehe Abbildung 4.15d).



**Abbildung 4.15.:** Phosphoreszenzintensität in Abhängigkeit der Dysprosiumkonzentration im Film für den (a)  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang, (b)  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang, (c)  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang und (d) den gesamten Spektralbereich; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung.

Die Messungen wurden für jede Konzentration an drei Proben durchgeführt, so dass der Mittelwert mit Standardabweichung aus drei Proben berechnet wurde und gegen die Konzentration aufgetragen wurde. Für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang wurde der Spektralbereich von 450 bis 525 nm, für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang von 550 bis 625 nm und für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang von 660 bis 686 nm integriert. Für die Auswertung des gesamten Spektralbereichs wurde die Intensität von 450 bis 686 nm integriert.

Zur Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wurde der Algorithmus aus Kapitel 3.6 mit den Parametern  $c_0=0,1$ ,  $c_1=0,2$  und  $c_2=1,75$  verwendet. Die Lebensdauermessungen für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm und den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm bei verschiedenen Konzentrationen können im Rahmen der Fehlergrenzen nicht unterschieden werden (siehe Abbildung 4.16). Die Lebensdauern haben bei einer Dysprosiumkonzentration von 0,25 % ein Maximum. Für größer



**Abbildung 4.16.:** Abhängigkeit der Lebensdauer von der Dysprosiumkonzentration für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm und den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm bei 293 K (links) Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm (■) und den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm (□) (rechts)

werdende Konzentrationen fallen sie von ca. 520  $\mu s$  auf ca. 470  $\mu s$  bei einer Konzentration von 1 % ab und erreichen dort ein Minimum. Bis zu einer Konzentration von 3 % steigen sie erneut auf ungefähr 495  $\mu s$  an. Für Temperaturmessungen, bei denen die Proben nicht einzeln kalibriert werden, ist der Bereich zwischen 1,5 % und 2,5 % am sinnvollsten, da sich dort eine Konzentrationsänderung nicht so stark auf die Lebensdauer auswirkt. Der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang wird hier nicht weiter untersucht, da er sich im roten Spektralbereich befindet und zum einen von der Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts bei hohen Temperaturen und zum anderen bei niedrigeren Temperaturen von der Verbreiterung der Rubinlinien überlagert wird [4], siehe dazu auch den linken Teil von Abbildung 4.14. Kleinste Chrom-Verunreinigungen reichen hier schon aus, um ein Phosphoreszenzsignal des Chroms in der gleichen Größenordnung zu erhalten wie die des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergangs.

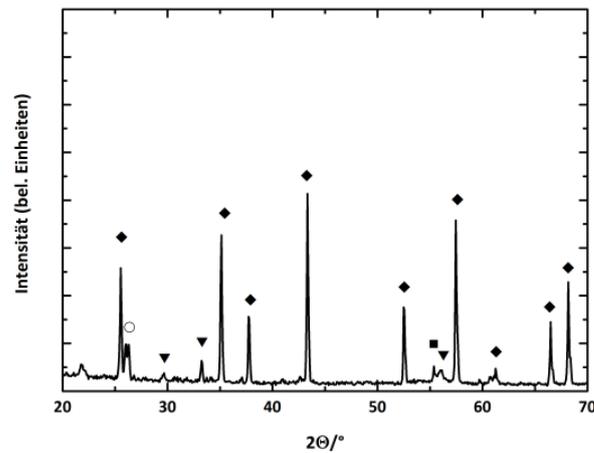
Wie obige Messungen gezeigt haben, hängt der Absolutwert der Lebensdauer stark von der verwendeten Probe ab. Daher wurde das Temperaturverhalten für eine Probe untersucht und mit einer anderen verglichen. Die Dysprosiumkonzentration ist für beide Proben  $y=0,5$ . Die angepassten Parameter in Tabelle 4.3 sind daher nicht allgemeingültig, sondern müssen der verwendeten Probe angepasst werden. Im Temperaturbereich von 293 K bis 990 K steigt die Lebensdauer um 19 % von 508  $\mu s$  auf 603  $\mu s$  an. Für höhere Temperaturen fällt die Lebensdauer wieder ab, so dass sie bei einer Temperatur von 1115 K ihren Ausgangswert bei 293 K erreicht und für höhere Temperaturen bis 1450 K auf 23  $\mu s$  abgefallen ist. Daher eignet sich der Bereich ab

**Tabelle 4.3.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs und des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs für Dy dotiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur  $T$  in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = \frac{1}{k_0 + k_1 e^{-\frac{e_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{e_2}{T}}}$	$k_0 = +1,64464834 \cdot 10^7$
	$k_1 = -1,64450235 \cdot 10^7$
	$k_2 = -2,28675721 \cdot 10^{11}$
	$e_1 = +1,01592596 \cdot 10^{-2}$
	$e_2 = +2,23478757 \cdot 10^4$

1115 K zu Temperaturmessungen, da ab dieser Temperatur eine Lebensdauer eindeutig einer Temperatur zugeordnet werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Zuordnung nicht mehr eindeutig, da dort zu einer Lebensdauer zwei Temperaturen existieren (siehe Abbildung 4.16).

An die Datenpunkte wurde eine Funktion angepasst, die den gesamten Verlauf der Messpunkte beschreibt und zur Bestimmung der Temperatur von gemessenen Lebensdauern eingesetzt werden kann (siehe Tabelle 4.3). Da die relativen Residuen um die Nulllinie oszillieren, beschreibt die angepasste Funktion den Verlauf gut. Ab einer Temperatur von 1100 K werden die Oszillationen größer. Dieses Verhalten ist aber im experimentellen Aufbau begründet. Bei Verwendung der Induktionsheizung kann nicht so eine gute Reproduzierbarkeit wie mit der Widerstandsheizung bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Gerade die Messungen im hohen Temperaturbereich, die für Temperaturmessungen mit Dysprosium dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von großer Bedeutung sind, weisen eine Abweichung um fast 40 % auf. Das scheint im ersten Moment sehr hoch zu sein und sich nicht für Temperaturmessungen zu eignen. Werden die Residuen der Lebensdauern aber mit der Gleichung aus Tabelle 4.3 in Residuen der Temperatur konvertiert, ergibt sich ein mittlerer Fehler von  $< 1$  % im Temperaturbereich von 1100 K bis 1450 K. Dieser Fehler kann als Maß für die Güte der Messpunkte mit der angepassten Funktion verwendet werden und sollte akzeptabel für viele Anwendungen sein.



**Abbildung 4.17.:** Röntgenbeugungsmuster einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Dysprosiumkonzentration von 1 % und einer Chromkonzentration von 1 %;  
 ◆  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ○  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ▼  $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ , ■ Silizium-Substrat

### 4.3. Sol-Gel-Schichten aus $\text{Cr}^{3+}$ und $\text{Dy}^{3+}$ dotiertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Mit Dysprosium konnte ein Aktivatorelement für Aluminiumoxid gefunden werden, dass den Temperaturbereich für Temperaturmessungen von 1100 bis 1450 K erschließt. Eine Co-Dotierung des Rubins würde nun den Temperaturbereich erweitern, so dass für Temperaturmessungen das Aluminiumoxid im Bereich von 273 bis 900 K und von 1100 bis 1450 K anwendbar ist. Dies wurde untersucht und die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

#### 4.3.1. Strukturelle Charakterisierung

Die mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten Proben haben eine mittlere Dicke von 5  $\mu\text{m}$ . Die für die Phosphoreszenzmessungen präparierten Proben wurden mit jeweils 1 % mit Chrom und Dysprosium dotiert. Dabei berechnet sich die Konzentration zu  $y_i = x_i / (x_{\text{Al}} + x_{\text{Dy}} + x_{\text{Cr}})$  mit  $i = \text{Cr}, \text{Dy}$ . Die Proben wurden wie die mit Dysprosium einzeldotierten Schichten nach der Herstellung bei 1673 K in Sauerstoff bei Atmosphärendruck temperiert.

Das Röntgenbeugungsmuster (siehe Abbildung 4.17) weist auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (◆) als Haupt-

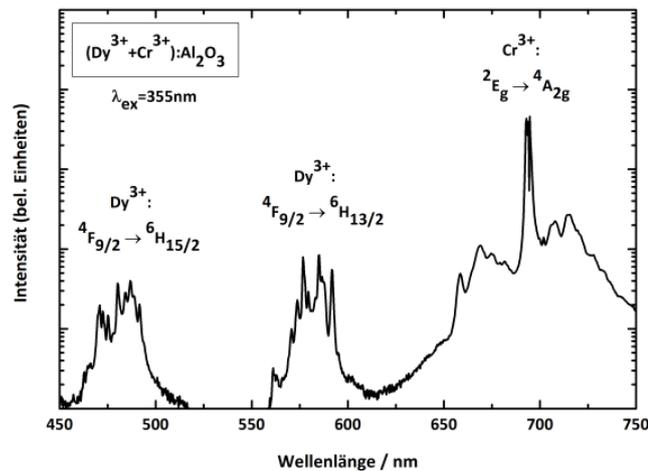


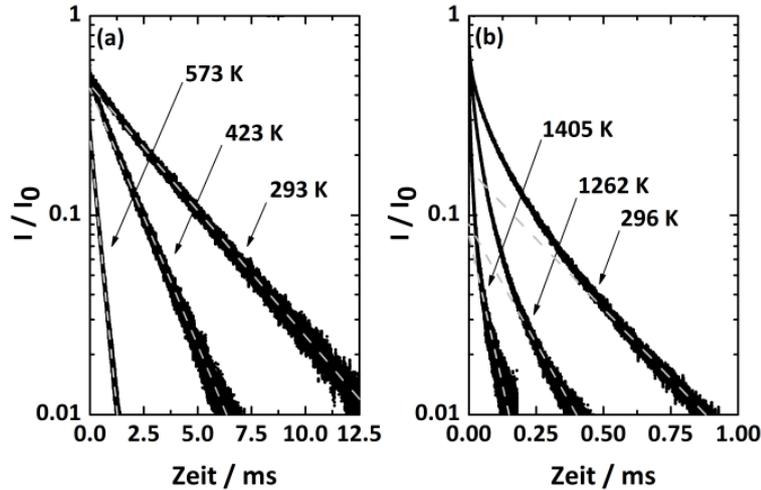
Abbildung 4.18.: Spektrum einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$

phase hin. Allerdings bilden sich neben Röntgenreflexen des Aluminiumoxids auch andere aus, die Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ( $\circ$ ) und  $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$  ( $\blacktriangledown$ ) zugeordnet werden können. Außerdem ist ein Reflex des Siliziumsubstrats sichtbar ( $\blacksquare$ ).

### 4.3.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften

Das Spektrum von Sol-Gel-Proben aus Dysprosium und Chrom dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm und den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm des Dysprosiums, sowie den  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms bei 694 nm. Aufgrund der hohen Intensität des Chromübergangs wird der schwache  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang des Dysprosiums bei 675 nm stark überlagert, so dass er im Spektrum nicht identifiziert werden kann. Zu beachten ist hier die logarithmische Auftragung der Intensität, die den Unterschied der Signale des Chroms und des Dysprosiums über zwei Dekaden zeigt. Das Signal des Chromübergangs ist 80 Mal stärker als das der Übergänge des Dysprosiums. Alle Übergänge finden in dem Wellenlängenbereich statt, in dem sie auch bei den einzeldotierten Proben auftreten. Angeregt wurden die Proben wieder mit der dritten harmonischen Frequenz des Nd:YAG Lasers.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal für den  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms ist bei den gemessenen Temperaturen mono-exponentiell (siehe Abbildung 4.19a)). Eine Temperaturabhängigkeit dieses Signals ist schon bei moderaten Temperaturen zwischen 293 und 573 K zu erkennen. Das Signal fällt im Millisekundenbereich auf das

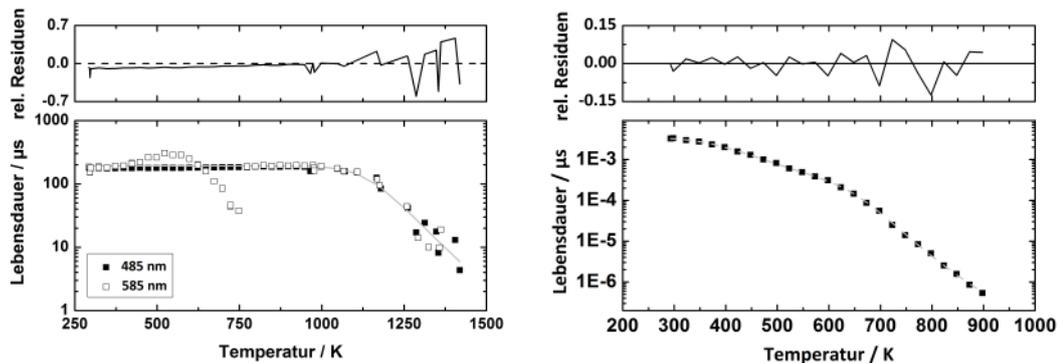


**Abbildung 4.19.:** Zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignale für den a)  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms und den b)  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang von Dysprosium bei verschiedenen Temperaturen einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$

Untergrundrauschen ab. Im Gegensatz dazu zeigt das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs des Dysprosiums keinen mono-exponentiellen Abfall. Für eine bessere Übersicht wurden die Signale geglättet, d.h. 10 Punkte wurden gleichgewichtet zu einem Punkt zusammengefasst. Ein Vergleich des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals bei Raumtemperatur zeigt den Unterschied zu einzeldotierten Proben, die bei Raumtemperatur einen mono-exponentiellen Abfall haben. Hier ist er multi-exponentiell und zeitlich kürzer. Beides lässt auf strahlungslose Energietransferprozesse zwischen den Dysprosium-Ionen und den Chrom-Ionen schließen. Allerdings bedarf es weiterer Lebensdauer-Messungen, bei denen die Chrom- und Dysprosiumkonzentrationen variiert werden, um diese Vermutung zu verifizieren.

Für die Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wurde der Algorithmus aus Abschnitt 3.6 mit den Parametern  $c_0=0,1$ ,  $c_1=0,2$  und  $c_2=1,75$  verwendet. Da das Signal der R-Linien des Chroms mono-exponentiell ist, verfälscht dieser Algorithmus, der eine mono-exponentielle Funktion anpasst, die physikalische Interpretationsmöglichkeit der Lebensdauern nicht und kann mit Werten aus der Literatur verglichen werden.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal beider Dysprosiumübergänge bei 485 und 585 nm behält seine starke Temperaturabhängigkeit ab 1140 K bei. Die absoluten Lebensdauern sind allerdings vier Mal niedriger als in reinen Dysprosium dotierten Aluminiumoxidproben. Im Rahmen des Messfehlers können die Lebensdauern bei-

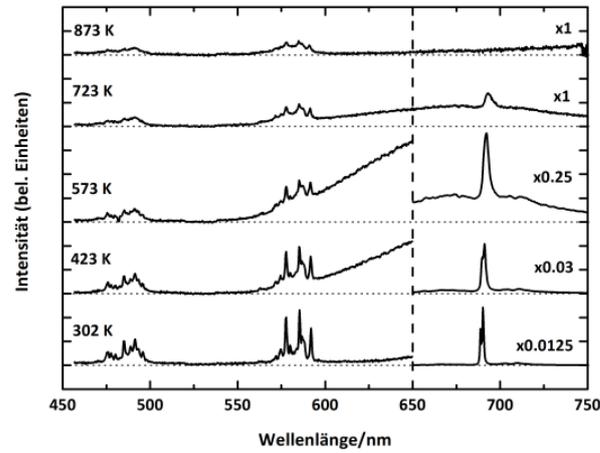


**Abbildung 4.20.:** Ausgewertete Lebensdauern für die zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale für den  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm (■) und den  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm (□) des Dysprosiums für verschiedene Temperaturen im Bereich von 293 bis 1420 K (links) und ausgewertete Lebensdauern für den  $2E_g \rightarrow 4A_{2g}$ -Übergang des Chroms in  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen von 293 bis 900 K (rechts)

der Dysprosiumübergänge bei hohen Temperaturen nicht unterschieden werden. Des Weiteren zeigt der  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm einen interessanten Verlauf zwischen 400 und 800 K. Dieser Effekt wird weiter unten noch einmal aufgegriffen und diskutiert. Aufgrund dieses Verlaufes werden nur an die Messpunkte des  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ -Übergangs eine Funktion angepasst, die zu Temperaturmesszwecken herangezogen werden kann. Die angepasste Funktion und ihre Parameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die relativen Residuen der Lebensdauern in Abbildung 4.20 zeigen, dass die angepasste Funktion bei niedrigen Temperaturen den Verlauf nicht richtig wiedergibt. Für größer werdende Temperaturen nähert sich die Funktion aber immer weiter den Messpunkten an, bis sie ab einer Temperatur von 1000 K den Verlauf richtig wiedergibt und die relativen Residuen um die Nulllinie oszillieren. Der Absolutwert in diesem Bereich von etwa 60 % ist größer als bei den mit Dysprosium einzeldotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Werden diese Lebensdauerresiduen in Temperaturdifferenzen mit der Funktion aus Tabelle 4.4 transformiert, so ergibt sich ein mittlerer Fehler von  $< 1,9$  % im Temperaturbereich von 1045 bis 1420 K. Damit ist der Fehler doppelt so groß wie bei den mit Dysprosium einzeldotierten Proben in diesem Temperaturbereich.

Der Verlauf der Lebensdauern des  $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ -Übergangs bei 585 nm von Dysprosium zwischen 400 und 800 K ist auf eine Signalverbreiterung der R-Linien zurückzuführen (siehe Abbildung 4.21). Bei niedrigen Temperaturen sind diese sehr scharf.



**Abbildung 4.21.:** Phosphoreszenzspektren von Sol-Gel-Proben aus  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen von 302 bis 873 K

**Tabelle 4.4.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs des Dysprosium in Dy und Cr dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur  $T$  in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = \frac{1}{k_0 + k_1 e^{-\frac{e_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{e_2}{T}}}$	$k_0 = +5,12261004 \cdot 10^3$
	$k_1 = +7,72110790 \cdot 10^1$
	$k_2 = -1,44034194 \cdot 10^{12}$
	$e_1 = +5,21981651 \cdot 10^{-2}$
	$e_2 = +2,27060778 \cdot 10^4$

Allerdings tritt eine Verbreiterung dieser Linien bei höheren Temperaturen ein. Auch wenn dieses Verhalten eine Verringerung der Intensität mit sich bringt, ist das Signal der Chromlinien bis zu einer Temperatur von 723 K immer noch deutlich stärker als die Signale der Dysprosium-Übergänge. Das hat zur Folge, dass ab einer Temperatur von 400 K der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang des Dysprosiums von dem Signal der Rubinbanden überlagert wird und somit die gemessene Lebensdauer durch die des Chroms beeinflusst wird. In Abbildung 4.21 wurden die Intensitäten ab einer Wellenlänge von 650 nm mit Faktoren  $< 1$  multipliziert um diesen Sachverhalt besser darstellen zu können. Der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm bleibt dadurch unbeeinflusst.

Das Temperaturverhalten für die Lebensdauern des  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms

**Tabelle 4.5.:** Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern des  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms in Dy und Cr dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in ms ergibt

$\tau_s/ms$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_i$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_q$	$\Delta E/cm^{-1}$	$\Delta E_q/cm^{-1}$
3,388	1632	$1,87 \cdot 10^{11}$	2144	8567

angepasste Funktion mit  $C_d=3$

$$\tau_{gesamt} = \frac{1 + C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\frac{1}{\tau_s} + \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_q} e^{-\frac{\Delta E_q}{kT}} \right) \cdot C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$$

entsprechen dem des Rubins (siehe Abbildung 4.20). Im Gegensatz zu den Übergängen des Dysprosiums ändern sich die Absolutwerte der Lebensdauern nur im Rahmen des Messfehlers. Damit ist dieser Übergang für Temperaturmessungen von 293 bis 900 K einsetzbar. Seine Lebensdauer bei 293 K ist ca. 3 ms und fällt auf unter 600 ns bei 900 K ab. An die Messpunkte wurde Funktion 4.6 angeglichen, die mit den angepassten Parametern in Tabelle 4.5 abgebildet ist.

Die relativen Residuen oszillieren um die Nulllinie, d.h. die Funktion gibt den Verlauf der Messwerte gut wieder. Werden die Residuen mit der Funktion 4.6 wieder in Residuen der Temperatur konvertiert, ergibt sich ein mittlerer Fehler von 1 % im Temperaturbereich von 293 bis 900 K.

Wie gezeigt wurde, konnten Dysprosium dotierte Aluminiumoxidschichten mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Diese Schichten können zu Temperaturmessungen in einem Temperaturbereich von 1100 K bis 1450 K eingesetzt werden. Eine zusätzliche Dotierung mit Dysprosium in Rubinschichten konnte den Temperaturbereich zu höheren Temperaturen erweitern, so dass diese doppeldotierten Schichten in einem weiten Temperaturbereich von 293 bis 900 K und von 1140 bis 1420 K eingesetzt werden können. Allerdings besteht noch eine Lücke von 240 K zwischen 900 und 1140 K, in der mit diesem Phosphor keine Temperaturen gemessen werden können. Des Weiteren emittieren die Dysprosiumübergänge bei einer Wellenlänge kleiner als 600 nm, so dass eine Überlagerung der Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts erst bei hohen Temperaturen zum Tragen kommt.

## 4.4. CVD-Schichten aus Dy<sup>3+</sup> dotiertem $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.4.1. Strukturelle und chemische Charakterisierung

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich Dysprosium dotierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben, die mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, zu Temperaturmessungen im Bereich von 1100 K und 1450 K einsetzen lassen, wurden auch Proben mit dem CVD-Verfahren hergestellt. Da die Sol-Gel-Proben von Rissen und Abplatzungen durchzogen sind und somit nicht als Deckschicht wirken können, wurde das CVD-Verfahren untersucht im Hinblick auf das Herstellen gleichmäßigerer Schichten.

Die mit dem CVD-Verfahren auf Siliziumsubstraten hergestellten Schichten hatten nach einer Abscheidungsdauer von 5 Stunden eine mittlere Dicke von ungefähr 6  $\mu\text{m}$ , wobei sie aufgrund der hier eingesetzten Staupunktströmung in der Mitte dicker sind als am Rand. Abbildung 4.22 zeigt REM-Bilder von CVD-Proben nach der Herstellung bei 1123 K a) und b), zum Vergleich die Oberfläche einer Sol-Gel-Probe c) mit der gleichen Vergrößerung wie eine CVD-Probe nach dem Ausheilen bei 1673 K d). Die CVD-Schichten weisen in der Mitte eine rundliche und ineinander verschachtelte Kugelstruktur auf, wohingegen sie im Randbereich eckige und scharfkantige Kristallite besitzen. Ein Vergleich der Oberflächen vor und nach einem zusätzlichen Ausheilschritt bei 1673 K zeigt keine Veränderung in der Oberflächenstruktur, und die gleiche Kugelstruktur ist erkennbar. Zusätzlich ist eine REM-Aufnahme einer Sol-Gel-Probe abgebildet. Sie hat eine homogenere Oberfläche als die CVD-Schichten, allerdings ist diese mit Rissen und Abplatzungen durchzogen. Hier sei auch auf die Vergrößerung einer Sol-Gel-Schicht in Abbildung 4.12 verwiesen.

Die chemische Zusammensetzung wurde mit EDX überprüft (siehe Abbildung 4.23). Die EDX-Messungen zeigen, dass die Schicht hauptsächlich aus Aluminium ( $\approx 40\%$ ) und Sauerstoff ( $\approx 58\%$ ) besteht. Diese Zusammensetzung weist auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hin. Die Signale zwischen 6 und 9 keV konnten dem enthaltenen Dysprosium zugeordnet werden.

Um den Einfluss des Argonflusses durch den Dy(tmhd)<sub>3</sub>-Verdampfer auf die Dysprosiumkonzentration im Film zu untersuchen, wurden folgende Experimente durchgeführt: Der Argonfluss durch den Al(acac)<sub>3</sub>-Verdampfer wurde bei 500 sccm konstant gehalten. Die Beschichtungen wurden ebenfalls bei einer konstanten Substrattemperatur von 1173 K durchgeführt. Die Oberflächentemperatur wurde zusätzlich mit einem Glühfadenpyrometer überprüft und lag etwa 20 K niedriger als die eingestellte

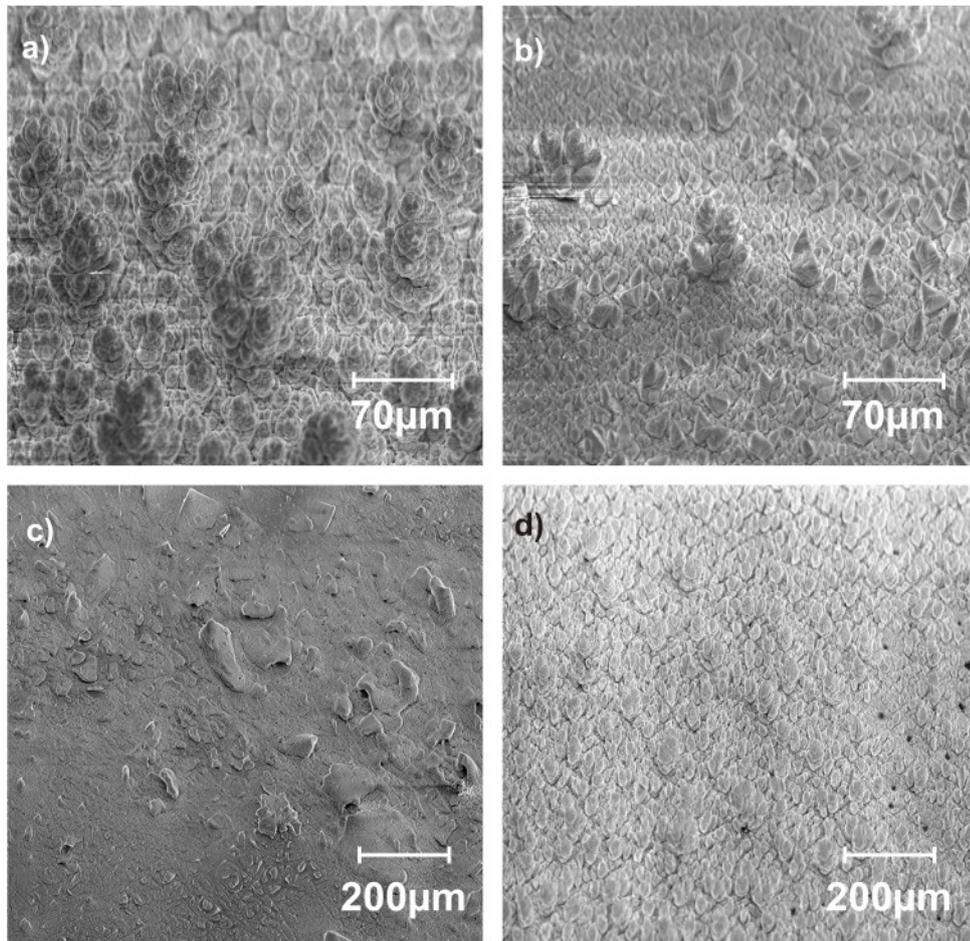


Abbildung 4.22.: REM-Bilder von einer Dysprosium dotierten a) CVD-Schicht im Zentrum, b) CVD-Schicht im Randbereich, c) einer Sol-Gel-Schicht, d) CVD-Schicht nach dem Ausheilen bei 1673 K

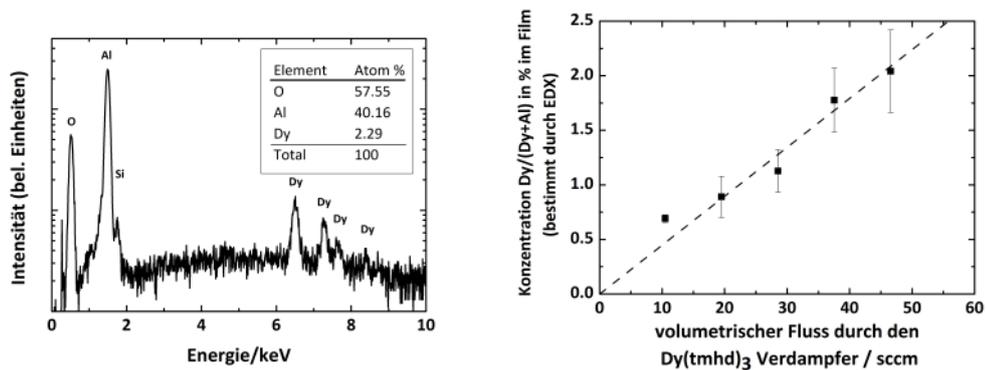
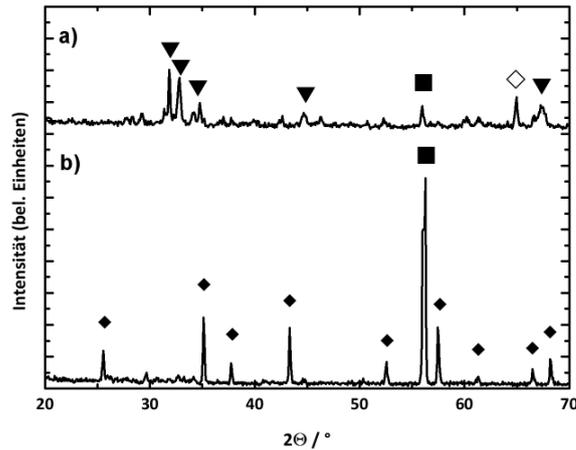


Abbildung 4.23.: EDX-Spektrum einer Dy dotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CVD-Probe (links) und Einfluss der Änderung des Volumenstroms durch den  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$  Verdampfer auf die Dysprosium Konzentration (in Atomprozent) im Film



**Abbildung 4.24.:** Röntgenbeugungsmuster einer CVD-Probe, die a) bei 1393 K abgeschieden wurde und b) anschließend bei 1673 K ausgeheilt wurde

Temperatur der Substratheizung. Der Argonfluss durch den  $Dy(tmhd)_3$ -Verdampfer wurde nun von 10 bis 50 sccm variiert. Abbildung 4.23 zeigt die Ergebnisse der EDX-Messungen, die an den Filmen durchgeführt wurden. Für jeden Messpunkt wurden drei Schichten untersucht, und auf jeder Schicht wurden drei EDX-Messungen auf einer Fläche von jeweils  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  durchgeführt. Aus diesen Messungen wurde der Mittelwert (siehe Abbildung 4.23) für jede Probe und anschließend für jede Konzentration gebildet.

Die Fehlerbalken geben die Messunsicherheit des Mittelwerts wieder, wobei dieser mit der Standardabweichung der Einzelmessungen über folgende Formel zusammenhängt:

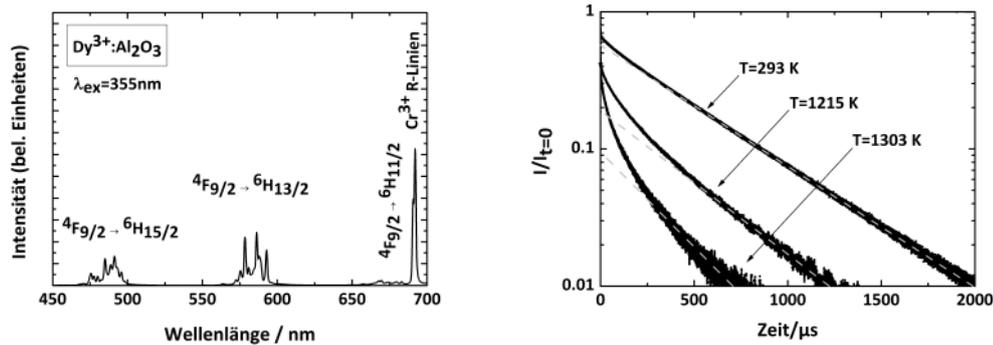
$$\sigma_{MW} = \frac{\sigma}{N}$$

mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Dabei ist  $N=3$  (die Anzahl der Messungen),  $x_i$  sind die Einzelmessungen und  $\bar{x}$  der Mittelwert der Messungen.

Offensichtlich gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Dysprosiumkonzentration im Film und dem Argonfluss durch den  $Dy(tmhd)_3$ -Verdampfer, so dass die Konzentration mit steigendem Fluss größer wird. Die Ergebnisse lassen darauf



**Abbildung 4.25.:** Phosphoreszenzspektrum von mit dem CVD-Verfahren hergestellten Dy<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal für unterschiedliche Temperaturen für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang einer Dy dotierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CVD-Probe (rechts)

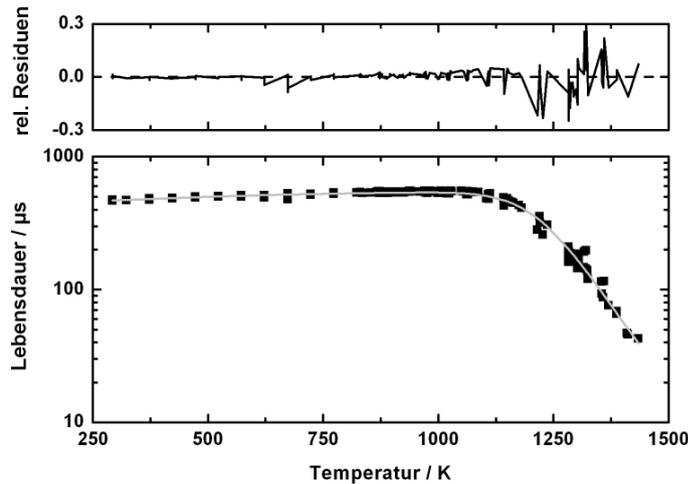
schließen, dass sich die Konzentration im Film sehr präzise mit dem Fluss durch den Dy(tmhd)<sub>3</sub>-Verdampfer einstellen lässt. Eine Erhöhung des Flusses um den Faktor 5, von 10 auf 50 sccm, verdreifacht die Dysprosiumkonzentration im Film von  $y=0,75$  auf 2 %.

Dysprosium dotiertes Aluminiumoxid, das bei 1393 K abgeschieden wurde, weist hauptsächlich  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▼) auf (siehe Abbildung 4.24). Ein zusätzlicher Reflex (◇) bei 65° könnte ein Indiz für die  $\chi$ -Phase von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sein. Signale vom Siliziumsubstrat wurden mit einem ■ versehen. Werden die Proben nach der Beschichtung bei 1673 K ausgeheilt, formt sich die  $\alpha$ -Phase des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Um den apparativen Aufbau zu schonen, wurden die Proben, an denen Phosphoreszenzmessungen durchgeführt worden sind, bei 1173 K amorph abgeschieden und anschließend bei 1673 K ausgeheilt, um die  $\alpha$ -Phase zu bilden.

#### 4.4.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften

Das Phosphoreszenzspektrum der Dysprosium dotierten Aluminiumoxidfilme, die mit dem CVD-Verfahren hergestellt wurden, entspricht dem der Sol-Gel-Proben (siehe Abbildung 4.25). Folglich hat die Herstellungsmethode keinen Einfluss auf das Phosphoreszenzspektrum. Die CVD Proben wurden ebenfalls mit der dritten harmonischen Frequenz bei 355 nm angeregt. Der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang ist bei  $487 \pm 20$  nm und der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang ist bei  $587 \pm 25$  nm erkennbar. Obwohl nur kleine Verunreinigungen an Chrom in der Probe vorhanden sind, ist das Phosphoreszenz-



**Abbildung 4.26.:** Abhängigkeit der Lebensdauer von der Temperatur für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm und den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm

signal der Rubinlinien etwa 2,5 Mal größer als das des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs und damit ausgeprägter als bei den Sol-Gel-Proben. Im Gegensatz zu diesen Signalen ist der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang deutlich schwächer. Die Dysprosiumkonzentration  $y$  im Film beträgt  $2,67 \pm 0,25 \%$  und wurde mit EDX gemessen. Der höhere Grad an Chrom-Verunreinigungen kann auf den Reaktor zurückgeführt werden, da mit diesem vorher Rubinfilme hergestellt wurden und somit Ablagerungen von Chrom oder Chrom-Verbindungen in den Leitungen trotz gründlicher Reinigung nicht auszuschließen sind.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang ändert sein Verhalten für unterschiedliche Temperaturen ähnlich zu den Sol-Gel-Proben (siehe Abbildung 4.25). Für eine bessere Übersicht wurden 10 Datenpunkte der Lebensdauerkurven bei 1215 K und 1303 K mit gleicher Gewichtung zu einem zusammengefasst. Die Unterschiede des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals zum  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang liegen im Bereich des Messfehlers, und somit kann kein Unterschied festgestellt werden. Bei 293 K ist das Messsignal mono-exponentiell. Für größer werdende Temperaturen ändert sich dieses Verhalten, und das Phosphoreszenzsignal fällt multi-exponentiell ab. Das könnte zum einen auf zusätzliche Energieabgabe an andere Zustände hinweisen, die aus nicht-strahlenden Übergängen der Dysprosiumionen resultieren oder die Dysprosiumionen besetzen zum anderen verschiedene Plätze im Kristall, in denen sie

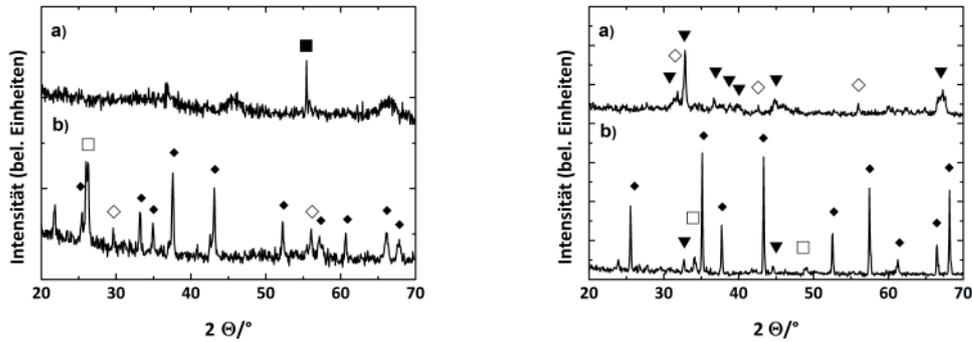
**Tabelle 4.6.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs und des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs für Dy dotiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur  $T$  in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = \frac{1}{k_0 + k_1 e^{-\frac{e_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{e_2}{T}}}$	$k_0 = +2,30272575 \cdot 10^3$
	$k_1 = -6,94091029 \cdot 10^2$
	$k_2 = +5,75805614 \cdot 10^{11}$
	$e_1 = +4,20651767 \cdot 10^2$
	$e_2 = +2,43993728 \cdot 10^4$

verschiedenen Relaxationsprozessen für unterschiedliche Temperaturen unterliegen. Es bedarf aber weiterer Untersuchungen, um diese Vermutungen zu untermauern.

Die Lebensdauermessungen wurden für zwei verschiedene Konzentrationen ( $y=2,67\%$  und  $y=4,37\%$ ) durchgeführt (siehe Abbildung 4.26). Zur Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wurde der Algorithmus aus Abschnitt 3.6 mit den Parametern  $c_0=0,1$ ,  $c_1=0,2$  und  $c_2=1,75$  verwendet. Die Lebensdauern beider Konzentrationen zeigen im Rahmen der Fehlergrenzen gleiches Temperaturverhalten. Ähnlich zu den Sol-Gel-Proben steigt die Lebensdauer im Bereich von 273 K bis 1073 K um 12 % von 469 auf 524  $\mu\text{s}$  an. Für höhere Temperaturen bis 1434 K fällt sie wieder auf 39  $\mu\text{s}$  ab. Aufgrund der kleinen Lebensdaueränderung eignet sich das Intervall mit der ansteigenden Lebensdauer für präzise Temperaturmessungen nicht. Im hohen Temperaturbereich ist die Lebensdauer hingegen stark temperaturabhängig, so dass sich dieses Intervall für Temperaturmessungen eignet. Auch hier haben die Lebensdauern des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs und des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Werte, so dass an alle Messwerte eine Funktion (siehe Tabelle 4.6) angepasst wurde.

Die relativen Residuen oszillieren um die Nulllinie, mit Ausnahme eines kleinen Bereichs zwischen 600 und 700 K. Dort weichen einige Messpunkte des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs von den anderen Messpunkten ab. Dies ist wieder auf eine Signalverbreiterung der Chromlinien zurückzuführen, die diesen Übergang überlagern. Bei höherer Chromkonzentration und damit einer stärkeren Signalintensität dieses Übergangs ist dieser Effekt weiter ausgebildet. Trotzdem gibt diese Funktion den Verlauf der Lebensdauern mit der Temperatur gut wieder. Auch hier ist bei Temperaturen über 1000 K



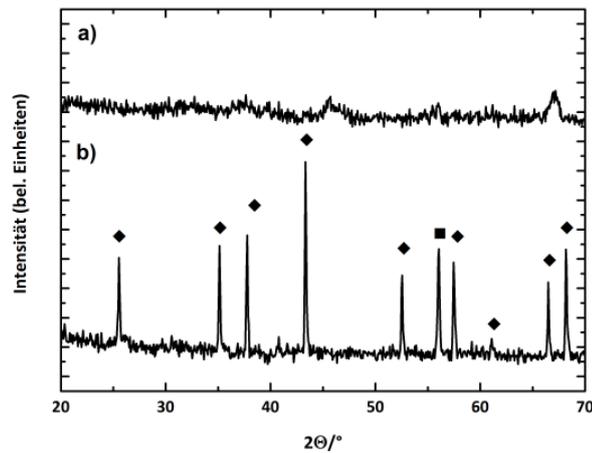
**Abbildung 4.27.:** Röntgenbeugungsmuster einer doppeldotierten CVD-Probe nach a) der Herstellung bei 1123 K und b) nach zusätzlichem Ausheilen bei 1673 K in Sauerstoff (links) und Röntgenbeugungsmuster einer doppeldotierten CVD-Probe nach a) der Herstellung bei 1373 K und b) nach zusätzlichem Ausheilen bei 1673 K in Sauerstoff (rechts)

eine größere Oszillation um die Nulllinie festzustellen. Wie bereits oben diskutiert, ist dies auf den Messaufbau zurückzuführen und hat keine fundamentalen Ursachen. Die relativen Residuen für die Lebensdauern sind im für Temperaturmessungen relevanten Temperaturbereich bis zu 30 % groß. Werden diese Werte nun in Residuen der Temperatur konvertiert und werden diese als ein Maß der Güte der Messpunkte und der angepassten Funktion gesehen, so ergibt sich ein mittlerer Fehler von 1,5 % im Bereich von 1073 bis 1434 K.

## 4.5. CVD-Schichten aus $\text{Cr}^{3+}$ und $\text{Dy}^{3+}$ dotiertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 4.5.1. Strukturelle und chemische Charakterisierung

Die ersten Filme wurden mit einem Volumenstrom von 50 sccm durch den  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Verdampfer und 75 sccm durch den  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$ -Verdampfer bei einer Temperatur von 1123 K auf Silizium abgeschieden. Die so hergestellten Filme zeigten eine amorphe Struktur (siehe Abbildung 4.27a), so dass der einzige Reflex vom Siliziumsubstrat herrührt (■). Durch nachträgliches Ausheilen unter Sauerstoff bei 1673 K kristallisierte die Schicht zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (◆) (siehe linken Teil in Abbildung 4.27b). Zusätzliche Reflexe weisen aber auch noch auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (□) und  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (◇) hin.



**Abbildung 4.28.:** Röntgenbeugungsmuster einer doppeldotierten CVD-Probe nach a) der Herstellung bei 1173 K und b) nach zusätzlichem Ausheilen bei 1673 K in Sauerstoff

Wird die Temperatur der Probenheizung auf 1373 K erhöht, bildet sich die  $\theta$ -Phase ( $\blacktriangledown$ ) und die  $\kappa$ -Phase ( $\blacklozenge$ ) des Aluminiumoxids (siehe rechten Teil in Abbildung 4.27a). Auch hier wandelt sich die Schicht durch ein nachträgliches Ausheilen in die  $\alpha$ -Phase ( $\blacklozenge$ ) des Aluminiumoxids um (siehe rechten Teil in Abbildung 4.27b). Zusätzliche Reflexe indizieren  $\text{AlDyO}_3$  ( $\blacksquare$ ) und die  $\theta$ -Phase ( $\blacktriangledown$ ), so dass ein Rest dieser Phase nach dem Ausheilen bestehen bleibt.

Damit sich die  $\alpha$ -Phase des Aluminiumoxids bildet, ist es in beiden Fällen notwendig, die Schicht bei 1673 K auszuheilen. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Schichten amorph oder schon kristallin abgeschieden wurden. Daher wurden alle weiteren Schichten bei 1173 K amorph hergestellt (siehe Abbildung 4.28a) und anschließend bei 1673 K unter Sauerstoff ausgeheilt, um den CVD-Aufbau zu schonen und ihn so keinen großen thermischen Belastungen auszusetzen.

Um reines  $\alpha$ -Aluminiumoxid herzustellen, wurden zusätzlich die Flüsse durch den  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Verdampfer auf 5 sccm und den  $\text{Dy}(\text{tmhd})_3$ -Verdampfer auf 25 sccm reduziert (siehe Abbildung 4.28b). Damit konnte gewährleistet werden, dass die gesamte Menge des Dotiermaterials in das Gitter des Aluminiumoxides eingebaut wird und kein überschüssiger Dotierstoff vorhanden ist, der andere Stoffe wie in Abbildung 4.27 bildet. So treten im Röntgenspektrum, neben Reflexen der  $\alpha$ -Phase ( $\blacklozenge$ ), nur noch Reflexe des Siliziumsubstrats ( $\blacksquare$ ) auf.

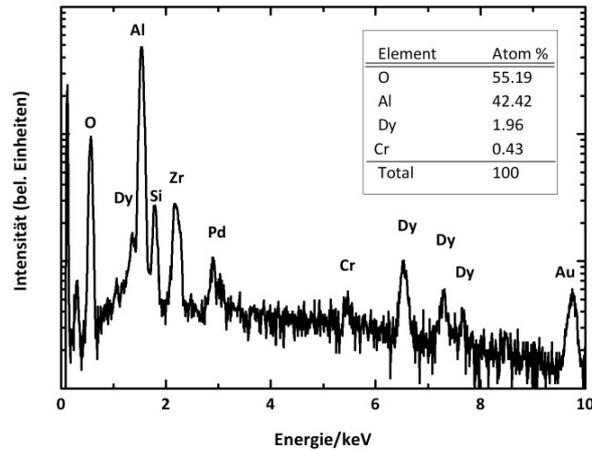
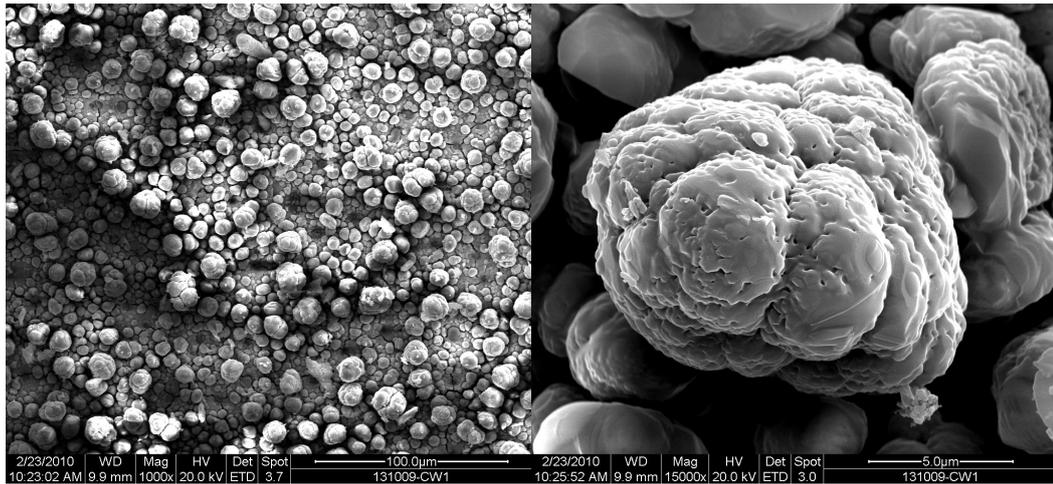


Abbildung 4.29.: EDX-Spektrum einer Dysprosium und Chrom dotierten CVD-Probe

Die chemische Zusammensetzung der doppeldotierten CVD-Schichten wurde wieder mit EDX untersucht (siehe Abbildung 4.29). Es sind deutlich die Signale für Aluminium, Sauerstoff und den Dotierstoffen, Chrom und Dysprosium zu erkennen. Im Spektrum sind zusätzliche Signale erkennbar, die auf die aufgedampfte Gold-Palladium Schicht, sowie das Siliziumsubstrat zurückzuführen sind. Außerdem erscheinen Signale für Zirkonium im Spektrum, die darauf zurückgeführt werden können, dass in dem verwendeten Reaktor auch Zirkonoxid abgeschieden worden ist. Da das Aluminiumsignal und das Sauerstoffsignal einige Dekaden größer sind als die der Dotierstoffe, wurde hier eine semi-logarithmische Darstellung gewählt.

Der Sauerstoffanteil und der Aluminiumanteil haben ein Verhältnis von 0,76 und ist somit bei dieser Messung leicht über dem Verhältnis von 0,66 für  $Al_2O_3$ , so dass ein leichter Sauerstoffmangel vorliegt, was aber nicht signifikant ist, da schon mit der Röntgenbeugung nachgewiesen wurde, dass es sich bei der vorliegenden Schicht um die  $\alpha$ -Phase von  $Al_2O_3$  handelt.

Die Oberflächenstruktur sieht unter dem Rasterelektronenmikroskop den einzeldotierten CVD-Proben ähnlich. Auch hier ist die ineinander verschachtelte Kugelstruktur bei einer Vergrößerung von 1000 erkennbar, die die gesamte Oberfläche bedeckt (siehe Abbildung 4.30). Eine Vergrößerung einzelner kugelförmiger Strukturen zeigt bei einer Vergrößerung von 15000 eine poröse Oberfläche.



**Abbildung 4.30.:** REM-Aufnahmen einer mit Dysprosium und Chrom doppeldotierten Aluminiumoxid-Probe, die mit dem CVD-Verfahren hergestellt wurde bei einer Vergrößerung von 1000 (links) und 15000 (rechts)

#### 4.5.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften

Das Spektrum der doppeldotierten CVD-Proben besitzt Phosphoreszenzsignale für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei  $487 \pm 20$  nm und für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei  $587 \pm 25$  nm wie in den CVD-Schichten aus Dysprosium dotiertem Aluminiumoxid. Allerdings wird der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ -Übergang bei  $676 \pm 10$  nm vollständig von Breitbandemissionen des Chroms überlagert, so dass keine Identifikation dieses Signals möglich ist. Die Rubinlinien bei 693 nm sind im Vergleich zu den Dysprosiumemissionen nun 600 Mal stärker (siehe Abbildung 4.31). Die CVD-Probe des abgebildeten Spektrums hat einen Dysprosium-Anteil  $y_{Dy} = x_i / (x_{Dy} + x_{Dy} + x_{Cr})$  von 2,9 % und einen Chromanteil  $y_{Cr} = x_{Cr} / (x_{Al} + x_{Dy} + x_{Cr})$  von 0,7 %. Diese Werte ergaben sich als Mittelwerte aus drei, auf einer Fläche von  $1 \times 1$  mm<sup>2</sup> durchgeführten, EDX-Messungen.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal des  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms verhält sich mono-exponentiell (siehe Abbildung 4.32a). Eine Verkürzung der Lebensdauer ist schon bei moderaten Temperaturen, hier zwischen 293 und 573 K, zu erkennen. Der zeitliche Abfall findet im Millisekundenbereich statt. Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs des Dysprosiums ist deutlich multi-exponentiell. Im Gegensatz zu den mit Dysprosium einzeldotierten Proben und ähnlich den mit Chrom und Dysprosium doppeldotierten Sol-Gel-Proben ist das Signal auch schon bei Raumtemperatur nicht mehr mono-exponentiell (siehe Abbildung 4.32b). Eine Lebensdaueränderung zeigt sich erst bei höheren Temperaturen, hier 1346 K.

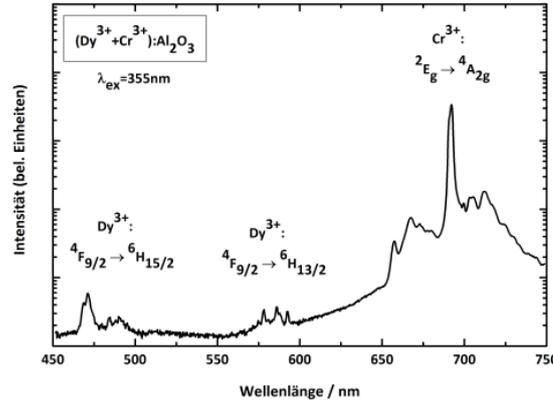


Abbildung 4.31.: Spektrum einer CVD-Probe aus  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Das Signal des Dysprosiumübergangs ist kürzer als das des Chromübergangs und ist nach einigen hundert Mikrosekunden auf das Untergrundniveau abgefallen. Für eine bessere Übersicht wurden 20 Messpunkte gleichgewichtet zu einem zusammengefasst.

Zur Auswertung der zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale wurde der Algorithmus aus Abschnitt 3.6 mit den Parametern  $c_0=0,1$ ,  $c_1=0,2$  und  $c_2=1,75$  verwendet. Die Lebensdauern beider Konzentrationen zeigen im Rahmen der Fehlergrenzen gleiches Temperaturverhalten. Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden zwei Proben verwendet. Die eine Probe hat einen Dysprosiumanteil  $y_{\text{Dy}}=x_{\text{Dy}}/(x_{\text{Dy}}+x_{\text{Dy}}+x_{\text{Cr}})$  von 2,9 % und einem Chromanteil  $y_{\text{Cr}}=x_{\text{Cr}}/(x_{\text{Al}}+x_{\text{Dy}}+x_{\text{Cr}})$  von 0,7 % und die andere einen Dysprosiumanteil  $y_{\text{Dy}}=x_{\text{Dy}}/(x_{\text{Dy}}+x_{\text{Dy}}+x_{\text{Cr}})$  von 2,2 % und einen Chromanteil  $y_{\text{Cr}}=x_{\text{Cr}}/(x_{\text{Al}}+x_{\text{Dy}}+x_{\text{Cr}})$  von 1,0 %. Diese Anteile wurden mit Hilfe von jeweils drei EDX-Messungen auf  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  berechnet.

Die beiden Übergänge des Dysprosiums bei 485 und 585 nm behalten ihre Temperaturabhängigkeit ab 1140 K bei (siehe Abbildung 4.33). Allerdings ist diese nicht mehr so ausgeprägt wie bei den einzeldotierten CVD-Proben. So findet im Temperaturbereich von 1095 bis 1401 K eine Änderung der Lebensdauer von 79 auf 23  $\mu\text{s}$  statt. Das entspricht einer Änderung von 71 %. Die absoluten Lebensdauern sind, ähnlich zu den mit Dysprosium und Chrom doppel-dotierten Sol-Gel-Proben, deutlich niedriger als in reinen Dysprosium dotierten Aluminiumoxidproben und liegen um die 90  $\mu\text{s}$  bei 293 K. Im Rahmen des Messfehlers können die Lebensdauern beider Übergänge bei Temperaturen ab 800 K nicht unterschieden werden. Allerdings scheinen die Lebensdauern des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs stärker zu fluktuieren als die des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs. Für ein Temperaturmessverfahren, für das eine gute Reproduzier-

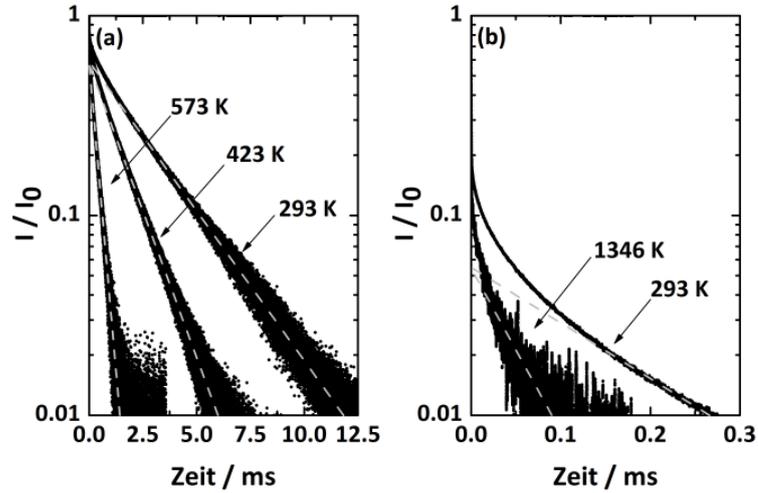


Abbildung 4.32.: Zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignale für den a)  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms und den b)  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang des Dysprosiums bei verschiedenen Temperaturen für eine CVD-Probe aus  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$

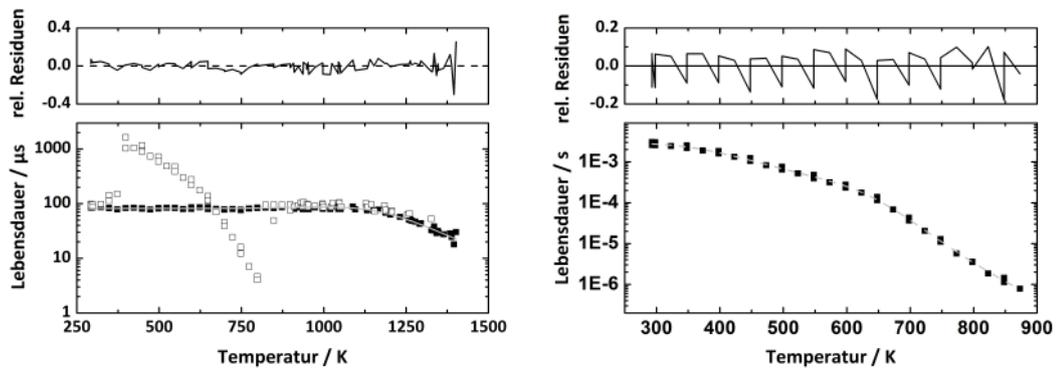


Abbildung 4.33.: Ausgewertete Lebensdauern für die zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale für den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang bei 485 nm (■) und den  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm (□) des Dysprosiums für verschiedene Temperaturen im Bereich von 293 bis 1420 K (links) und ausgewertete Lebensdauern für den  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms in  $\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen von 293 bis 900 K (rechts)

**Tabelle 4.7.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs des Dysprosiums in Dy und Cr dotiertem  $Al_2O_3$ , bei der die Temperatur  $T$  in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = \frac{1}{k_0 + k_1 e^{-\frac{e_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{e_2}{T}}}$	$k_0 = +1,21896787 \cdot 10^4$
	$k_1 = -1,03786683 \cdot 10^8$
	$k_2 = -4,46164403 \cdot 10^8$
	$e_1 = +9,92376292 \cdot 10^3$
	$e_2 = +1,15290760 \cdot 10^4$

barkeit unerlässlich ist, ist daher der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang besser geeignet. Des Weiteren zeigt der  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergang bei 585 nm einen ähnlichen Verlauf zwischen 300 und 800 K wie die Dysprosium und Chrom doppel-dotierten Aluminiumoxidproben auf Sol-Gel-Basis. Dieser Effekt wurde bereits weiter oben diskutiert. Bei den CVD-Proben ist dieser Effekt ausgeprägter, da sich dieser Verlauf schon 100 K früher ausbildet. Die Ursache hierfür ist der größere Unterschied in der Phosphoreszenzintensität des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ -Übergangs und des  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs als bei den Sol-Gel-Proben, so dass schon bei niedrigeren Temperaturen das Signal des Chroms dominiert. Aufgrund dieses Verlaufes wird auch nur an die Messpunkte des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs eine Funktion angepasst, die zu Temperaturmesszwecken herangezogen werden kann. Die angepasste Funktion und ihre Parameter sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Die Funktion gibt die Messpunkte im gesamten untersuchten Temperaturbereich gut wieder. Die relativen Residuen oszillieren um die Nulllinie (siehe Abbildung 4.33). Bis zu Temperaturen von 1300 K haben diese einen Maximalwert von 0,1. Bei noch höheren Temperaturen steigen diese auf einen Maximalwert von 0,3 an, so dass eine schlechtere Reproduzierbarkeit gegeben ist. Werden diese Lebensdauerresiduen in Temperaturresiduen konvertiert, so ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von 1,4 % im für Temperaturmesszwecke relevanten Bereich, von 1051 K bis 1401 K, der zur Bewertung der Güte der angepassten Funktion an die Messpunkte verwendet werden kann. Dieser Wert ist um 0,1 % niedriger als der für Dysprosium einzeldotierte Aluminiumoxidproben auf CVD-Basis und um 0,5 % niedriger als der für mit Chrom und Dysprosium doppel-dotierte Sol-Gel-Proben.

**Tabelle 4.8.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms in Dy und Cr dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in ms ergibt

$\tau_s/ms$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_i$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_q$	$\Delta E/cm^{-1}$	$\Delta E_q/cm^{-1}$
2,888	1321	$1,09 \cdot 10^{11}$	2081	8283
angepasste Funktion mit $C_d=3$				
$\tau_{gesamt} = \frac{1 + C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\frac{1}{\tau_s} + \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_q} e^{-\frac{\Delta E_q}{kT}} \right) \cdot C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$				

Der Temperaturverlauf der Lebensdauern des Chromübergangs ist ähnlich zu dem in Rubin. Von ca. 3 ms bei 293 K verkürzen sich die Lebensdauern auf 784 ns bei 873 K (siehe Abbildung 4.33). Im Gegensatz zu den Übergängen des Dysprosiums ändern sich die Absolutwerte der Lebensdauern nur im Rahmen des Messfehlers. Damit ist dieser Übergang für Temperaturmessungen von 293 bis 900 K einsetzbar. An die Messpunkte wurde Funktion 4.6 angeglichen, die mit den angepassten Parametern in Tabelle 4.8 abgebildet ist. Die relativen Residuen oszillieren um die Nulllinie, d.h. die Funktion gibt den Verlauf der Messwerte gut wieder. Werden die Residuen mit der Funktion 4.6 wieder in Residuen der Temperatur konvertiert, ergibt sich ein mittlerer Temperaturfehler von 1,9 % im Temperaturbereich von 293 bis 900 K. Auch die Lebensdauerergebnisse des Chromübergangs sind vergleichbar mit den Messungen an Sol-Gel-Proben.

Die Herstellung von thermographischen Phosphorschichten mit Hilfe des CVD-Verfahrens konnte am Beispiel von Dysprosium dotiertem und Chrom und Dysprosium dotiertem  $\alpha$ - Aluminiumoxid erfolgreich demonstriert werden. Im Gegensatz zu den Sol-Gel-Proben weisen die CVD-Proben keine Risse und Abplatzungen, sondern eine ineinander verschachtelte Kugelstruktur auf. Damit eignet sie sich besser als Deckschicht. Allerdings war bei den hergestellten Proben, genauso wie bei den Sol-Gel Proben, ein Ausheilschritt bei 1673 K nötig. Das Herstellungsverfahren hat allerdings auf die Phosphoreszenzeigenschaften keinen Einfluss. Die Konzentration des Dysprosiums und des Chroms hat jedoch einen großen Einfluss auf die Lebensdauer und Intensität, der in Zukunft noch ausführlicher untersucht werden muss. Trotzdem deckt eine aus Dysprosium und Chrom dotierte Aluminiumschicht einen messbaren Temperaturbereich von 293 bis 900 K und von ca. 1050 bis 1420 K ab.

## 4.6. Sol-Gel-Schichten aus $Tm^{3+}$ dotiertem $\alpha-Al_2O_3$

Nachdem mit der Ko-dotierung von Dysprosium und Chrom der anwendbare Temperaturbereich von thermographischen Phosphorschichten auf Aluminiumoxidbasis vergrößert werden konnte und die Emissionswellenlänge von den Dysprosiumübergängen im grünen und im gelben Spektralbereich liegt, wird mit Thulium ein Dotierstoff untersucht, der in anderen Wirtsmaterialien im blauen emittiert [41, 43, 103, 104], so dass die Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts und der -umgebung das Messsignal in geringerem Maße überlagert. Mit dem Sol-Gel-Verfahren können die Dotierungskonzentrationen in den Proben einfach eingestellt werden. Daher wird nur dieses Verfahren verwendet, um den Einfluss der Thuliumkonzentration auf die Phosphoreszenzeigenschaften der Schicht zu untersuchen.

### 4.6.1. Strukturelle und chemische Charakterisierung

Die untersuchten Sol-Gel-Proben wurden mit dem Dipp-Verfahren auf Siliziumsubstraten hergestellt und bei 1673 K ausgeheilt. Sie haben eine Schichtdicke von 4-6  $\mu m$ . Anschließend Untersuchungen der Röntgenbeugungsstrukturen zeigen, dass sich die Anzahl der Komponenten für steigende Thuliumkonzentrationen in der Schicht erhöht (siehe Abbildung 4.34). Bei Thuliumkonzentrationen  $y=x_{Tm}/(x_{Al}+x_{Tm})=0,1$  bis  $y=2,0$  % treten im Spektrum nur Reflexe des  $\alpha-Al_2O_3$  auf ( $\blacklozenge$ ). Für höhere Konzentrationen bis zu einer Konzentration von  $y=4,0$  % findet sich im Röntgenbeugungsspektrum aber auch  $Tm_3 Al_2 Al_3 O_{12}$  wieder ( $\blacklozenge$ ). Aufgrund der teilweise unterschiedlichen Schichtdicken ist der Reflex des Siliziumsubstrats ( $\blacksquare$ ) in manchen Spektren unterschiedlich stark ausgebildet.

REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigen keine Unterschiede zu den dysprosiumdotierten Aluminiumoxidschichten. Die Oberfläche weist eine zerklüftete Struktur mit Rissen und Abplatzungen auf. Im linken Teil von Abbildung 4.35 wird eine REM-Aufnahme einer solchen Schicht bei einer Vergrößerung von 100 gezeigt. Es sei an dieser Stelle aber auch auf Abbildung 4.12 verwiesen, die diese Risse dort vergrößert darstellt.

EDX-Messungen, die auf einer Fläche von  $1 \times 1$  mm<sup>2</sup> durchgeführt wurden, weisen zwischen 6 und 10 keV deutlich Signale des Thuliums auf (rechter Teil von Abbildung 4.35). Da die Schicht hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff besteht und diese Signale mehrere Dekaden größer sind als die des Thuliums, wird eine semi-logarithmische Darstellung gewählt. Außerdem sind Reflexe des Siliziumsubstrats zwischen 1,5 und 2 keV

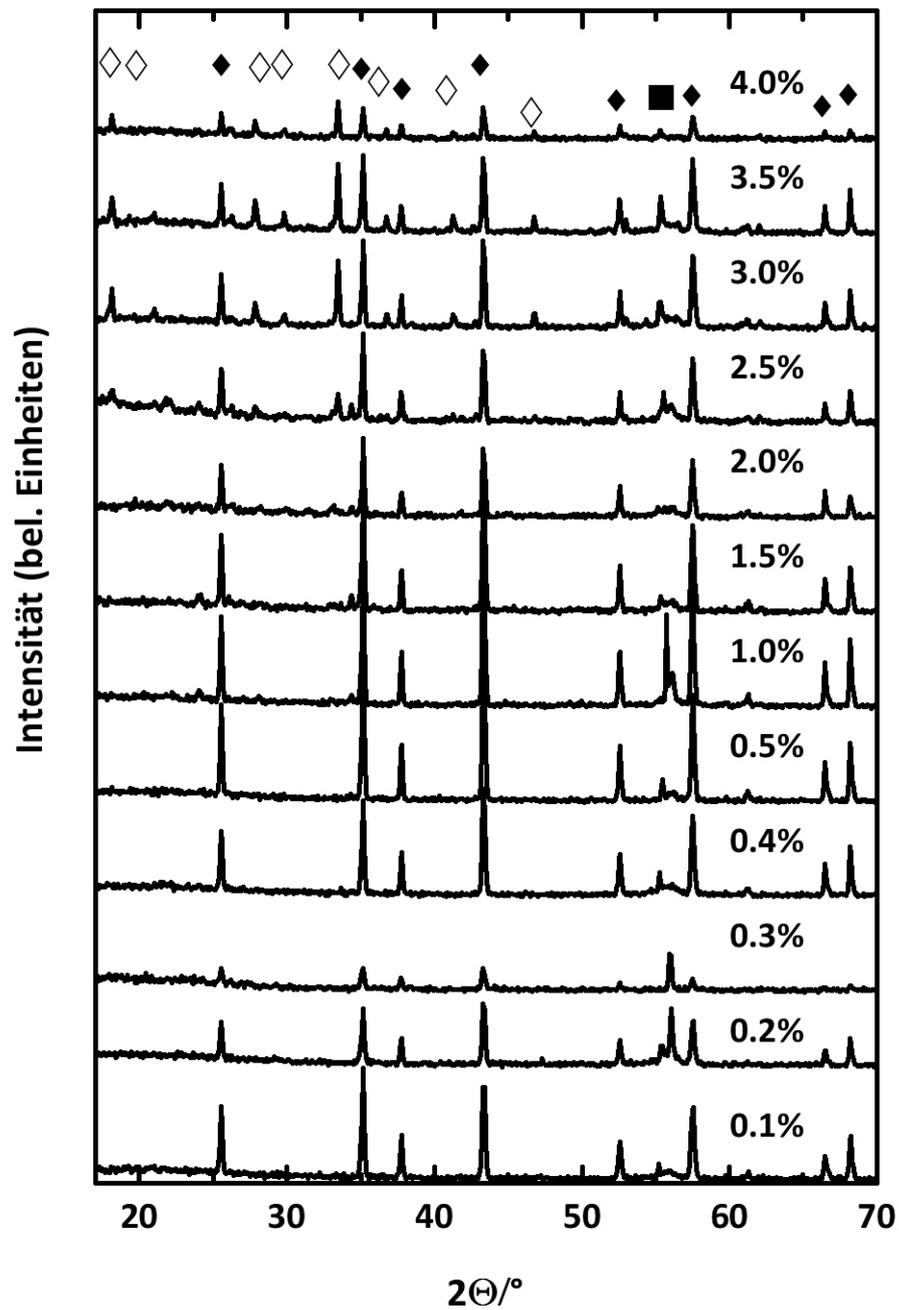
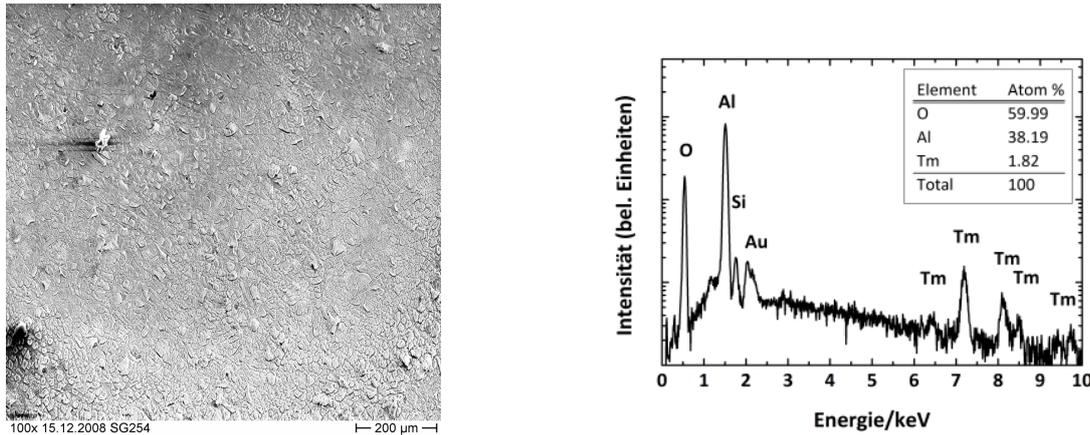


Abbildung 4.34.: Röntgenbeugungsmuster für verschiedene Konzentrationen von  $x_{Tm}/(x_{Al}+x_{Tm}) = 0,1 - 4,0$  % bei einer Ausheiltemperatur von 1673 K;  $\blacklozenge$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacksquare$  Si-Substrat,  $\diamond$   $\text{Tm}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$



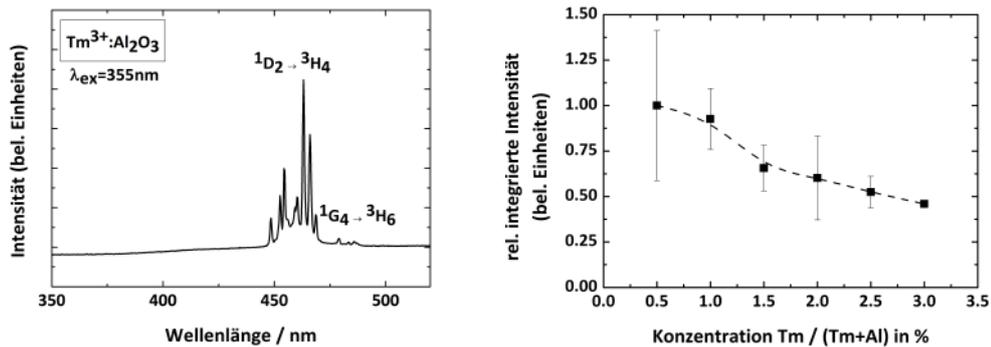
**Abbildung 4.35.:** REM-Aufnahme bei einer Vergrößerung von 100 (links) und EDX-Spektrum (rechts) einer Thuliumdotierten Sol-Gel-Probe

und der aufgedampften Goldschicht zwischen 2 und 2,5 keV zu erkennen. Da sich die Schichten aufgrund ihrer schlechten Leitfähigkeit elektrostatisch aufladen, mussten sie mit einer Goldschicht bedampft werden, um den Ladungsabtransport zu gewährleisten. Bei der hier gezeigten Messung liegt das Verhältnis von Aluminium zu Sauerstoff bei 64 %. Dies kommt dem idealen Verhältnis von 67 % in Aluminiumoxid sehr nahe und bestätigt die Röntgenmessungen.

#### 4.6.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften

Die Phosphoreszenzspektren wurden nach der Anregung mit der dritten harmonischen Frequenz des Nd:YAG Lasers gemessen. Bei  $459 \pm 12$  nm ist der  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang und bei  $484 \pm 6$  nm der  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ -Übergang zu erkennen [101]. Die Intensität des  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergangs ist ca. 23 Mal stärker als die des  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ -Übergangs. Im Gegensatz zu Spektren von Thulium in amorphem Aluminiumoxid sind die Signale nicht breitbandig, sondern zeigen scharfe Phosphoreszenzsignale [101].

Für die Untersuchung der Intensität des Phosphoreszenzsignals wurde nur der  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang berücksichtigt, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ -Übergangs für Temperaturmessungen zu niedrig ist. Daher wurde das Signal von 445 bis 475 nm integriert und auf sein Maximum normiert. Dieses ist bei einer Konzentration  $y$  von 0,5 % erreicht. Für größer werdende Konzentrationen nimmt die Signalintensität dann wieder ab bis sie auf die Hälfte für  $y=3,0$  % abgefallen ist. Die Untersuchung wurde für jede Konzentration an drei Proben durchgeführt. Abgebildet sind die Mittelwerte dieser drei Proben mit der Standardabweichung als Fehlerbalken.

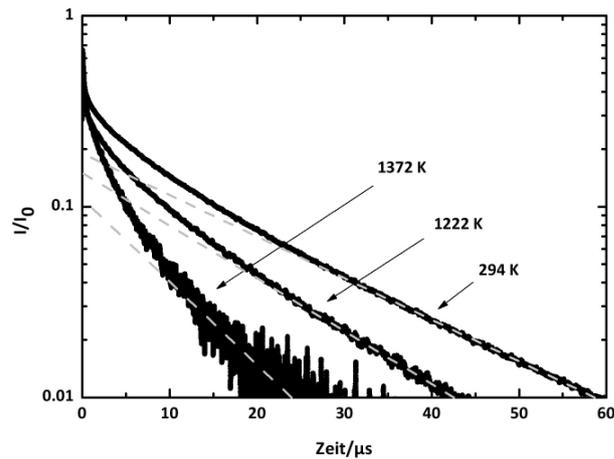


**Abbildung 4.36.:** Spektrum einer  $Tm^{3+}$  dotierten  $Al_2O_3$ -Probe ( $y=x_{Tm}/(x_{Al}+x_{Tm})=1\%$ ) (links) und die Konzentrationsabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität (rechts), die gestrichelte Linie dient der Orientierung; die Anregungswellenlänge ist 355 nm

Die Dauer des Phosphoreszenzsignals für den  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang beträgt nur einige zehn Mikrosekunden (siehe Abbildung 4.37) und verhält sich nicht mono-exponentiell. Eine Temperaturabhängigkeit zeigt sich erst bei hohen Temperaturen, hier beispielhaft für 1222 und 1372 K. Die drei abgebildeten Signale wurden auf die Intensität normiert, die am Ende des Anregungspulses gemessen wurde. Für eine bessere Übersicht wurden 100 Datenpunkte gleichgewichtet zu einem zusammengefasst.

Für die Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wurde der Algorithmus aus Abschnitt 3.6 verwendet. Ein ähnliches Verhalten wie die konzentrationsabhängige Änderung der Intensität zeigt auch die Lebensdauer (siehe linker Teil in Abbildung 4.38). Diese hat ihren Maximalwert von 15,1  $\mu s$  auch bei einer Thuliumkonzentration  $y$  von 0,5 %. Anschließend fällt die Lebensdauer um 2,0  $\mu s$  auf einen Wert von 13,1  $\mu s$  bei 1,5 % ab. Für größere Konzentrationen bis 3,0 % schwankt die Lebensdauer im Bereich des Messfehlers um diesen Wert. Sollen Temperaturmessungen mit einer Thulium dotierten Aluminiumoxidschicht ohne vorherige Kalibrierung der Schicht durchgeführt werden, so ist der Konzentrationsbereich zwischen 1,5 und 3,0 % dafür am besten geeignet, da es in diesem Bereich im Rahmen des Messfehlers keine Konzentrationsabhängigkeit gibt.

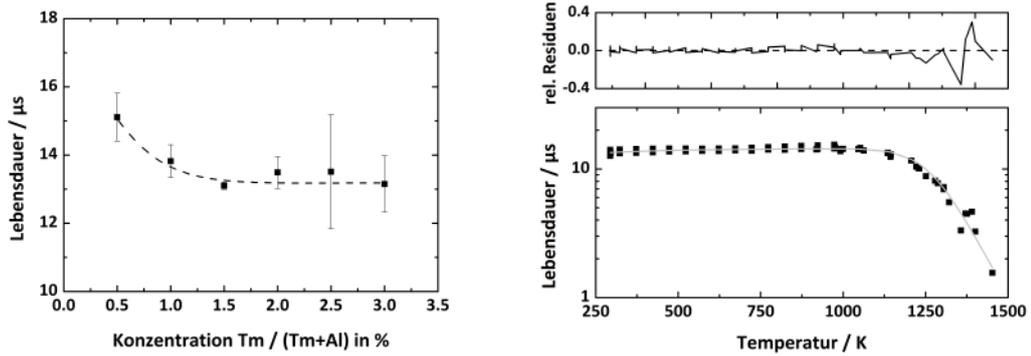
Die temperaturabhängigen Lebensdauermessungen wurden an Aluminiumoxidproben mit einem Thuliumgehalt von  $y=1,0\%$  durchgeführt (siehe Abbildung 4.38). Das Temperaturverhalten für den  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang ist ähnlich dem der von Dysprosium dotierten  $Al_2O_3$ -Proben. Für Temperaturen von 293 bis 1000 K steigt die Lebensdauer von 13,4 auf 14,3  $\mu s$  um fast 7 % an, um anschließend auf 1,6  $\mu s$  bei 1453 K abzufal-



**Abbildung 4.37.:** Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal für den  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang bei versch. Temperaturen

len. Für Temperaturmessungen eignet sich daher ausschließlich der Bereich von 1157 bis 1453 K, da nur dort ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Temperatur und Lebensdauer besteht. Eine an die Datenpunkte angepasste Funktion beschreibt den Verlauf gut. Die relativen Residuen oszillieren um die Nulllinie und werden ab einer Temperatur von 1100 K größer. Dies ist, wie weiter oben bereits beschrieben, auf den experimentellen Aufbau zurückzuführen. Die Funktion ist die gleiche, die auch schon an die Messpunkte für die Dysprosium dotierten Aluminiumoxidproben angepasst wurde. Sie ist mit den angepassten Parametern in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Werden die relativen Residuen, die im für Temperaturmesszwecke relevanten Bereich von 1157 bis 1453 K, Werte von bis zu 0,4 erreichen, mit der Funktion aus Tabelle 4.9 in Residuen der Temperatur konvertiert, so ergibt sich ein mittlerer Fehler von 1,2 %.

Damit wurde neben Dysprosium ein weiterer Dotierstoff für  $Al_2O_3$  untersucht, der den Temperaturbereich ab 1157 K abdeckt. Das Thulium dotierte Aluminiumoxid hingegen kann erst bei ca. 50 K höheren Temperaturen eingesetzt werden als die Dysprosium dotierten Proben, da es eine spätere Temperaturabhängigkeit zeigt. Dafür sind die Lebensdauern des  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergangs deutlich kürzer, und es kann eine kürzere Ansprechzeit bei Temperaturmessungen erzielt werden. Des Weiteren emittiert Thulium dotiertes  $Al_2O_3$  weiter im blauen Spektralbereich, so dass eine Überlagerung der Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts bei höheren Temperaturen eher eintritt als bei den Dysprosium dotierten Proben. Im Gegensatz zu den hier gefundenen Ergeb-



**Abbildung 4.38.:** Einfluss der Thuliumkonzentration (links) und Einfluss der Temperatur (rechts) auf die Lebensdauer für den  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang

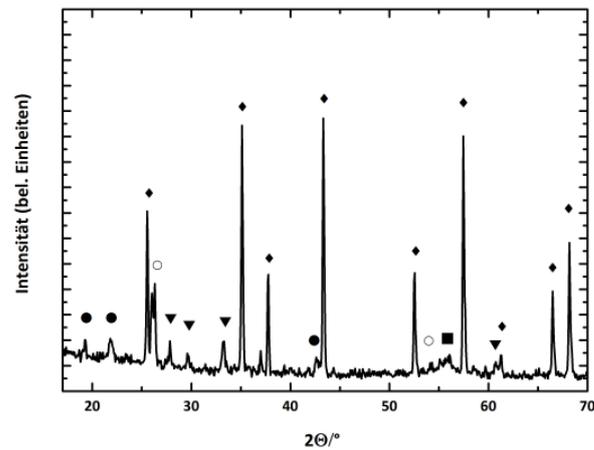
**Tabelle 4.9.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergangs für Tm dotiertes  $Al_2O_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = \frac{1}{k_0 + k_1 e^{-\frac{e_1}{T}} + k_2 e^{-\frac{e_2}{T}}}$	$k_0 = +8,46535184 \cdot 10^6$
	$k_1 = -8,39781555 \cdot 10^6$
	$k_2 = -1,79015377 \cdot 10^{13}$
	$e_1 = +2,50141860 \cdot 10^{-1}$
	$e_2 = +2,52207028 \cdot 10^4$

nissen zeigt Thulium in YAG bereits für niedrigere Temperaturen (293 - 1250 K) eine Verkürzung der Lebensdauer mit zunehmender Temperatur. Für Temperaturen höher als 1250 bis 1773 K verstärkt sich diese Temperaturabhängigkeit, so dass für den gesamten untersuchten Temperaturbereich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Temperatur und Lebensdauer gefunden wird [7].

## 4.7. Sol-Gel-Schichten aus $Cr^{3+}$ und $Tm^{3+}$ dotiertem $\alpha-Al_2O_3$

Durch die Dotierung mit zwei Aktivatorionen konnte am Beispiel von Dysprosium und Chrom dotiertem Aluminiumoxid erfolgreich gezeigt werden, dass sich der anwendbare Temperaturbereich einer einzigen Schicht erweitern lässt und es nicht notwendig ist,



**Abbildung 4.39.:** Röntgenbeugungsmuster einer Sol-Gel-Probe aus  $Al_2O_3$  mit einer Thuliumkonzentration von 1 % und einer Chromkonzentration von 1 %:

◆  $\alpha-Al_2O_3$ , ▼  $Tm_3Al_2Al_3O_{12}$ , ○  $CrO_3$ , ● ohne Zuordnung

zwei übereinanderliegende Schichten herzustellen. Dies wurde nun auch für eine Doppeldotierung des Chroms in Aluminiumoxid mit Thulium untersucht. Dafür wurden Schichten mit dem Dipp-Beschichtungsverfahren hergestellt. Die untersuchten Proben haben eine Dicke von 4-6  $\mu m$  und eine Dotierstoffkonzentration von jeweils 1 %, wobei sich diese über  $y_i = x_i / (x_{Al} + x_{Dy} + x_{Cr})$  mit  $i = Dy, Cr$  berechnen lässt.

#### 4.7.1. Strukturelle Charakterisierung

Neben  $\alpha-Al_2O_3$  als Hauptphase finden sich auch Reflexe von  $Tm_3Al_2Al_3O_{12}$  und  $Cr_2O_3$  im Röntgenbeugungsspektrum wieder (siehe Abbildung 4.39). Zusätzlich finden sich auch Reflexe bei  $19,3^\circ$ ,  $21,9^\circ$  und  $42,7^\circ$ , die nicht zugeordnet werden können. Sie treten an den Stellen im Spektrum auf, an denen auch  $Al_4Cr_4Tm_6$  zu erwarten ist. Dieses scheint allerdings eher ein Zufall, als dass die Metalle Verbindungen ohne Sauerstoff eingehen würden. Das  $Tm_3Al_2Al_3O_{12}$  wurde auch schon in Thulium dotierten Proben ab einer Konzentration von 2,5 % gefunden, also bei einer 2,5 Mal höheren Konzentration. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um zu zeigen, bis zu welchen Aktivatorkonzentrationen nur die  $\alpha$ -Phase gebildet wird und darüber hinaus nicht noch andere Kristalle.

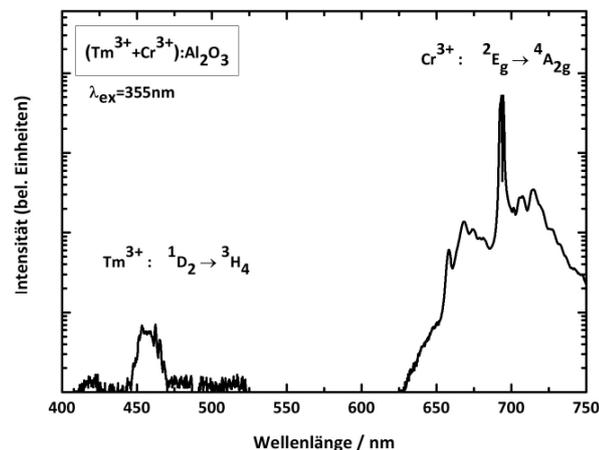


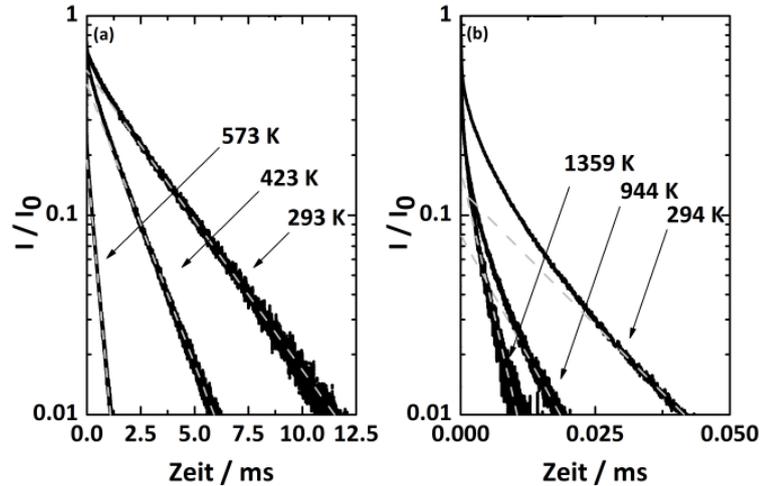
Abbildung 4.40.: Spektrum einer Sol-Gel-Probe aus  $Tm^{3+} + Cr^{3+}:Al_2O_3$

#### 4.7.2. Analyse der Phosphoreszenzeigenschaften

Das Phosphoreszenzspektrum von Thulium und Chrom doppeldotierten Aluminiumoxidschichten zeigt die Emissionen der Dotierstoffe bei den Wellenlängen, bei denen sie auch in einzeldotierten Proben auftreten, das heißt in dieser Probe für den  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang bei 458 nm und für den  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms bei 693 nm (siehe Abbildung 4.40). Das Signal des Chromübergangs ist dabei 800 Mal stärker als das des Thuliumübergangs. Daher wurde eine semi-logarithmische Auftragung gewählt. Die Breitbandemissionen der Chromionen überlagern aber das Phosphoreszenzsignal des Thuliums nicht. Die Anregungswellenlänge betrug auch hier 355 nm.

Die Analyse des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals des  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergangs des Chroms zeigt ein mono-exponentielles Verhalten und damit keine Änderung zu reinen Rubinschichten (siehe Abbildung 4.41a). Eine Temperaturabhängigkeit dieses Signals ist schon bei moderaten Temperaturen zwischen 293 und 573 K zu erkennen. Das Signal fällt im Millisekundenbereich auf das Untergrundrauschen ab.

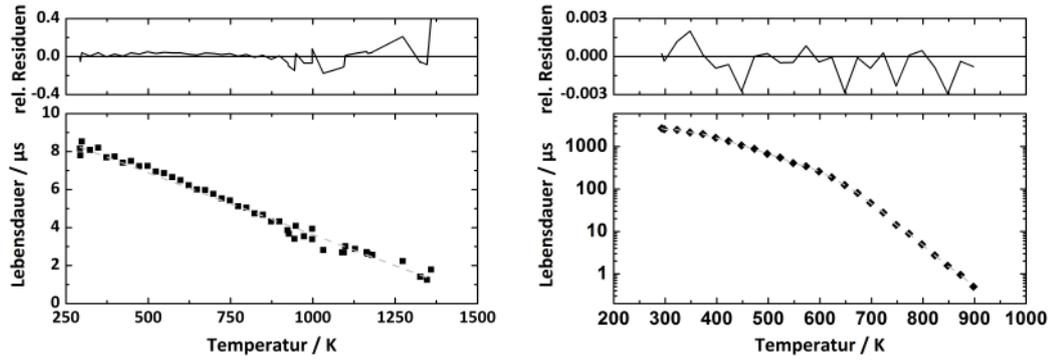
Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal für den  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang von Thulium zeigt einen multi-exponentiellen Abfall im unteren Mikrosekundenbereich (siehe Abbildung 4.41b). Auch dieses Verhalten entspricht dem, das bei Proben auftritt, die mit Thulium einzeldotiert sind. Eine Verkürzung der Lebensdauer ist nicht nur bei hohen Temperaturen erkennbar, sondern auch schon bei Temperaturen kleiner als 900 K. Wegen der besseren Übersicht wurden für das Signal des untersuchten Chromübergangs



**Abbildung 4.41.:** Zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignale für den a)  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms und den b)  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergang von Thulium bei verschiedenen Temperaturen einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Tm}^{3+} + \text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$

25 Datenpunkte und beim untersuchten Thuliumübergang 50 Datenpunkte gleichgewichtet zu einem zusammengefasst und anschließend auf die Intensität beim Zeitpunkt  $t=0$  normiert.

Das Temperaturverhalten der Lebensdauer des  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -Übergangs des Thuliums ändert sich zu dem von Proben, die mit Thulium einzeldotiert waren. Nun zeigt sich schon ab einer Temperatur von 293 K eine lineare Temperaturabhängigkeit, die bis ca. 1350 K anhält (siehe linker Teil von Abbildung 4.42). Allerdings ist dieses Verhalten nicht sehr ausgeprägt. So fällt die Lebensdauer im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 7,9  $\mu\text{s}$  bei 293 K um 85 % auf 1,2  $\mu\text{s}$  bei 1347 K. An die Datenpunkte wurde eine lineare Funktion angepasst (siehe Tabelle 4.10). Im Bereich zwischen 300 und 750 K unterläuft diese Funktion die Datenpunkte, so dass sie in diesem Bereich das Verhalten nicht richtig wiedergibt. Allerdings ist der Unterschied mit einem Maximalwert der relativen Residuen von 0,04 sehr gering. Bei Temperaturen ab 900 K wachsen die relativen Residuen auf bis zu einem Maximalwert von 0,4 an. Dieses kann, wie bereits weiter oben beschrieben, auf den experimentellen Aufbau sowie auf ein niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden. Werden diese Residuen mit der angepassten Funktion und ihren Parametern aus Tabelle 4.10 in Temperaturresiduen konvertiert, ergibt sich ein mittlerer Fehler von 4,5 %. Dieser Fehler ist deutlich größer als bei den mit Thulium einzeldotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Das liegt daran, dass im Fall der Doppeldotierung die Temperaturabhängigkeit nicht so stark ausgeprägt



**Abbildung 4.42.:** Ausgewertete Lebensdauern für den  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergang des Thuliums (links) und den  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ -Übergang des Chroms (rechts) in  $\alpha$ - $Al_2O_3$

**Tabelle 4.10.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergangs des Thuliums in Tm und Cr dotiertem  $Al_2O_3$ , bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in  $\mu s$  ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = a \cdot (T - b)$	$a = -0,00652$
	$b = 1556,26089$

ist. Zum einen verkleinert sich die Absolutänderung der Lebensdauer im untersuchten Temperaturbereich bei der Doppeldotierung, und zum anderen vergrößert sich auch der Temperaturbereich, in dem die temperaturabhängige Änderung der Lebensdauer stattfindet.

Das Verhalten der Lebensdauer des Chromübergangs zeigt keine Änderung im Vergleich zu Rubinschichten. Die Lebensdauer hat bei einer Temperatur von 293 K einen Wert von 2,7 ms (siehe rechter Teil von Abbildung 4.42). Damit liegt sie 0,3 ms unterhalb der Lebensdauer reiner Rubinschichten. Diese fällt mit steigender Temperatur auf 500 ns bei 898 K ab. An die Messpunkte wurde Funktion 4.6 angeglichen, die mit den angepassten Parametern in Tabelle 4.11 abgebildet ist. Die Funktion gibt den Temperaturverlauf der Lebensdauer gut wieder, auch wenn im Promillebereich ein abwärtiger Drift vorhanden zu sein scheint. Werden die Residuen mit der Funktion 4.6 wieder in Residuen der Temperatur konvertiert, ergibt sich ein mittlerer Fehler von 1,3 % im Temperaturbereich von 293 bis 900 K.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch mit Thulium und Chrom eine Doppeldotierung möglich ist. Hier lässt sich sogar die Lebensdauer des  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -Übergangs des Thuliums

**Tabelle 4.11.:** Parameter der angepassten Funktion an die temperaturabhängigen Phosphoreszenzlebensdauern des Übergangs des Chroms in Tm und Cr dotiertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass die Lebensdauer τ in ms resultiert

$\tau_s/ms$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_i$	$C_d \cdot \tau_s/\tau_q$	$\Delta E/cm^{-1}$	$\Delta E_q/cm^{-1}$
2,688	1579	$8,98 \cdot 10^{10}$	2167	8296

angepasste Funktion mit  $C_d=3$

$$\tau_{gesamt} = \frac{1 + C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\frac{1}{\tau_s} + \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_q} e^{-\frac{\Delta E_q}{kT}} \right) \cdot C_d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$$

in Thulium und Chrom doppeldotiertem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für den gesamten Temperaturbereich zwischen 293 und 1347 K zur Temperaturmessung verwenden. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit nicht so stark wie in den mit Dysprosium und Chrom doppeldotierten Proben, so dass der Messfehler größer ausfällt. Außerdem ist der <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>-Übergang des Thuliums in doppeldotierten Proben nur bis 1347 K einsetzbar, d. h. im Gegensatz zu mit Thulium einzeldotiertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis 100 K niedriger einsetzbar.

Das Verhalten des Chromübergangs entspricht dem in Rubin- und dem in Dysprosium co-dotierten Rubinschichten. Im Gegensatz zu letzteren ist aber die Genauigkeit der Thulium co-dotierten Rubinschichten besser.

## 4.8. Sol-Gel-Schichten aus Tb<sup>3+</sup> dotiertem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mit Thulium und Dysprosium wurden zwei Dotierstoffe untersucht, deren Phosphoreszenzeigenschaften bei Temperaturen ab ca. 1100 K eingesetzt werden können. Werden die Phosphore aber bei diesen Temperaturen in leuchtenden Medien eingesetzt, die im gleichen Wellenlängenbereich emittieren, überlagern sie das Phosphoreszenzsignal und machen eine Messung schwierig oder sogar unmöglich. Das macht es unumgänglich, auch andere Aktivatorionen zu finden, die bei anderen Wellenlängen emittieren, aber im gleichen Temperaturbereich eingesetzt werden können. Dazu wurde Terbium als möglicher Kandidat untersucht.

Die Phosphoreszenzeigenschaften wurden an Sol-Gel-Schichten aus Terbium dotierten Aluminiumoxidschichten durchgeführt, die mit dem Dipp-Verfahren hergestellt wurden. Die Schichten wurden auf Silizium aufgebracht, ihre Dicke beträgt 6-12 µm. Die

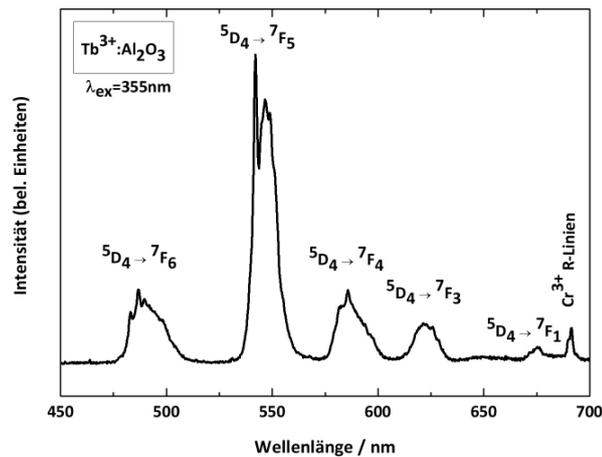


Abbildung 4.43.: Spektrum einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Reflexe, die im Röntgenbeugungsspektrum auftreten, können eindeutig der  $\alpha$ -Phase des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden (der besseren Übersicht wegen aber hier nicht gezeigt).

Das Emissionsspektrum weist sechs Phosphoreszenzsignale auf (siehe Abbildung 4.43). Die stärkste Intensität hat der  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang bei  $549 \pm 16$  nm. Zusätzliche Emissionen des Terbioms treten bei  $490 \pm 14$  nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergang),  $589 \pm 14$  nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergang),  $622 \pm 12$  nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergang) und bei  $674 \pm 6$  nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang) auf. Zusätzlich sind noch die Rubinlinien bei 693 nm erkennbar. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist für den  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang zu niedrig und kann somit nicht vom Untergrund unterschieden werden [41, 43, 105, 106, 107, 108]. Die Messung zeigt ein Spektrum für eine mit einer Terbiumpkonzentration  $y$  von 1,5 % dotierten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe, die mit der dritten harmonischen Frequenz des Nd:YAG Lasers bei 355 nm angeregt wurde. Die Phosphoreszenz von amorphen  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Filmen kann auch mit einer Wellenlänge von 260 nm angeregt werden [106].

Die Untersuchung des Einflusses der Terbiumpkonzentration auf die Phosphoreszenzintensität zeigt einen Maximalwert der Intensität  $I_{max}$  bei 1,5 % im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,5 bis 3,0 % (siehe Abbildung 4.44). Auf diesen Wert wurden die Messpunkte der anderen Konzentrationen normiert. Die Gesamtintensität im Wellenlängenbereich von 450 - 680 nm steigt von ca. 50 % der maximalen Intensität bei einer Terbiumpkonzentration von  $y=0,5$  % auf ihren Maximalwert bei 1,5 % an. Anschließend fällt sie wieder auf 30 % des Maximalwertes bei  $y=3,0$  % ab (siehe Abbildung 4.44a).

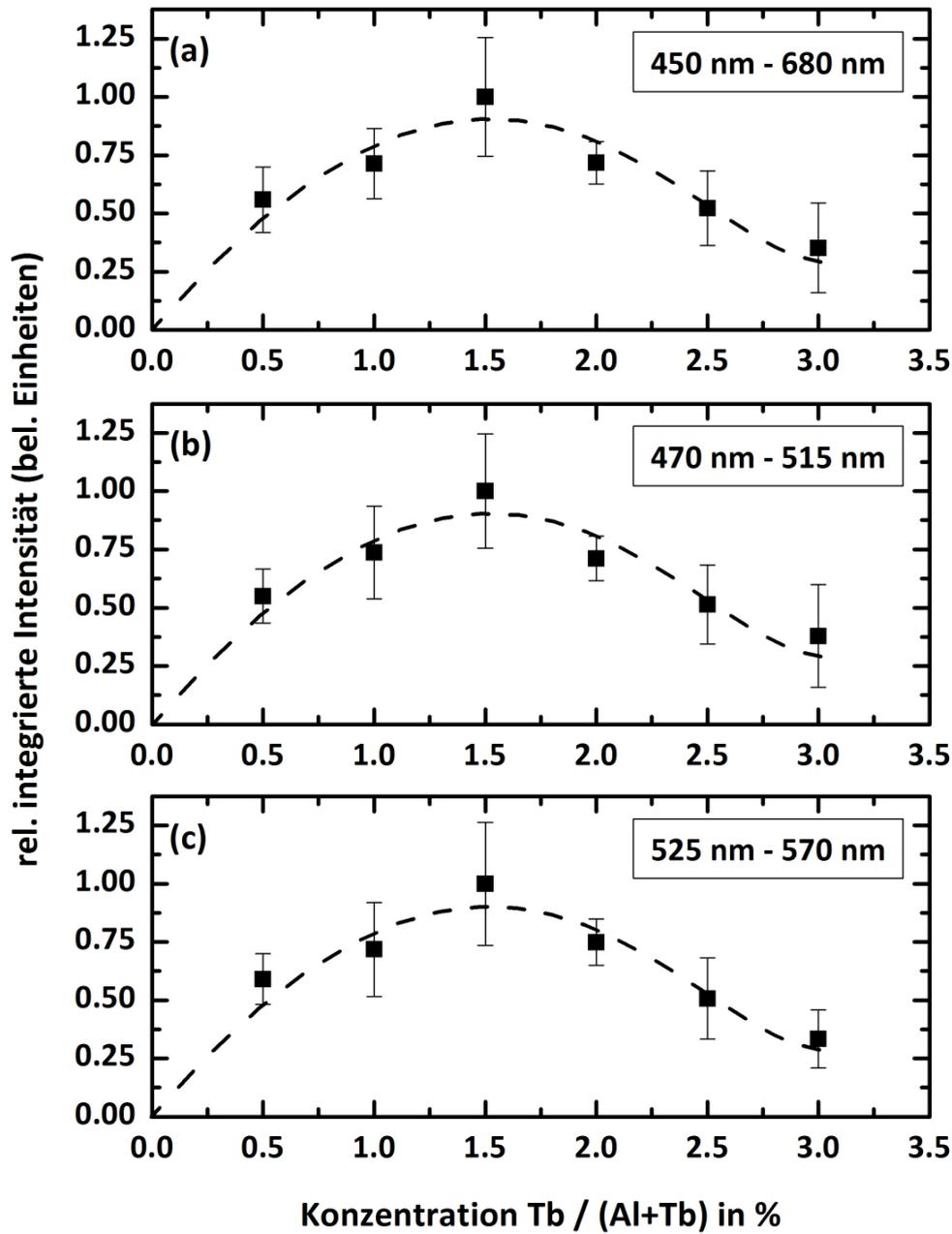
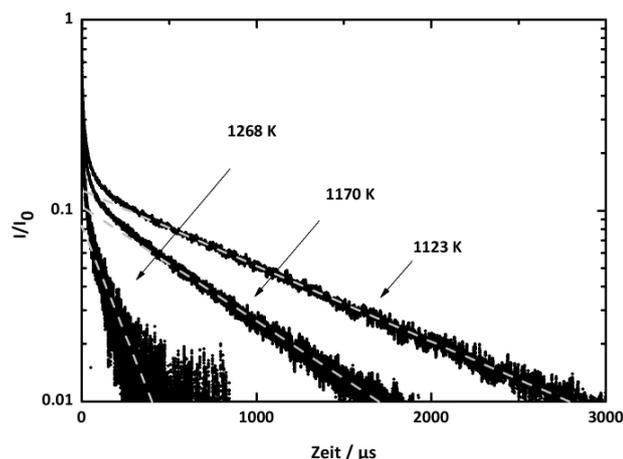


Abbildung 4.44.: Phosphoreszenzintensität in Abhängigkeit der Terbiumkonzentration im Film für a) den gesamten untersuchten Spektralbereich von 450 - 680 nm b) den  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergang und c) den  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung



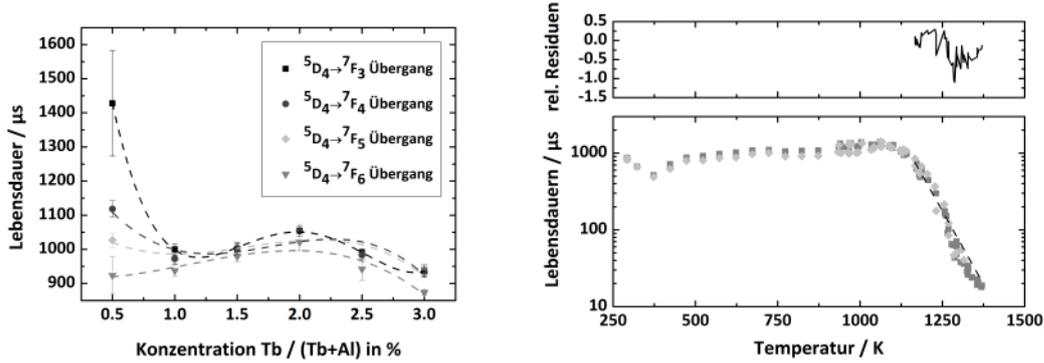
**Abbildung 4.45.:** Lebensdauern bei versch. Temperaturen für den  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang in Terbium dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Der Verlauf der Phosphoreszenzintensität des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergangs für verschiedene Konzentrationen ist ähnlich zum Verlauf der Gesamtposphoreszenzintensität (siehe Abbildung 4.44b). Hier wurde die Intensität im Wellenlängenbereich von 470 bis 515 nm integriert.

Auch der  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang zeigt für den integrierten Wellenlängenbereich von 523 bis 570 nm das gleiche Verhalten (siehe Abbildung 4.44c), so dass für ein möglichst gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis für alle hier gezeigten Übergänge eine Terbiumkonzentration  $y$  von 1,5 % gewählt werden sollte. Die abgebildeten Datenpunkte sind die Mittelwerte von jeweils drei analysierten Proben, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung angeben.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal für den  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergang zeigt einen doppel-exponentiellen Abfall mit einer schnellen und einer langsamen Lebensdauer (siehe Abbildung 4.45). Die Signalintensität ist bei Raumtemperatur nach einigen Millisekunden wieder auf das Untergrundniveau abgefallen. Wie beim Thulium und auch Dysprosium im Aluminiumoxid, ändert sich die Lebensdauer erst merklich bei höheren Temperaturen, hier gezeigt für 1170 und 1268 K. Für eine bessere Übersicht wurden wieder 20 Datenpunkte gleichgewichtet zu einem zusammengefasst. Die Intensitäten wurden jeweils auf  $I_0$  normiert.

Die Lebensdauern der einzelnen Übergänge zeigen für verschiedene Konzentrationen ganz unterschiedliche Verhalten (siehe linker Teil in Abbildung 4.46). So zeigen zwar



**Abbildung 4.46.:** Konzentrationsabhängigkeit der Lebensdauer für die  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ -Übergänge mit  $j=3,4,5,6$ ; die gestrichelten Linien dienen der Orientierung (links) und der Temperaturabhängigkeit des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs ( $\blacklozenge$ ) und des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergangs ( $\blacksquare$ ); eine Exponentialfunktion (gestrichelte Linie) wurde an die Datenpunkte ab ca. 1100 K angepasst (rechts)

die Lebensdauern für höhere Terbiumkonzentrationen  $y$  von 1,5 bis 3,0 % ein ähnliches Verhalten, und es wird ein lokales Maximum bei 2,0 % erreicht, jedoch hängt die Lebensdauer für Terbiumkonzentrationen von 1,0 % und kleiner stark von der Emissionswellenlänge ab. Je weiter rotverschoben diese ist, desto größer ist auch die Lebensdauer. Dieses Verhalten könnte auf strahlungslose Energietransferprozesse zwischen den Terbiumionen und anderen Akzeptorionen zurückzuführen sein. Unter den Seltenen Erden wechselwirkt gerade das Terbium besonders stark mit anderen Ionen [108]. Eine mögliche Erklärung könnten vorhandene Chromverunreinigungen sein, die im blauen und im grünen Spektralbereich gut absorbieren, nicht aber im roten, so dass der  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergang dadurch stärker beeinflusst wird als der  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergang [41]. Da die Chromkonzentration sehr klein ist, könnte sich dieser Effekt auch nur bei niedrigen Terbiumkonzentrationen bemerkbar machen. Diese Vermutungen müssten nun durch weitere Untersuchungen mit verschiedenen Chromkonzentrationen verifiziert werden.

Trotzdem sollte sich für Temperaturmessungen für die nicht-kalibrierte Proben verwendet werden der Terbiumanteil  $y$  im Bereich von 1,0 bis 1,5 % bewegen, da dort die geringste Konzentrationsabhängigkeit besteht und auch die Lebensdauern der einzelnen Übergänge im Rahmen der Messfehler gleich sind.

Daher wurden die temperaturabhängigen Lebensdaueremessungen an drei Sol-Gel-Proben aus  $Al_2O_3$ , die eine Terbiumkonzentration von 1 % haben, durchgeführt. Ähnlich zum Thulium und Dysprosium in Aluminiumoxid zeigen die Terbiumübergänge

**Tabelle 4.12.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergangs und  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs des Terbioms in Terbium dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei der die Temperatur  $T$  in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = a \cdot e^{-\frac{T}{b}}$	$a = 6,0191996 \cdot 10^5$
	$b = 56,9375211$

ge eine schwache Temperaturabhängigkeit im Bereich von 293 K bis 1066 K (siehe Abbildung 4.46). Jedoch fallen die Lebensdauern der einzelnen Übergänge von 293 bis 373 K um fast 50 % ab, bevor sie dann von 489  $\mu\text{s}$  auf fast 1,4 ms bei 1066 K ansteigen. Anschließend fällt die Lebensdauer in einem Bereich von 1302 K auf 18  $\mu\text{s}$  ab. Im Vergleich zu den Dysprosiumübergängen sind die Lebensdauern der unterschiedlichen Terbiumübergänge im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Daher werden hier nur Lebensdauern des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ -Übergangs (■) und des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs (◆) gezeigt, da im temperaturrelevanten Bereich die Signalintensitäten des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergangs und des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergangs bereits auf Untergrundniveau abgefallen sind.

Eine eindeutige Zuordnung der Lebensdauern und Temperaturen kann erst für Lebensdauern kleiner 489  $\mu\text{s}$  gemacht werden. Dieses schränkt aber den zu Temperaturmesszwecken verwendbaren Bereich sehr ein, so dass eine Funktion schon ab einer Temperatur von 1166 K an die Datenpunkte angepasst wurde (siehe Tabelle 4.12). Eine eindeutige Zuordnung liegt aber erst ab einer Temperatur von 1207 K vor. Für den Bereich 1166 bis 1207 K kann also nur eine eindeutige Zuordnung gemacht werden, wenn noch ein zusätzliches temperaturabhängiges Signal in diesem Bereich ausgewertet werden kann.

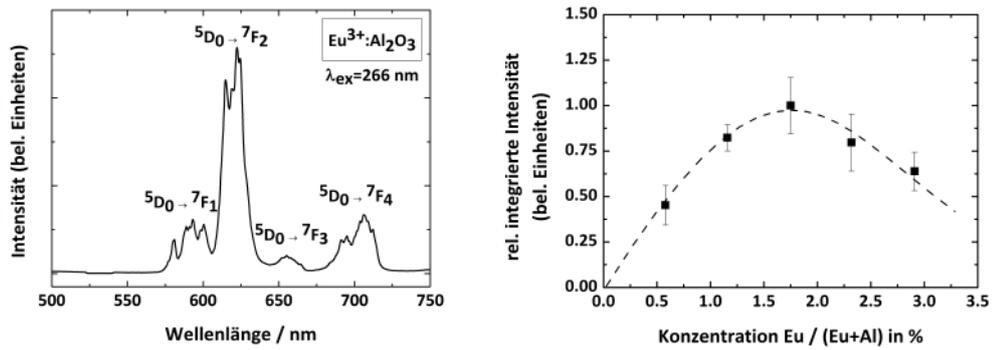
Da das Temperaturverhalten ab 1066 K in erster Näherung einer exponentiellen Funktion ähnelt, wurde eine Exponentialfunktion angepasst. Jedoch weisen die relativen Residuen einen Drift auf, so dass die angepasste Funktion in der ersten Hälfte des Intervalls von 1166 bis 1302 K die Messpunkte unterläuft und in der zweiten Hälfte überläuft. Dabei ist das Überlaufen deutlich ausgeprägter als das Unterlaufen. Jedoch ist in diesem Bereich die Temperaturabhängigkeit so stark ausgeprägt, dass sich trotz der teilweise großen relativen Residuen dieses Verhalten in den bestimmten Temperaturen nur bedingt widerspiegelt. Werden diese relativen Residuen mit der Exponentialfunktion aus Tabelle 4.12 in Residuen der Temperatur konvertiert und als Maß

für die Güte der Funktion angesehen, so ergibt sich ein mittlerer Fehler von 1,2 %. Dieser Wert liegt im Bereich des relativen Fehlers des Thulium und Dysprosium dotierten Aluminiumoxids. Der anwendbare Bereich für Temperaturmessungen ist zwar kleiner als beim Thulium und Dysprosium dotiertem Aluminiumoxid, dafür ist aber in diesem Bereich die Temperaturabhängigkeit ausgeprägter, und es können ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden, obwohl die angepasste Funktion die Messwerte besser wiedergeben könnte.

## 4.9. Sol-Gel-Schichten aus $\text{Eu}^{3+}$ dotiertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Für den Temperaturbereich ab 1100 K wurden nun drei Dotierstoffe untersucht, die bei verschiedenen Wellenlängen emittieren und somit einen Einsatz in verschiedenen leuchtenden Medien ermöglichen. Außerdem kann für diese Temperaturen mit diesen Dotierstoffen ein Wärmedurchgangssensor auf Aluminiumoxidbasis realisiert werden. Ein Wärmedurchgangssensor kann mit zwei thermographischen Phosphorschichten realisiert werden, indem die gegenüberliegenden Seiten eines Messobjektes, z.B. eine Platte oder aber auch eine Zwischenschicht binnen zweier Phosphorschichten, mit den Phosphoren beschichtet werden. So kann mit der Messung der Temperatur auf beiden Seiten der Wärmedurchgang bestimmt werden. Mit Chrom steht auch ein Dotierstoff für den Temperaturbereich von 293 bis 873 K zur Verfügung. Soll allerdings ein transparenter Wärmedurchgangssensor hergestellt werden, wird ein zusätzlicher Dotierstoff benötigt. Ein weiteres Problem ist aber auch, dass es praktisch nur sehr schwer möglich ist, Aluminiumoxidschichten herzustellen, die in ihrem Phosphoreszenzspektrum keine Rubinlinien aufweisen. Wird also ein transparenter Wärmedurchgangssensor gebaut, der nur von einer Seite aus angeregt werden soll, überlagert sich die Phosphoreszenz der Rubinlinien beider Schichten. Das hat zur Folge, dass das Messsignal verfälscht wird. Kann die Anregungswellenlänge des anderen Dotierstoffes aber so gewählt werden, dass sie das Chrom nicht anregt, tritt dieser Fehler nicht auf.

Europium in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kann im Gegensatz zum Chrom gut im fernen UV-Bereich angeregt werden [41]. Daher wurde Europium in Aluminiumoxid als weitere Materialkombination untersucht. Die untersuchten Sol-Gel-Schichten wurden mit einem Dipp-Verfahren hergestellt, sowie bei 1673 K ausgeheilt und haben eine Dicke von 2-5  $\mu\text{m}$ . Es wurden Proben bis zu einer Konzentration  $y$  von bis zu 3 % hergestellt. In den Röntgenbeugungsspektren sind über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nur



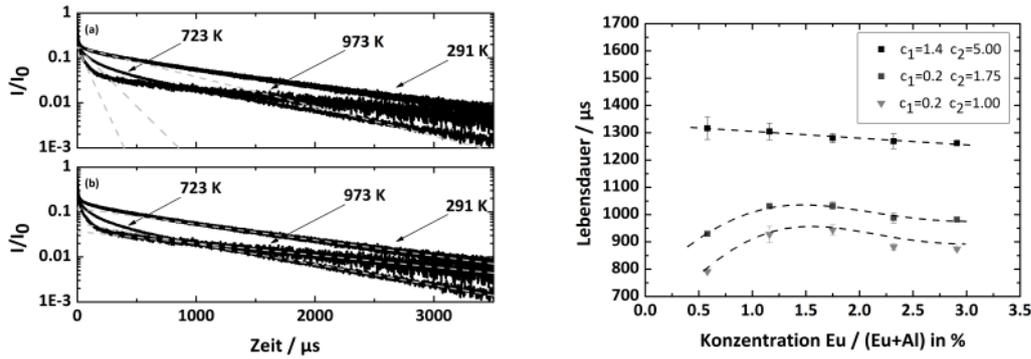
**Abbildung 4.47.:** Phosphoreszenzspektrum einer Sol-Gel-Probe aus  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (links) und die Konzentrationsabhängigkeit der Phosphoreszenzintensität im Bereich von 0,5 bis 3,0 % für Sol-Gel-Schichten aus  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , die gestrichelte Linie dient der Orientierung (rechts)

Reflexe der  $\alpha$ -Phase des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu finden, im Gegensatz zu Dysprosium und Thulium dotiertem Aluminiumoxid, wo bei Konzentrationen des Dotierstoffes ab 2,5 % auch Reflexe anderer Kristallstrukturen gefunden wurden (vgl. Abschnitt 4.2.1 und 4.6.1).

Das Phosphoreszenzspektrum zeigt vier Übergänge des Europiums zwischen 575 und 725 nm (siehe linker Teil Abbildung 4.47), den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang bei  $590 \pm 16 \text{ nm}$ , den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang bei  $625 \pm 19 \text{ nm}$ , den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergang bei  $657 \pm 13 \text{ nm}$  und den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergang bei  $699 \pm 29 \text{ nm}$ . Die Rubinlinien bei 693 nm sind im Spektrum nicht zu erkennen. Die Anregungswellenlänge betrug 266 nm. Eine Anregung der Phosphoreszenz mit 355 nm war nicht möglich.

Die Phosphoreszenzintensität zeigt bei einer Europiumkonzentration  $y$  von 1,75 % ein Maximum, auf den die integrierten Intensitäten normiert wurden (siehe rechter Teil in Abbildung 4.47). Für niedrigere Europiumkonzentrationen fällt die Intensität bei 0,58 % auf unter 50 % der maximalen. Wird die Konzentration dagegen auf 2,91 % erhöht, fällt sie auf einen Wert von 64 % ab. Für eine möglichst große Intensitätsausbeute sollte die Europiumkonzentration also im Bereich zwischen 1,0 und 2,5 % liegen.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal ändert sein nahezu mono-exponentielles Verhalten bei 293 K zu doppel-exponentiellem Verhalten bei höheren Temperaturen, hier für 723 und 973 K gezeigt (siehe linker Teil in Abbildung 4.48). Die kürzere Lebensdauer reagiert dabei sensitiv auf Temperaturänderungen bei den gezeigten 723 und 923 K (siehe linker Teil a in Abbildung 4.48) wohingegen die längere Lebensdauer bei diesen Temperaturen leicht zunimmt (siehe linker Teil b in Abbildung 4.48). Für diese



**Abbildung 4.48.:** Zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs bei verschiedenen Temperaturen; die gestrichelten Linien geben den Verlauf von mono-exponentiellen Funktionen wieder und verdeutlichen den Einfluss des Zeitfensters der anzupassenden Funktion auf die Temperaturabhängigkeit (links); Einfluss der Konzentration auf die Lebensdauer des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs für verschiedene Zeitfenster (rechts); die gestrichelten Linien dienen der Orientierung

beiden Temperaturen wurden wegen der besseren Übersicht 25 Datenpunkte gleichgewichtet zu einem zusammengefasst. Die Phosphoreszenz dauert einige Millisekunden an. Die Einzellebensdauern wurden auf  $I_0$  normiert. Zur Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wurde der Algorithmus aus Abschnitt 3.6 mit verschiedenen Zeitfenstern verwendet. Der Einfluss der gewählten Parameter ist im rechten Teil von Abbildung 4.48 dargestellt. Wird hauptsächlich der vordere Bereich zur Funktionsanpassung verwendet und somit die kürzere Lebensdauer angepasst, zeigt die Lebensdauer einen Maximalwert bei einer Europiumkonzentration von 1,16 %. Für höhere Konzentrationen fällt sie wieder ab, wobei der Einfluss auf die Lebensdauer nicht mehr so groß ist wie im Konzentrationsbereich kleiner 1,16 %, in dem die Lebensdauer für kleiner werdende Konzentrationen abfällt. Wird das Zeitfenster der anzupassenden Funktion weiter nach hinten verschoben, vergrößern sich nicht nur die Absolutwerte der Lebensdauern, sondern es ändert sich auch das Verhalten. Wird nur der hintere Bereich, also der Bereich, in dem vor allem die lange Lebensdauer abklingt, angepasst, so nimmt die Lebensdauer mit steigender Konzentration linear ab.

Für die Anwendung als thermographischer Phosphor haben sich die Parameter  $c_1=0,20$  und  $c_2=1,75$  als am geeignetsten herausgestellt. Mit diesen konnte das Zeitfenster so gewählt werden, dass bei niedrigen Temperaturen vor allem die kurze Lebensdauer wiedergegeben werden konnte und bei hohen Temperaturen das Verhalten der langen Lebensdauer (siehe linker Teil in Abbildung 4.49). Diese Wahl ist sinnvoll,

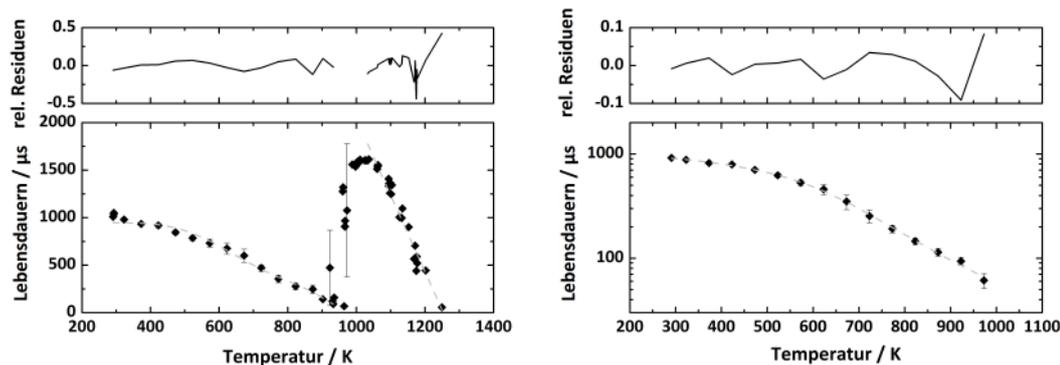


Abbildung 4.49.: Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs für  $c_1 = 0,20$  und  $c_2 = 1,75$  (links) und  $c_1 = 0,2$  und  $c_2 = 1,0$  (rechts)

da, wie weiter oben bereits angedeutet, die kurze Lebensdauer eine Temperaturabhängigkeit bis ca. 1000 K und die lange Lebensdauer ab ca. 1000 K zeigt. Die kurze Lebensdauer fällt von 1036  $\mu\text{s}$  bei 293 K auf 141  $\mu\text{s}$  bei 902 K. Anschließend steigt sie wieder auf 1600  $\mu\text{s}$  bei 1033 K an. In dem Bereich zwischen 902 und 1033 K konvergiert der Algorithmus nicht, da in diesem Temperaturbereich der Übergang von der kurzen zur langen Lebensdauer in dem Zeitfenster der anzupassenden Funktion stattfindet. Daher kann dieser Bereich mit dem hier verwendeten Algorithmus nicht zu Temperaturmessungen verwendet werden. An die Lebensdauer messpunkte zwischen 293 und 964 K wurde das Modell aus Abschnitt 4.1.2 (siehe Tabelle 4.13), und für den Temperaturbereich von 1033 bis 1250 K wurde ein linearer Verlauf angepasst (siehe Tabelle 4.14). Im niedrigeren Temperaturbereich kann mit diesen Parametern ein mittlerer Fehler von 3,4 % zwischen 273 und 902 K und im höheren zwischen 1033 und 1250 K von 0,88 % erzielt werden.

Um zu verhindern, dass der Algorithmus in einem Bereich arbeiten muss, in dem die Lebensdauer nicht mehr reproduzierbar berechnet werden kann, wurde das Zeitfenster der anzupassenden Funktion zu kürzeren Zeiten hin verschoben. So konnte der anwendbare Temperaturbereich um ca. 70 K erweitert werden, so dass in einem Bereich von 273 bis 973 K Temperaturmessungen durchgeführt werden können. Die angepassten Parameter für das Zeitfenster  $c_1=0,2$  und  $c_2=1,0$  sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst. Außerdem konnte mit den neuen Grenzen der mittlere Fehler reduziert werden, so dass dieser nun 1,5 % im Bereich von 293 bis 973 K beträgt.

Das hier untersuchte Europium in Aluminiumoxid lässt sich sowohl in einem ähnlichen Temperaturbereich wie Chrom einsetzen als auch in einem höheren Bereich von 1033 bis 1250 K. Die Güte der angepassten Kalibrierungskurve an die Messpunkte

**Tabelle 4.13.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs des Europiums in Eu dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 293 bis 964 K, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

Zeitfenster		$\tau_s/ms$	$3 \cdot \tau_s/\tau_i$	$3 \cdot \tau_s/\tau_q$	$\Delta E/cm^{-1}$	$\Delta E_q/cm^{-1}$
$c_1$	$c_2$					
0,20	1,75	0,947	281	$1,81 \cdot 10^{15}$	2786	18796
0,2	1,0	0,944	13	8105	1121	2978

angepasste Funktion

$$\tau_{gesamt} = \frac{1 + 3 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\frac{1}{\tau_s} + \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_q} e^{-\frac{\Delta E_q}{kT}} \right) \cdot 3 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$$

**Tabelle 4.14.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs des Europiums in Eu dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Bereich von 1033 bis 1250 K, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = a \cdot T + b$	$a = -8,05037435 \cdot 10^{-6}$
	$b = +1,00919184 \cdot 10^{-2}$

hängt stark vom verwendeten Zeitfenster, in dem der Algorithmus arbeitet, ab. Dafür verantwortlich ist der ausgeprägte doppel-exponentielle Abfall der Lebensdauer. Das Europium ist zwar oberhalb von 1000 K nicht in einem so weiten Temperaturbereich wie das Terbium, Dysprosium und Thulium in Aluminiumoxid einsetzbar, dafür ist die Temperaturabhängigkeit aber ausgeprägter, so dass präziser gemessen werden kann. In erster Näherung wurde hier eine lineare Funktion angepasst, die aber auch schon einen mittleren Fehler von unter 1 % aufweist. Damit liegt dieser Wert unterhalb der Fehler der anderen Dotierstoffe, mit denen in diesem Temperaturbereich gemessen werden kann.

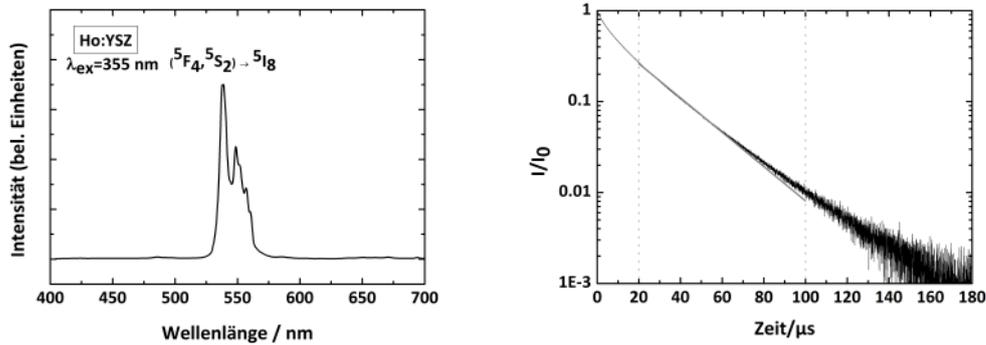
## 4.10. Thermographische Phosphore auf Basis von YSZ

### 4.10.1. Einleitung

Neben Aluminiumoxid wurde als zweites Schichtmaterial Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) als Wirtsmaterial untersucht. Der Nachteil von Aluminiumoxid war die hohe Ausheiltemperatur, die benötigt wurde, um die stabile  $\alpha$ -Phase zu erhalten. Daher wurden YSZ-Schichten untersucht, um einen Phosphor mit einer niedrigeren Ausheiltemperatur zu bekommen, der aber trotzdem einen möglichst großen Temperaturbereich abdeckt. Wie bereits in Abschnitt 2.2.5 diskutiert, sind die Phasen des Zirkonoxids nicht stabil, so dass die kubische und tetragonale Phase von Zirkonoxid mit ca. 6-8 Masse%  $Y_2O_3$  teilstabilisiert werden muss. Damit enthält die Schicht eine Komponente mehr als das Aluminiumoxid, so dass nicht nur das Wirtsmaterial, sondern auch die Verteilung des Stabilisators in der Schicht die Phasenzusammensetzung sowie die Phosphoreszenzeigenschaften beeinflussen können.

Chambers und Clarke [109] konnten für  $Eu^{3+}$ :YSZ zeigen, dass die Phasenzusammensetzung keinen Einfluss auf die Phosphoreszenzeigenschaften hat. Für diese Untersuchungen haben die Autoren Europium dotierte YSZ-Schichten untersucht, die sie bei einer Temperatur von 1698 K angelassen haben. Die Schichten hatten eine Dicke von 150  $\mu m$ , enthielten 7 %  $YO_{1,5}$ , 1 %  $Eu_{0,5}$  und wurden mit Elektronenstrahlverdampfen hergestellt. Anschließend wurden sie über einen Anlasszeitraum von 195 Stunden untersucht und dabei der Einfluss der Phasenzusammensetzung auf die Phosphoreszenzeigenschaften studiert. Aus den Messungen resultierte, dass sich das Phosphoreszenzspektrum und die -lebensdauer nur im Rahmen der Fehlergrenzen ändern. Außerdem konnte festgestellt werden, dass der Anteil der monoklinen Phase keinen Einfluss auf die Phosphoreszenzlebensdauer hat. Allerdings ist die Anlasstemperatur ähnlich der, die in dieser Arbeit für Aluminiumoxid verwendet wurde (1673 K). Ziel war es nun zu untersuchen, ob diese Temperatur deutlich gesenkt werden kann, so dass neben Silizium auch andere Materialien beschichtet werden können, ohne sie zu beschädigen.

Das Temperaturverhalten der Phosphoreszenzlebensdauer ist für Europium und Erbium in YSZ bereits bekannt. Die Lebensdauer des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs von Europium in YSZ fällt in einem Temperaturbereich von 800 K bis 1400 K ab, so dass es hier als Temperatursensor eingesetzt werden kann [109]. Die Phosphoreszenzlebensdauer von



**Abbildung 4.50.:** Spektrum einer Sol-Gel-Schicht aus  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$  (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal der  $(^5F_4, ^5S_2) \rightarrow ^5I_8$ -Übergänge bei Raumtemperatur, wobei die durchgezogene Linie eine mono-exponentielle Anpassung ist (rechts)

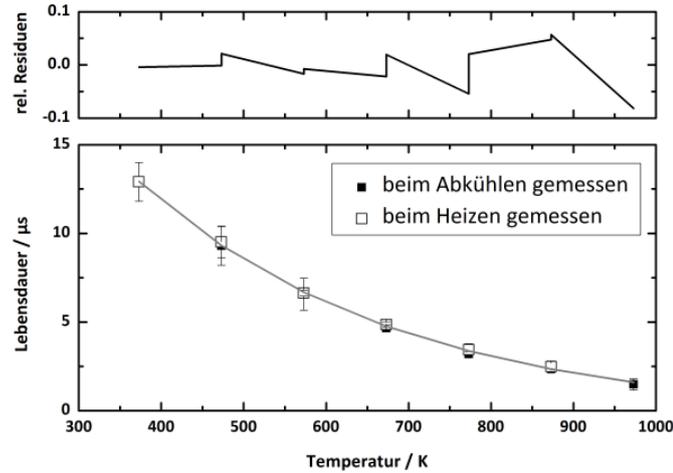
Erbium dotierten YSZ-Schichten zeigt schon ab einer Temperatur von 293 K eine Temperaturabhängigkeit, die zu Temperaturmessungen eingesetzt werden kann [7]. Zum Temperaturverhalten der Lebensdauer von  $\text{Ho}:\text{YSZ}$  konnte keine Literatur gefunden werden.

#### 4.10.2. Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer von $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$

Als erstes Material wurde Holmium dotiertes YSZ untersucht. Für Holmium dotiertes Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid konnte nur Literatur für die kubische Phase des Zirkonoxids gefunden werden, die Aufschluss über das Absorptionsverhalten [110] in einem Temperaturbereich von 298 bis 1289 K und das Phosphoreszenzspektrum [111] bei Raumtemperatur gibt, nicht aber Erkenntnisse über das Temperaturverhalten der Phosphoreszenzlebensdauer.

Holmium dotiertes YSZ phosphoresziert im grünen Spektralbereich (siehe linker Teil in Abbildung 4.50). Die Phosphoreszenz bei  $556 \pm 43$  nm kann beim Holmium zwei Übergängen zugeordnet werden, dem  $^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ -Übergang und dem  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ -Übergang [108]. Die Anregungswellenlänge betrug 355 nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Phosphoreszenz ebenfalls mit 363 und 448 nm anregen lässt [111].

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal des Holmiums zeigt Abweichungen vom mono-exponentiellen Verhalten (siehe rechter Teil in Abbildung 4.50). Daher erfolgt die Auswertung des zeitaufgelösten Signals mit dem Algorithmus aus Abschnitt 3.6 mit den



**Abbildung 4.51.:** Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der  $(^5F_4, ^5S_2) \rightarrow ^5I_8$ -Übergänge in  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$ ; die durchgezogene Linie gibt die angepasste Funktion aus Tabelle 4.15 wieder

Parametern für das Zeitfenster  $c_0=0,1$ ,  $c_1=1,0$  und  $c_2=4,0$ . Bei der Auswertung zeigt sich, dass die Lebensdauer in einem Bereich von 293 bis 973 K exponentiell abfällt (siehe Abbildung 4.51). Die Temperaturabhängigkeit des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wurde beispielhaft an einer Schicht untersucht, die bei 1073 K hergestellt wurde und eine Holmiumkonzentration von 2 % hat. Diese Herstellungstemperatur würde einem Unterschied von 400 K zum Aluminiumoxid entsprechen und einem Unterschied von über 600 K zum Europium dotierten YSZ ausmachen [109]. Für die Analyse, ob Hystereseeffekte auftreten, wurde die Lebensdauer sowohl beim Heizen von 373 auf 973 K als auch beim Abkühlen gemessen. Die Abweichungen bewegen sich im Bereich des Messfehlers, so dass ein Hystereseeffekt ausgeschlossen werden kann, solange die Schicht den Temperaturen nur kurze Zeiten ausgesetzt ist. Für diesen Versuch wurde die Lebensdauer bei verschiedenen Temperaturen beim Heizen gemessen und anschließend auch beim Abkühlen. Dieser Zyklus wurde dreimal wiederholt, und nach jedem Durchgang wurden die Geräte für 5 Minuten aus- und anschließend wieder eingeschaltet, so dass in Abbildung 4.51 Mittelwerte dieser Messungen gezeigt sind, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung wiedergeben.

Die mono-exponentielle Funktion, die an die temperaturabhängigen Lebensdauern angepasst wurde, ist mit ihren Parametern in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Somit eignet sich  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$  ähnlich wie  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  im Temperaturbereich von 293 bis 1000 K als Temperatursensor [7].

**Tabelle 4.15.:** Angepasste Funktion an die Messpunkte der  $(^5F_4, ^5S_2) \rightarrow ^5I_8$ -Übergänge für Holmium dotiertes YSZ, bei der die Temperatur T in K eingesetzt werden muss, so dass sich die Lebensdauer  $\tau$  in s ergibt

angepasste Funktion	angepasste Parameter
$\tau = a + b \cdot e^{-\frac{T}{c}}$	a = $-3,96334365 \cdot 10^{-7}$
	b = $+4,33358780 \cdot 10^{-5}$
	c = $+3,16178530 \cdot 10^2$

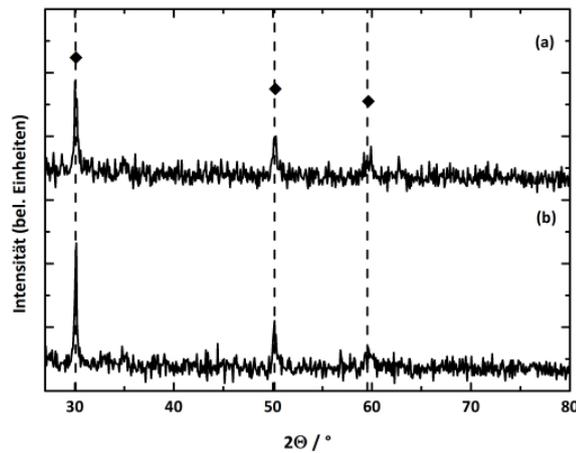
Parallele Arbeiten an Europium dotiertem YSZ zeigten allerdings, dass die Reproduzierbarkeit der Lebensdauern bei diesen niedrigen Herstellungstemperaturen nicht gegeben und damit eine exakte Temperaturmessung ebenfalls nicht möglich ist, wenn die Schicht längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Daher wurde im Folgenden die Reproduzierbarkeit der Phosphoreszenzlebensdauern systematisch untersucht.

### 4.10.3. Langzeitstabilität der Lebensdauern von dotierten YSZ-Schichten

Die Langzeitstabilitätsuntersuchungen wurden an 5-15  $\mu\text{m}$  dicken Schichten auf Silizium durchgeführt, und der Dotierstoffgehalt betrug für jeden Dotierstoff jeweils 2 %. Dabei wurde Europium, Erbium und Holmium als Dotierstoff verwendet. Es wurden Serien mit einer Ausheiltemperatur von 1173 und 1273 K hergestellt. Nachdem die Phosphoreszenzlebensdauern der Proben bei Raumtemperatur vermessen wurden, wurden die Proben erneut bei diesen Temperaturen angelassen, so dass die Ausheiltemperatur gleich der Anlasstemperatur war. Für jeden Dotierstoff wurden drei Proben untersucht, und an jeder Probe wurden drei Messungen durchgeführt. Zwischen den Messungen wurden die elektronischen Geräte aus- und nach ca. 5 Minuten wieder eingeschaltet. Die abgebildeten Punkte der Langzeitstabilitätsmessungen zeigen daher Mittelwerte aus neun Messungen von drei Proben sowie die Standardabweichung als Messfehler.

#### Alterungsverhalten von Sol-Gel-Schichten aus Europium dotiertem YSZ

Hinsichtlich des Alterungsverhaltens wurde als erster Dotierstoff Europium untersucht. Wie bereits weiter oben diskutiert, wurde die Langzeitstabilität für Eu:YSZ über einen

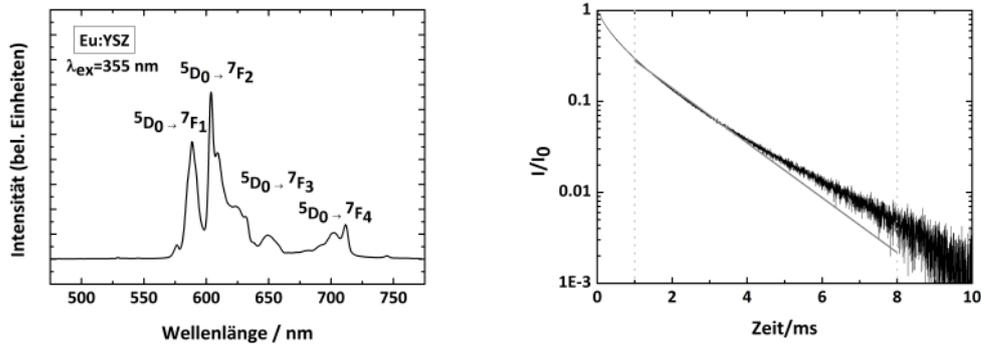


**Abbildung 4.52.:** Röntgenbeugungsspektrum einer Sol-Gel-Probe aus Europium dotiertem YSZ nach a) der Herstellung bei 1273 K und b) zusätzlichem Anlassen bei 1473 K; das Auflösungsvermögen reicht hier nicht aus, um die kubische und die tetragonale Phase zu unterscheiden, daher können die Reflexe (◆) aus der kubischen und tetragonalen Phase resultieren

Zeitraum von 196 Stunden untersucht, allerdings bei einer Temperatur von 1698 K, die nur wenige Materialien unbeschadet überstehen. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob sich diese Temperatur senken lässt. Einen Unterschied in der Phasenzusammensetzung und damit einer Änderung der Phosphoreszenzeigenschaften sollte sich im Röntgenbeugungsspektrum bemerkbar machen.

Die Röntgenbeugungsmessungen an Europium dotierten YSZ-Schichten zeigen nach der Herstellung und einem Ausheilschritt von zwei Stunden bei 1273 K Reflexe bei  $30,08^\circ$ ,  $50,16^\circ$  und bei  $59,54^\circ$  (siehe Abbildung 4.52a). Diese Reflexe können sowohl der kubischen als auch der tetragonalen Phase zugeordnet werden, die sich beide bei dieser Temperatur bilden [49]. Nach erneutem Anlassen der Proben für zwei Stunden bei 1473 K zeigt sich keine Veränderung im Röntgenbeugungsspektrum (siehe Abbildung 4.52b). Daher wurde danach auch untersucht, ob sich die Phosphoreszenzeigenschaften ändern.

Europium in YSZ zeigt wie in  $\alpha$ -Aluminiumoxid die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -Übergänge mit  $j = 1, 2, 3, 4$  (siehe linker Teil in Abbildung 4.53). Der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang liegt bei  $589 \pm 9$  nm, der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang bei  $619 \pm 21$  nm, der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ -Übergang bei  $652 \pm 12$  nm und der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergang bei  $694 \pm 30$  nm, wobei der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang der stärkste ist. Daher wird die Lebensdauer dieses Übergangs für die Lang-

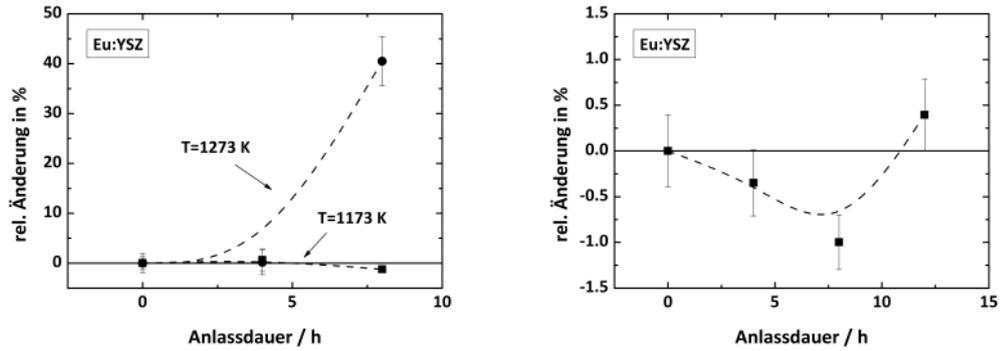


**Abbildung 4.53.:** Spektrum einer Sol-Gel-Schicht aus  $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$  (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs bei Raumtemperatur, wobei die durchgezogene Linie eine mono-exponentielle Anpassung ist (rechts)

zeitstabilitätsmessungen untersucht. Die Anregungswellenlänge lag bei 355 nm, der dritten harmonischen Frequenz des Nd:YAG Lasers. Die Phosphoreszenz kann aber auch mit 532 nm angeregt werden [109].

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs zeigt bei 293 K kein mono-exponentielles Verhalten (siehe rechter Teil in Abbildung 4.53). Dennoch wird im Hinblick auf eine spätere Anwendung der thermographischen Phosphorschicht bei verschiedenen Temperaturen und der damit verbundenen Auswertung mit dem Algorithmus aus Abschnitt 3.6 auch für die Auswertung der Lebensdauern der Langzeitstabilitätsmessungen eine mono-exponentielle Funktion angepasst. Allerdings ist es nicht notwendig, ein dynamisches Zeitfenster zu verwenden, da die Phosphoreszenzlebensdauer bei Raumtemperatur untersucht wird und sich bei den Messungen gezeigt hat, dass sie sich nicht über mehrere Dekaden verändert. Um eine Vergleichbarkeit der Lebensdauern der Einzelmessungen zu gewährleisten, ist es aber erforderlich, das Zeitfenster, in dem die Funktion angepasst wird, unverändert zu lassen. Daher wurde der Beginn des Zeitfensters auf 1 ms und das Ende des Zeitfensters auf 8 ms für alle Messungen gelegt.

Die Lebensdauer betrug nach der Herstellung bei 1273 K 1579  $\mu\text{s}$  und bei 1173 K 1381  $\mu\text{s}$ . Damit liegt sie unter den aus der Literatur bekannten Werten, die unter 1 ms liegen [7]. Allerdings wurden die Lebensdauern aus mono-exponentiellen Verläufen gewonnen und nicht wie hier aus multi-exponentiellen [109], d.h. in [109] findet sich ein ganz anderes Verhalten des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals wieder, so dass es nicht möglich ist diese Werte miteinander zu vergleichen.

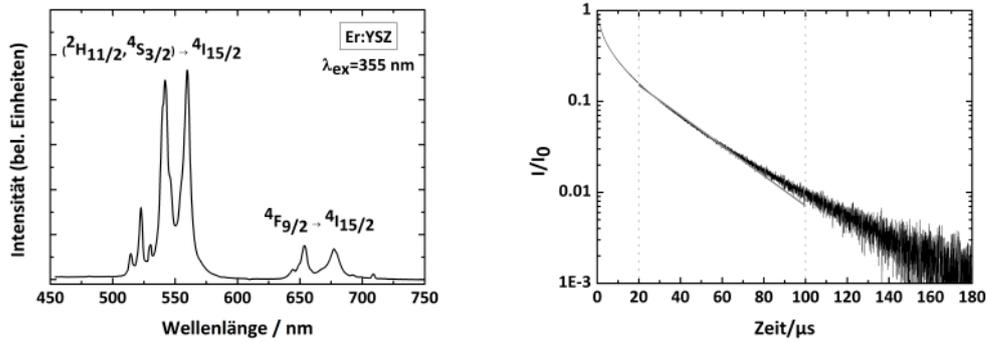


**Abbildung 4.54.:** Abhängigkeit der Lebensdauer des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs in  $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$  von der Arbeitstemperatur bei Raumtemperatur: die Ausheiltemperatur entsprach der Anlasstemperatur von 1173 bzw. 1273 K (links) und die Ausheiltemperatur lag 100 K über der Anlasstemperatur von 1173 K (rechts); in beiden Bildern dient die gestrichelte Linie der Orientierung

Werden die Proben nun für weitere vier bzw. acht Stunden bei der Ausheiltemperatur angelassen, zeigt sich für eine Anlasstemperatur von 1173 K über diese Zeitspanne eine relative Änderung der Lebensdauer von 1,23 %. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen und lässt nicht auf ein Alterungsverhalten schließen. Wohingegen sie für eine Anlasstemperatur von 1273 K eine relative Zunahme von fast 41 % in acht Stunden zeigt (siehe linker Teil in Abbildung 4.54). Dabei beziehen sich die relativen Änderungen immer auf die Lebensdauern, die direkt nach der Herstellung für die jeweiligen Temperaturen gemessen wurden.

Aufgrund dieses ausgeprägten Alterungsverhaltens wurden erneut Proben bei 1273 K ausgeheilt und anschließend untersucht, wie sich die Lebensdauer ändert, wenn diese Proben bei 100 K weniger angelassen werden. Die relative Abweichung fluktuiert in einer Zeitspanne von 12 Stunden um die Nulllinie und weicht maximal 1,0 % von der ursprünglichen Lebensdauer nach der Herstellung ab. Im rechten Teil von Abbildung 4.54 ist die zeitliche Veränderung der Lebensdauer bei Raumtemperatur gezeigt. Die Anlasstemperatur betrug 1173 K.

Werden Schichten bei 1173 K ausgeheilt, können sie bis zu einer Umgebungstemperatur von 1173 K als thermographische Phosphore eingesetzt werden, da sich die Abweichungen bis zu dieser Temperatur im Bereich des Messfehlers bewegen. Dies ist jedoch für die Lebensdauer von bei 1273 K hergestellten Proben nicht der Fall. Bei dieser Ausheiltemperatur muss die Anlasstemperatur und somit eine später anwendbare Arbeitstemperatur 100 K unterhalb der Ausheiltemperatur liegen, um präzise



**Abbildung 4.55.:** Spektrum einer Sol-Gel-Schicht aus  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  (links) und zeitaufgelöstes Phosphoreszenzsignal der  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergänge bei Raumtemperatur, wobei die durchgezogene Linie eine monoexponentielle Anpassung ist (rechts)

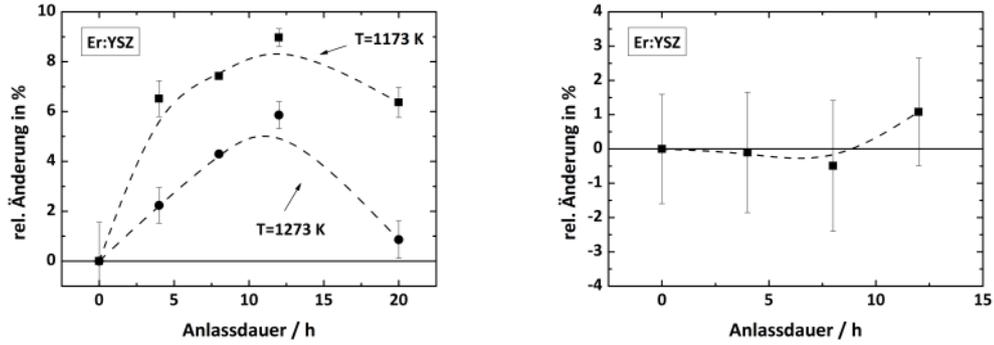
Temperaturmessungen durchführen zu können. Für eine Anwendung macht es also keinen Unterschied, ob die Proben bei 1173 oder 1273 K hergestellt wurden.

Die Methode der Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung kann bei den vorliegenden YSZ-Schichten nicht eingesetzt werden, um zu beurteilen, ob sich die Phosphoreszenzeigenschaften ändern. Obwohl eine Änderung der Phosphoreszenzlebensdauer messbar war, änderte sich das Röntgenspektrum nicht. Daher wurden im Folgenden nur Phosphoreszenzmessungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Lebensdauer bewerten zu können.

### Alterungsverhalten von Sol-Gel-Schichten aus Erbium dotiertem YSZ

Erbium dotiertes YSZ zeigt nach einer Anregung bei 355 nm eine starke Phosphoreszenz bei  $552 \pm 48$  nm und  $676 \pm 42$  nm (siehe linker Teil in Abbildung 4.55). Erstere ist auf die  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergänge zurückzuführen. Zweitere Phosphoreszenz resultiert aus dem  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergang [43, 108]. Hier liegt eine gute Übereinstimmung mit Spektren aus der Literatur vor [112]. Dort wurde mit einer Wellenlänge von 514 nm die Phosphoreszenz angeregt und berichtet, dass  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  mit 248 nm nicht zum Phosphoreszieren angeregt werden konnte.

Das zeitaufgelöste Phosphoreszenzsignal der  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergänge zeigt einen multi-exponentiellen Abfall (siehe rechter Teil in Abbildung 4.55). Das Abklingverhalten ist deutlich kürzer als das des Europium dotierten YSZ und ist bereits nach ca. 180  $\mu\text{s}$  auf  $10^{-3}$  der Anfangsintensität abgefallen. Zur Auswertung der Lebens-



**Abbildung 4.56.:** Abhängigkeit der Lebensdauer der  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergänge in  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  von der Arbeitstemperatur bei Raumtemperatur: die Ausheiltemperatur entsprach der Arbeitstemperatur von 1173 bzw. 1273 K (links), und die Ausheiltemperatur lag 100 K über der Arbeitstemperatur von 1173 K (rechts); in beiden Bildern dient die gestrichelte Linie der Orientierung

dauern war die Vorgehensweise wie beim Europium dotierten YSZ. Allerdings wurden beim zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignal des Erbiums die Grenzen des Zeitintervalls auf 20 und 100  $\mu\text{s}$  gesetzt. Das Verhalten des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals ist teilweise in Übereinstimmung mit der Literatur [113]. Die Autoren beschreiben das Verhalten nur sehr vage. Sie schreiben, dass sie bei manchen Messungen Abweichungen vom mono-exponentiellen Verhalten festgestellt haben, gehen aber nicht näher darauf ein, wann das der Fall war. Sie begründen die Abweichung vom mono-exponentiellen Verhalten mit der Besetzung von verschiedenen Plätzen der Erbium-Ionen im Kristallgitter. Trotzdem passen sie eine mono-exponentielle Funktion an. Die resultierende Lebensdauer bei Raumtemperatur ist mit 65  $\mu\text{s}$  mehr als doppelt so groß wie die hier gefundene. Da aber keine Grenzen des Anpassungsintervalls angegeben wurden und nicht hervorgeht, ob es sich in diesem Fall um einen mono-exponentiellen Abfall handelt, ist ein Vergleich mit den hier ausgewerteten Lebensdauern nicht möglich.

Wird in einem nächsten Schritt die Reproduzierbarkeit der Phosphoreszenzlebensdauern bei Raumtemperatur untersucht, zeigt sich, dass im Gegensatz zu Europium dotierten YSZ-Schichten die Lebensdauer für eine Ausheiltemperatur innerhalb von 12 Stunden deutlich ansteigt (siehe linker Teil in Abbildung 4.56). Diese Abweichung von 9,0 % ist für eine Ausheiltemperatur von 1273 K nicht so stark ausgeprägt und liegt bei 5,9 %. Hierbei beziehen sich die relativen Änderungen wieder auf die Lebensdauern, die direkt nach der Herstellung gemessen wurden. Die Phosphoreszenzlebensdauer lag nach dem Ausheilen bei 27,38  $\mu\text{s}$  bei einer Ausheiltemperatur von

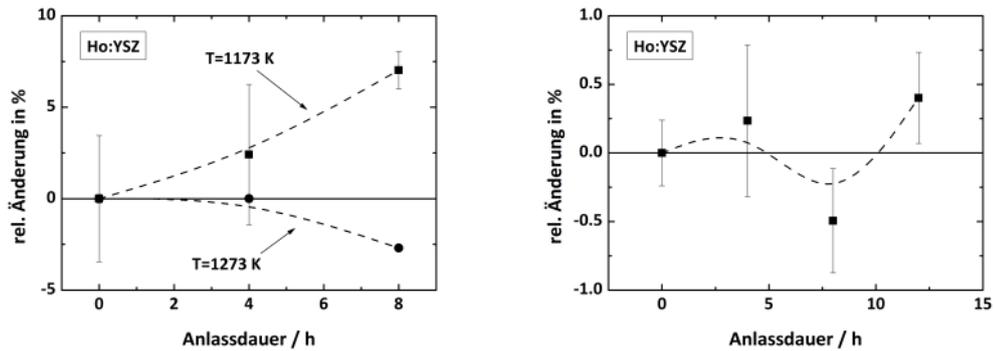
1273 K und bei 1173 K bei 25,06  $\mu\text{s}$ , also 8,5 % darunter. Nach weiteren acht Stunden fällt die Lebensdauer für 1173 K um 2,6 % ab und für 1273 K um 5,0 %. Das heißt also, dass Alterungsprozesse bei 1173 und 1273 K großen Einfluss auf die Phosphoreszenzlebensdauer haben und somit eine präzise, reproduzierbare Temperaturmessung nicht möglich ist. Werden hingegen, wie auch schon für das Europium dotierte YSZ, Schichten bei 1273 K ausgeheilt und nur bis 1173 K angelassen, ändert sich die Lebensdauer über einen betrachteten Zeitraum von 12 Stunden ebenfalls nur im Rahmen der Fehlergrenzen (siehe rechter Teil in Abbildung 4.56). Sollen Schichten aus diesem Material bei einer Herstellungstemperatur von 1273 K für Temperaturmessungen eingesetzt werden, dürfen diese also nicht über eine Temperatur von 1173 K aufgeheizt werden.

### **Alterungsverhalten von Sol-Gel-Schichten aus Holmium dotiertem YSZ**

Nachdem das Temperaturverhalten für Ho:YSZ untersucht und für Eu:YSZ und Er:YSZ gezeigt werden konnte, dass die Herstellungstemperatur bezüglich der Reproduzierbarkeit der Phosphoreszenzlebensdauer gesenkt werden konnte, wurde diese auch für Ho:YSZ analysiert. Die Auswertung der Lebensdauern erfolgt wie beim Europium und beim Erbium dotierten YSZ, indem eine mono-exponentielle Funktion angepasst wird. Da die Zeiten sich in der gleichen Größenordnung wie die des Erbiums befinden, werden die Grenzen des Zeitintervalls ebenfalls auf 20 und 100  $\mu\text{s}$  gesetzt, um die Langzeitstabilität zu untersuchen.

Die relativen Änderungen nehmen mit andauernder Anlasszeit zu. Bleibt die Lebensdauer für eine Ausheiltemperatur von 1273 K und einer Anlassdauer von vier Stunden noch konstant, so nimmt sie nach acht Stunden einen Wert von 21,94  $\mu\text{s}$  bei Raumtemperatur an (siehe linker Teil in Abbildung 4.57). Das entspricht einer Änderung von -2,7 % zur Lebensdauer nach dem Ausheilen von 22,54  $\mu\text{s}$ . Für eine Ausheiltemperatur von 1173 K nimmt die Lebensdauer für eine Dauer von acht Stunden um 7 % von 19,7 auf 21,1  $\mu\text{s}$  zu. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich die relativen Änderungen immer auf die Lebensdauern, die direkt nach der Herstellung und bei Raumtemperatur gemessen wurden, beziehen.

Wird die Anlasstemperatur um 100 K reduziert, zeigt sich ein ähnlicher Effekt wie bei den anderen beiden Dotierstoffen. Die Lebensdauer ändert sich um maximal 0,5 % über eine Zeitspanne von 12 Stunden und oszilliert um die Nulllinie, so dass die Abweichung im Bereich des Messfehlers liegt (siehe rechter Teil in Abbildung 4.57). Die



**Abbildung 4.57.:** Abhängigkeit der Lebensdauer der  $(^5F_4, ^5S_2) \rightarrow ^5I_8$ -Übergänge in  $\text{Ho}^{3+}$ :YSZ von der Arbeitstemperatur bei Raumtemperatur: die Ausheiltemperatur entsprach der Arbeitstemperatur von 1173 bzw. 1273 K (links), und die Ausheiltemperatur lag 100 K über der Arbeitstemperatur von 1173 K (rechts); in beiden Bildern dient die gestrichelte Linie der Orientierung

Ausheiltemperatur lag hier bei 1273 K und demnach die Anlasstemperatur bei 1173 K. Mit den Messungen in diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Langzeitstabilität der Phosphoreszenzlebensdauer gegeben ist und somit reproduzierbare Temperaturmessungen mit Eu:YSZ, Er:YSZ und Ho:YSZ möglich sind, solange die Arbeitstemperatur der YSZ-Schichten 100 K unter der Herstellungstemperatur von 1273 K liegt. Damit konnte die Herstellungstemperatur um mehr als 400 K im Vergleich zu der Arbeit von Chambers und Clarke [109] gesenkt werden. Das bedeutet, es können auch andere Substrate als Silizium beschichtet werden, ohne bei der Herstellung beschädigt zu werden. Auch wenn das Temperaturverhalten der Lebensdauer für Er:YSZ und Eu:YSZ schon aus der Literatur bekannt ist, muss dieses Verhalten noch für die hier präparierten Schichten verifiziert werden. Auch für Holmium als Dotierstoff müssen weitere temperaturabhängige Lebensdauermessungen durchgeführt werden, da in dieser Arbeit das Temperaturverhalten der Lebensdauer nur beispielhaft an einer Probe untersucht wurde. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass sich Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid als Basismaterial für thermographische Phosphorschichten eignet, die mit dem hier vorgestellten Sol-Gel-Verfahren auch schon bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden können.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Thermographische Phosphore werden seit einiger Zeit für die Nutzung als ein neues Temperaturmessverfahren untersucht. Diese Messmethode kann dort angewendet werden, wo konventionelle Messmethoden versagen, vor allem in leuchtenden Medien wie Flammen oder Plasmen oder auch in elektromagnetischen Feldern. Der große Vorteil zu nicht-invasiven Messmethoden, die die Schwarzkörperstrahlung eines Objekts messen, ist die Unabhängigkeit von der Emissivität.

Ein gängiges Verfahren, um mit thermographischen Phosphoren Temperaturmessungen durchzuführen, ist sie als Partikel zu erzeugen und anschließend das Messobjekt mit ihnen zu bekleben. In dieser Arbeit wurden thermographische Phosphorschichten mittels CVD-Verfahren und einer Sol-Gel-Technik aufgebracht. Das hat den Vorteil, dass Beschichtungen, die für andere Funktionen vorgesehen sind, z.B. als Deckschicht oder Wärmedämmschicht, zusätzlich als Wirtsmaterial für die Aktivatorionen verwendet werden können. Somit können Multifunktionsschichten kreiert werden, die zusätzlich zu ihrer Primärfunktion auch zu Temperaturmessungen genutzt werden können.

In dieser Arbeit konnten mit beiden Beschichtungsverfahren dotierte Aluminiumoxid- und Yttrium stabilisierte Zirkonoxidschichten hergestellt und untersucht werden. Mit Chrom, Dysprosium, Erbium, Europium, Holmium, Terbium und Thulium konnten Aktivatorelemente gefunden werden, die bei verschiedenen Wellenlängen phosphoreszieren. Dies hat den Vorteil, dass je weiter blauverschoben der Phosphor emittiert, desto weniger wird er von der Schwarzkörperstrahlung des Messobjekts und der Messumgebung überlagert. Hier bieten sich vor allem  $\text{Tm}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  an, die im blauen Spektralbereich phosphoreszieren und  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Er}^{3+}:\text{YSZ}$  und  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$ , die im grünen phosphoreszieren. Für die Anwendung in leuchtenden Medien muss der Phosphor so gewählt werden, dass das Phosphoreszenzsignal möglichst nicht durch andere Strahlung überlagert wird und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis heruntersetzt. Mit  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$ , die bei ähnlichen Wellenlängen emittieren, wird der orangefarbene und mit  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  der rote Spektralbereich abge-

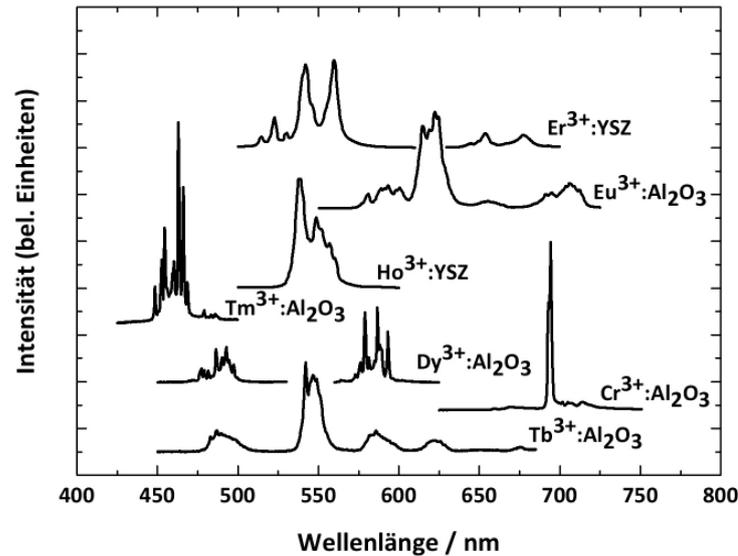


Abbildung 5.1.: Zusammenfassung der untersuchten Spektren

deckt, so dass die untersuchten Aktivatorelemente den sichtbaren Bereich abdecken. Abbildung 5.1 gibt eine Übersicht über die Phosphoreszenzspektren der untersuchten Schichten.  $\text{Eu}^{3+}:\text{YSZ}$  ist dort der Übersicht halber nicht abgebildet, emittiert aber ähnlich wie  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Für Temperaturmessungen ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz von großer Bedeutung, da sie unabhängig von äußeren Einflussfaktoren z.B. der Anregungsintensität ist. Daher wurde in dieser Arbeit das Temperaturverhalten der zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignale der in Abbildung 5.2 gezeigten Phosphore untersucht. Die untersuchten Phosphore decken einen großen Bereich bis 1450 K ab.  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  können im niedrigen Temperaturbereich bis 950 K eingesetzt werden,  $\text{Tb}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch  $\text{Eu}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  dagegen bei Temperaturen ab ca. 1050 K. Allerdings ist zwischen 950 und 1050 K eine deutliche Lücke zu erkennen. Diesen Bereich könnte  $\text{Ho}^{3+}:\text{YSZ}$  erschließen, da die Phosphoreszenzlebensdauer dieses Materials bis zu einer Temperatur von 1000 K temperatursensitiv reagiert und eine Extrapolation dieses Verhaltens zu höheren Temperaturen erfolgsversprechend aussieht. Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei 973 K noch gut ist. Trotzdem müssen aber noch weitere Phosphoreszenzmessungen dieses Verhalten verifizieren. In dieser Arbeit stand die Reproduzierbarkeit der Phosphoreszenzmessungen bei moderaten Herstellungstemperaturen der Schichten im Vor-

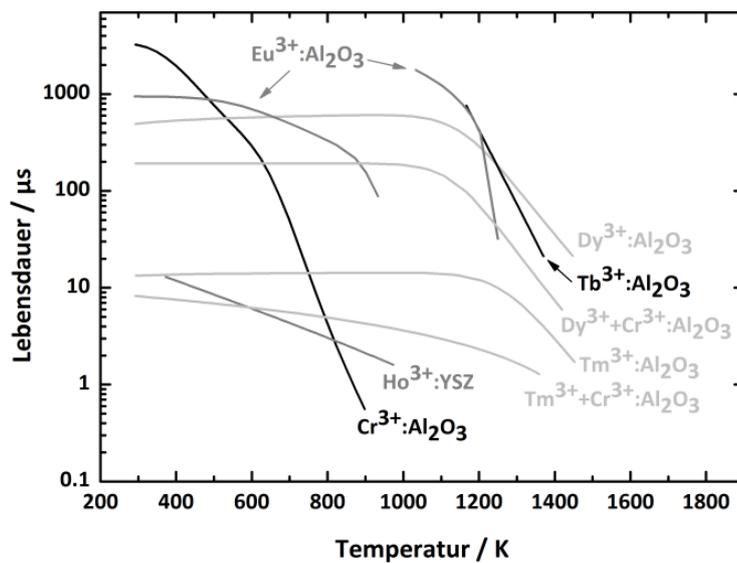


Abbildung 5.2.: Zusammenfassung der untersuchten Lebensdauern

dergrund, da diese bei Arbeitstemperaturen über 1000 K nicht mehr gewährleistet werden konnte.

Neben den einzeldotierten Phosphorschichten konnten auch Aktivormaterialien, wie am Beispiel von Thulium und Chrom sowie Dysprosium und Chrom gezeigt, beim Herstellungsprozess kombiniert und so der anwendbare Temperaturbereich einer Schicht erweitert werden.

Außerdem wurden die Auswirkungen von verschiedenen Aktivatorkonzentrationen auf die Phosphoreszenzintensität und -lebensdauer untersucht, um so den optimalen Konzentrationsbereich für eine möglichst genaue Messung und/oder gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Für dotierte Yttrium stabilisierte  $ZrO_2$ -Schichten konnte gezeigt werden, dass die Phosphoreszenzlebensdauer auch schon bei moderaten Temperaturen bis 1173 K im Rahmen des Messfehlers konstant gehalten werden kann, ohne sie auf eine Temperatur weit über 1400 K zu heizen. Dazu ist es notwendig die Herstellungstemperatur mit 1273 K (100 K über der maximalen Einsatztemperatur der Schicht) zu wählen. Jedoch beschränken sich die Messungen auf den Einfluss der Alterung, der in den ersten 20 Stunden eintritt. Hier sind noch weitere Experimente über einen längeren Zeitraum notwendig.

Die Genauigkeit, die mit den Messergebnissen und den angepassten Funktionen bei Temperaturmessungen erreicht werden kann, liegt im Bereich der recherchierten Literaturwerte. Sie könnten aber noch verbessert werden, indem der experimentelle Aufbau verbessert wird. In diesem wurde die Temperatur mit einem Pyrometer auf der Probe bestimmt, so dass die Messungen nicht emissivitätsunabhängig sind und dadurch die Messungen fehlerbehaftet sind. Dafür muss aber die Induktionsheizung gegen einen Röhrenofen mit Widerstandsheizung ausgetauscht werden, damit zum einen eine homogene Temperaturverteilung auf der Probe gegeben ist und zum anderen mit genaueren Temperaturverfahren (zum Beispiel die Messung mit Thermoelementen) die Temperatur bestimmt werden kann.

Der hier verwendete Algorithmus zur Auswertung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals liefert zwar reproduzierbare Ergebnisse und kann auch bei einem Temperaturmessverfahren eingesetzt werden, gibt jedoch die photo-physikalischen Prozesse nicht richtig wieder. Für die korrekte physikalische Beschreibung des Abklingverhaltens und Änderung der Lebensdauer mit der Temperatur muss also noch ein Modell gefunden werden. Einen vielversprechenden Ansatz für die Beschreibung des Abklingverhaltens der Phosphoreszenz liefert Weber [48].

Nachdem nun eine Vielzahl von unterschiedlichen Phosphormaterialien untersucht wurde, muss deren Anwendung in Messumgebungen, in denen andere Messmethoden versagen, demonstriert werden. Beispielhaft wurde dieses für Schichten von  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Plasmareaktor gezeigt. Als kostengünstige Alternative zu einem Laser kam dort eine LED zum Einsatz. Aber auch ein Einsatz in lichtbeheizten CVD-Reaktoren ist denkbar, um dort mit Hilfe einer Kamera auch zweidimensionale Temperaturprofile aufzuzeichnen.

# Literaturverzeichnis

- [1] CHILDS, PRN ; GREENWOOD, JR ; LONG, CA: Review of temperature measurement. In: *Review of scientific instruments* 71 (2000), Nr. 8, S. 2959–2978
- [2] ZHANG, ZM: Surface temperature measurement using optical techniques. In: *Annual Review of Heat Transfer* 11 (2000), S. 351–411
- [3] BERNHARD, F.: *Technische Temperaturmessung: Physikalische und messtechnische Grundlagen, Sensoren und Messverfahren, Messfehler und Kalibrierung*. Springer, 2004
- [4] ROPP, RC: *Luminescence and the solid state*. Elsevier Science Ltd, 1991
- [5] ALLISON, SW ; GILLIES, GT: Remote thermometry with thermographic phosphors: instrumentation and applications. In: *Review of Scientific Instruments* 68 (1997), S. 2615
- [6] KHALID, A.H. ; KONTIS, K.: Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications. In: *Sensors* 8 (2008), Nr. 9, S. 5673
- [7] CHAMBERS, MD ; CLARKE, DR: Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry. (2009)
- [8] FEIST, JP ; HEYES, AL: The characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Sm powder as a thermographic phosphor for high temperature applications. In: *Measurement Science and Technology* 11 (2000), S. 942
- [9] FEIST, JP ; HEYES, AL ; SEEFELDT, S.: Oxygen quenching of phosphorescence from thermographic phosphors. In: *Measurement Science and Technology* 14 (2003), Nr. 5, S. 17–20
- [10] PFLITSCH, C. ; MUHSIN, A. ; BERGMANN, U. ; ATAKAN, B.: Growth of thin aluminium oxide films on stainless steel by MOCVD at ambient pressure and by using a hot-wall CVD-setup. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 1-2, S. 73–81

- [11] PFLITSCH, C. ; VIEFHAUS, D. ; ATAKAN, B.: CVD of Thin Ruby Films on Si (100) and Stainless Steel for Surface Temperature Sensor Applications. In: *Chemical Vapor Deposition* 13 (2007), Nr. 8, S. 420–426
- [12] PFLITSCH, C. ; VIEFHAUS, D. ; BERGMANN, U. ; ATAKAN, B.: Organometallic vapour deposition of crystalline aluminium oxide films on stainless steel substrates. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), Nr. 7-8, S. 3653–3660
- [13] PFLITSCH, C. ; SIDDIQUI, RA ; ATAKAN, B.: Phosphorescence properties of sol-gel derived ruby measured as functions of temperature and Cr<sup>3+</sup> content. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 90 (2008), Nr. 3, S. 527–532
- [14] PFLITSCH, C. ; SIDDIQUI, R.A. ; ECKERT, C. ; ATAKAN, B.: Sol-Gel Deposition of Chromium Doped Aluminium Oxide Films (Ruby) for Surface Temperature Sensor Application. In: *Chem. Mater* 20 (2008), Nr. 8, S. 2773–2778
- [15] ATAKAN, B. ; ECKERT, C. ; PFLITSCH, C.: Light emitting diode excitation of Cr<sup>3+</sup>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as thermographic phosphor: experiments and measurement strategy. In: *Measurement Science and Technology* 20 (2009), S. 075304
- [16] ECKERT, C. ; PFLITSCH, C. ; ATAKAN, B.: Dy<sup>3+</sup>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Dy<sup>3+</sup>+ Cr<sup>3+</sup>): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films for Temperature Sensor Applications Derived by Thermal CVD and Sol-Gel Techniques. In: *ECS Transactions* 25 (2009), S. 1293–1300
- [17] ECKERT, C. ; PFLITSCH, C. ; ATAKAN, B.: Sol-gel deposition of multiply doped thermographic phosphor coatings Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (Cr<sup>3+</sup>, M<sup>3+</sup>)(M= Dy, Tm) for wide range surface temperature measurement application. In: *Progress in Organic Coatings* 67 (2010), S. 116–119
- [18] PRESTON-THOMAS, H.: The international temperature scale of 1990. In: *Metrologia* 27 (1990), Nr. 1, S. 3–10
- [19] COHEN, E.R. ; TAYLOR, B.N.: The 1986 adjustment of the fundamental physical constants. In: *Reviews of Modern Physics* 59 (1987), Nr. 4, S. 1121–1148
- [20] GRAY, D.E.: *AIP Handbook*. 1972
- [21] BERRY, KH: NPL-75: a low temperature gas thermometry scale from 2.6 K to 27.1 K. In: *Metrologia* 15 (1979), S. 89
- [22] MATACOTTA, FC ; MCCONVILLE, GT ; STEUR, PPM ; DURIEUX, M.: Measurements and Calculations of the He Second Virial Coefficient Between 1.5 K and 20.3 K. In: *Metrologia* 24 (1987), S. 61

- 
- [23] PAVESE, F. ; STEUR, PPM:  $^3\text{He}$  constant-volume gas thermometry: Calculations for a temperature scale between 0.8 and 25 K. In: *Journal of Low Temperature Physics* 69 (1987), Nr. 1, S. 91–117
- [24] LINDNER, H: *Physik für Ingenieure*. Hanser Verlag, 2001
- [25] TRÄNKLER, H.R. ; OBERMEIER, E.: *Sensortechnik, Handbuch für Praxis und Wissenschaft*. Springer-Verlag, 1998
- [26] FRADEN, J.: *Handbook of Modern Sensors*. AIP Press, 2004
- [27] MICHALSKI, L. ; ECKERSDORF, K.: *Temperature measurement*. Wiley, 2001
- [28] STEPHAN, P. ; WAGNER, E. ; NASAREK, R.: Liquid Crystal Technique for Measuring Temperature. In: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics* (2008), S. 1012–1022
- [29] KHAN, M.A. ; ALLEMAND, C. ; EAGAR, T.W.: Noncontact temperature measurement. I. Interpolation based techniques. In: *Review of Scientific Instruments* 62 (1991), Nr. 2, S. 392–402
- [30] KHAN, M.A. ; ALLEMAND, C. ; EAGAR, T.W.: Noncontact temperature measurement. II. Least squares based techniques. In: *Review of Scientific Instruments* 62 (1991), Nr. 2, S. 403–409
- [31] HOFFMAN, D. ; MÜNCH, K.U. ; LEIPERTZ, A.: Two-dimensional temperature determination in sooting flames by filtered Rayleigh scattering. In: *Opt. Lett* 21 (1996), S. 525–527
- [32] BEGLEY, RF ; HARVEY, AB ; BYER, RL: Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 25 (1974), S. 387
- [33] LAWITZKI, A. ; PLATH, I. ; STRICKER, W. ; BITTNER, J. ; MEIER, U. ; KOHSE-HÖINGHAUS, K.: Laser-induced fluorescence determination of flame temperatures in comparison with CARS measurements. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 50 (1990), Nr. 6, S. 513–518
- [34] KOHSE-HÖINGHAUS, K. ; MEIER, U. ; ATTAL-TRÉTOUT, B.: Laser-induced fluorescence study of OH in flat flames of 1-10 bar compared with resonance CARS experiments. In: *Applied Optics* 29 (1990), Nr. 10, S. 1560–1569
- [35] MOORE, Glenis: Acoustic thermometry. A sound way to measure temperature. In: *IEE Review* 30 (1984), Nr. 9, S. 675–677

- [36] HAKEN, H. ; WOLF, H.C.: *Atom-und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, 2000
- [37] SOLÉ, J.G. ; BAUSÁ, L.E. ; JAQUE, D.: *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Wiley, 2005
- [38] HENDERSON, B. ; IMBUSCH, GF: *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford, 1989
- [39] NOLTING, W.: *Quantenmechanik Teil 1, Grundlagen*. Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1992
- [40] ATKINS, P.W. ; PAULA, J. de: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Weinheim, 2006
- [41] SHIONOYA, S. ; YAMAMOTO, H. ; YEN, W.: *Phosphor handbook*. CRC press New York, 1999
- [42] DIEKE, GH ; CROSSWHITE, HM: The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. In: *Applied Optics* 2 (1963), Nr. 7, S. 675–686
- [43] DIEKE, G.H.: *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience Publishers, New York, 1970
- [44] ALVAREZ, F. ; ALEGRA, A. ; COLMENERO, J.: Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions. In: *Physical Review B* 44 (1991), Nr. 14, S. 7306–7312
- [45] WILLIAMS, G. ; WATTS, D.C.: Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. In: *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970), S. 80–85
- [46] LEE, C.W. ; EVERITT, H.O. ; LEE, DS ; STECKL, AJ ; ZAVADA, JM: Temperature dependence of energy transfer mechanisms in Eu-doped GaN. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 7717
- [47] NAKAZAWA, E. ; SHIONOYA, S.: Energy Transfer between Trivalent Rare-Earth Ions in Inorganic Solids. In: *The Journal of Chemical Physics* 47 (1967), S. 3211
- [48] WEBER, M.J.: Luminescence decay by energy migration and transfer: observation of diffusion-limited relaxation. In: *Physical Review B* 4 (1971), Nr. 9, S. 2932–2939

- [49] BÜRCEL, R.: *Handbuch Hochtemperatur-werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und-beschichtungen*. Vieweg+Teubner Verlag, 2006
- [50] WILLE, C.: *Sol-Gel- $Al_2O_3$ -Schichten auf Quarzglas: Herstellung, Charakterisierung und Einsatz in Entladungslampen*. Papierflieger, 2004
- [51] PETZOLD, A. ; ULBRICHT, J.: *Aluminiumoxid: Rohstoff, Werkstoff, Werkstoffkomponente*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991
- [52] CAHN, RW ; HAASEN, P. ; KRAMER, EJ ; ZARZYCKI, J. ; SCHRÖTER, W. ; BUSCHOW, KH ; PICKERING, F.B. ; WILLIAMS, D.F. ; LIFSHIN, E. ; GEROLD, V. u. a.: *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. Bd. 11. VCH, 1994
- [53] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. ; ELSTNER, I.: *Keramik. 2. Keramische Werkstoffe*. Berlin: Springer, 1983
- [54] CHEN, LB: Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings - A Review. In: *Surface Review and Letters (SRL)* 13 (2006), Nr. 05, S. 535–544
- [55] VANDER WAL, R.L. ; HOUSEHOLDER, P.A. ; WRIGHT, TW: Phosphor thermometry in combustion applications. In: *Applied Spectroscopy* 53 (1999), S. 1251–1258
- [56] TOBIN, KW ; ALLISON, SW ; CATES, MR ; CAPPS, GJ ; BESHEARS, DL ; CYR, M. ; NOEL, BW: High-temperature phosphor thermometry of rotating turbine blades. In: *AIAA journal* 28 (1990), S. 1485–1490
- [57] FEIST, J.P. ; HEYES, A.L. ; SEEFELT, S.: Thermographic phosphor thermometry for film cooling studies in gas turbine combustors. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy* 217 (2003), Nr. 2, S. 193–200
- [58] SEYFRIED, Särner G. Omrane A. Richter M. Schmidt H. Aldén M. H.: Optical diagnostics for characterization of a full-size fighter-jet afterburner. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo* 1 (2005), S. 813–819
- [59] ALLISON, SW ; GOEDEKE, SM ; BESHEARS, DL ; CATES, MR ; HOLLERMAN, WA ; WOMACK, FN ; BERGERON, NP ; BENCIC, TJ ; MERCER, CR ; ELDRIDGE, JI: Advances in High Temperature phosphor thermometry for aerospace applications. In: *Proceedings of the 39th AIAA, ASME, SAE, ASEE Joint Propulsion Conference. Huntsville, AL-20-23 July* (2003)

- [60] OMRANE, A. ; OSSLER, F. ; ALDÉN, M.: Two-dimensional surface temperature measurements of burning materials. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), Nr. 2, S. 2653–2659
- [61] HEYES, AL ; SEEFELDT, S. ; FEIST, JP: Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement. In: *Optics & Laser Technology* 38 (2006), Nr. 4-6, S. 257–265
- [62] OMRANE, A. ; PETERSSON, P. ; ALDEN, M. ; LINNE, MA: Simultaneous 2D flow velocity and gas temperature measurements using thermographic phosphors. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 92 (2008), Nr. 1, S. 99–102
- [63] OMRANE, A. ; WANG, YC ; GÖRANSSON, U. ; HOLMSTEDT, G. ; ALDEN, M.: Intumescent coating surface temperature measurement in a cone calorimeter using laser-induced phosphorescence. In: *Fire Safety Journal* 42 (2007), Nr. 1, S. 68–74
- [64] ALARURI, SD ; BREWINGTON, AJ ; THOMAS, MA ; MILLER, JA: High-temperature remote thermometry using laser-induced fluorescence decay lifetime measurements of  $Y_2O_3:Eu$  and  $YAG:Tb$  thermographic phosphors. In: *IEEE transactions on instrumentation and measurement* 42 (1993), Nr. 3, S. 735–739
- [65] ZHANG, ZY ; GRATAN, KTV ; MEGGITT, BT: Thulium-doped fiber optic decay-time temperature sensors: Characterization of high temperature performance. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), S. 1614
- [66] SESHAN, K.: *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. Noyes Publications, 2002
- [67] OHRING, M.: *The materials science of thin films: deposition and structure*. Academic Press, 2002
- [68] REES, W.S.: *CVD of Nonmetals*. VCH Weinheim, 1996
- [69] CHOY, KL: Chemical vapour deposition of coatings. In: *Progress in Materials Science* 48 (2003), Nr. 2, S. 57–170
- [70] DOBKIN, D.M. ; ZURAW, M.K.: *Principles of chemical vapor deposition*. Kluwer Academic Publishers, 2003
- [71] HITCHMAN, LM ; JONES, A.C. ; HITCHMAN, M.L.: *Chemical Vapour Deposition: Precursors and Processes*. Royal Society of Chemistry, 2009
- [72] BAEHR, H.D. ; KABELAC, S.: *Thermodynamik*. Springer, 2005

- [73] PAULEAU, Y.: *Chemical physics of thin film deposition processes for micro-and nano-technologies*. Kluwer Academic Pub, 2002
- [74] WEBER, A.: Chemical Vapour Deposition—Eine Übersicht. In: *Spektrum der Wissenschaft* 4 (1996), S. 86–106
- [75] KIENEL, G.: *Vakuumbeschichtung 5: Anwendungen Teil 2*. 1993
- [76] KIENEL, G.: *Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen*. 1995
- [77] PIERRE, A.C.: *Introduction to sol-gel processing*. Kluwer Academic Pub, 1998
- [78] SCHMIDT, H.K.: Das Sol-Gel-Verfahren. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (2001), Nr. 3, S. 176–185
- [79] BRINKER, C.J. ; SCHERER, G.W.: *Sol-gel science*. Academic Press New York, 1990
- [80] SHI, D.: *Functional thin films and functional materials: new concepts and technologies*. Springer Verlag, 2003
- [81] LEE, R.E.: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Prentice Hall, 1993
- [82] FLEGLER, S.L. ; HECKMAN, J.W. ; KLOMPARENS, K.L.: *Elektronenmikroskopie*. Spektrum Akad. Verl., 1995
- [83] LAWES, G. ; JAMES, AM: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. John Wiley & Sons, 1987
- [84] FLEWITT, PEJ ; WILD, RK: *Physical methods for materials characterisation*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1994
- [85] NEWBURY, D.E.: *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Publishing Corporation, 1986
- [86] MESCHEDÉ, D.: *Gerthsen Physik, 21. Auflage*. Springer Verlag, Berlin, 2002
- [87] CULLITY, BD: *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001
- [88] MASSA, W.: *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner Verlag, 1994
- [89] PFLITSCH, C.: *Funktionelle Beschichtungen hergestellt mit CVD- und Sol-Gel-Technik - neue Konzepte für die Oberflächentemperaturanalyse*. Universität Duisburg-Essen, 2009

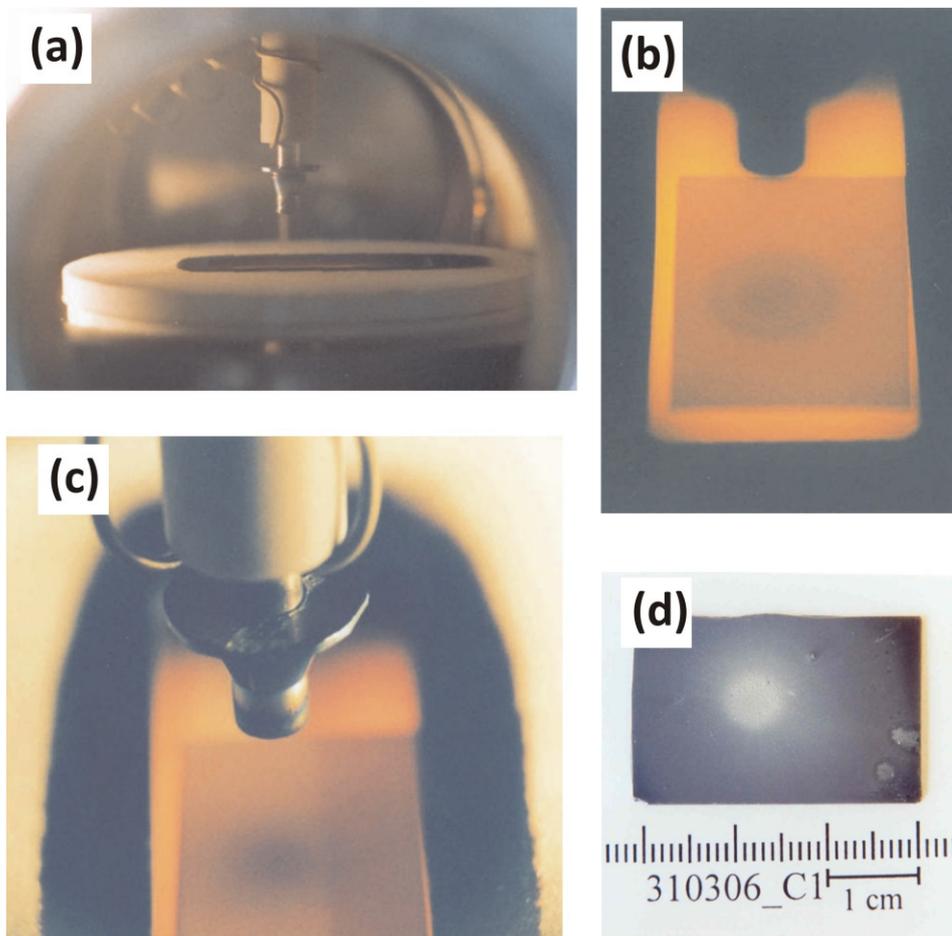
- [90] BAHLOWANE, N. ; WATANABE, T.: New Sol-Gel Route for the Preparation of Pure  $\alpha$ -Alumina at 950 °C. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2004), Nr. 9, S. 2324–2326
- [91] SHANE, M. ; MECARTNEY, ML: Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. In: *Journal of Materials Science* 25 (1990), Nr. 3, S. 1537–1544
- [92] PRESS, W.H. ; TEUKOLSKY, S.A. ; VETTERLING, W.T. ; FLANNERY, B.P.: *Numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge Univ Pr, 2007
- [93] BRÜBACH, J. ; JANICKA, J. ; DREIZLER, A.: An algorithm for the characterisation of multi-exponential decay curves. In: *Optics and Lasers in Engineering* 47 (2009), Nr. 1, S. 75–79
- [94] GRATTAN, K.T.V. ; ZHANG, Z.Y.: *Fiber Optic Fluorescence Thermometry*. Chapman & Hall, 1995
- [95] SHEN, YR ; BRAY, KL: Effect of pressure and temperature on the lifetime of  $\text{Cr}^{3+}$  in yttrium aluminum garnet. In: *Physical Review B* 56 (1997), Nr. 17, S. 10882–10891
- [96] SEAT, HC ; SHARP, JH: Dedicated temperature sensing with c-axis oriented single-crystal ruby ( $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fibers: temperature and strain dependences of R-line fluorescence. In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 53 (2004), Nr. 1, S. 140–154
- [97] ZHANG, Z. ; GRATTAN, K.T.V. ; PALMER, A.W.: Temperature dependences of fluorescence lifetimes in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped insulating crystals. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 11, S. 7772–7778
- [98] BILLINGTON, C.: Phosphorescence Mechanisms. IV. Decay Rate Spectra of Ruby, Uranium Glass, and Mn-Activated Zinc Sulfide. In: *Physical Review* 120 (1960), Nr. 3, S. 710–714
- [99] BRÜBACH, J. ; DREIZLER, A. ; JANICKA, J.: Gas compositional and pressure effects on thermographic phosphor thermometry. In: *Measurement Science and Technology* 18 (2007), S. 764–770
- [100] BELURI, I.: *Lasergestützte Charakterisierung und Anwendung von thermographischen Phosphoren zur Oberflächentemperaturmessung*. Universität Duisburg-Essen, 2010

- 
- [101] ISHIZAKA, T. ; KUROKAWA, Y.: Optical properties of rare-earth ion ( $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Tm^{3+}$ )-doped alumina films prepared by the sol-gel method. In: *Journal of Luminescence* 92 (2000), Nr. 1-2, S. 57–63
- [102] SKINNER, SJ ; FEIST, JP ; BROOKS, IJE ; SEEFELDT, S. ; HEYES, AL: YAG:YSZ composites as potential thermographic phosphors for high temperature sensor applications. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 136 (2009), Nr. 1, S. 52–59
- [103] BARASCH, GE ; DIEKE, GH: Fluorescence Decay of Rare-Earth Ions in Crystals. In: *The Journal of Chemical Physics* 43 (1965), S. 988
- [104] LOPEZ, OA ; MCKITTRICK, J. ; SHEA, LE: Fluorescence properties of polycrystalline  $Tm^{3+}$ -activated  $Y_3Al_5O_{12}$  and  $Tm^{3+}$ - $Li^+$  co-activated  $Y_3Al_5O_{12}$  in the visible and near IR ranges. In: *Journal of Luminescence* 71 (1997), Nr. 1, S. 1–11
- [105] CHAMBERS, MD ; CLARKE, DR: Terbium as an alternative for luminescence sensing of temperature of thermal barrier coating materials. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2007), Nr. 4-7, S. 688–692
- [106] ISHIZAKA, T. ; KUROKAWA, Y. ; MAKINO, T. ; SEGAWA, Y.: Optical properties of rare earth ion ( $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ )-doped alumina films prepared by the sol-gel method. In: *Optical Materials* 15 (2001), Nr. 4, S. 293–299
- [107] ISHIZAKA, T. ; NOZAKI, R. ; KUROKAWA, Y.: Luminescence properties of  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ -doped alumina films prepared by sol-gel method under various conditions and sensitized luminescence. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002), Nr. 4, S. 613–617
- [108] NALWA, H.S. ; ROHWER, L.S.: *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices*. American Scientific Publishers California, 2003
- [109] CHAMBERS, MD ; CLARKE, D.R.: Effect of long term, high temperature aging on luminescence from Eu-doped YSZ thermal barrier coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 7, S. 3942–3946
- [110] GUTZOV, S. ; BOÖRGER, A. ; BECKER, KD: High temperature optical spectroscopy of cubic holmium doped zirconia. In: *Phys. Chem. Chem. Phys* 9 (2007), S. 491–496
- [111] GUTZOV, S. ; ASSMUS, W.: The luminescence of holmium doped cubic yttria-

- stabilized zirconia. In: *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000), Nr. 4, S. 275–277
- [112] GENTLEMAN, MM ; CLARKE, DR: Concepts for luminescence sensing of thermal barrier coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 188 (2004), S. 93–100
- [113] MERINO, RI ; ORERA, VM ; CASES, R. ; CHAMARRO, MA: Spectroscopic characterization of  $\text{Er}^{3+}$  in stabilized zirconia single crystals. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 3 (1991), S. 8491

# A. Fotos der experimentellen Aufbauten

## A.1. Der Kaltwandreaktor



**Abbildung A.1.:** (a) Probenhalterung mit Düse, (b)-(c) Aufsicht der beheizten Probe während einer Beschichtung, (d) Repräsentative Chrom dotierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung auf einem Si-Substrat

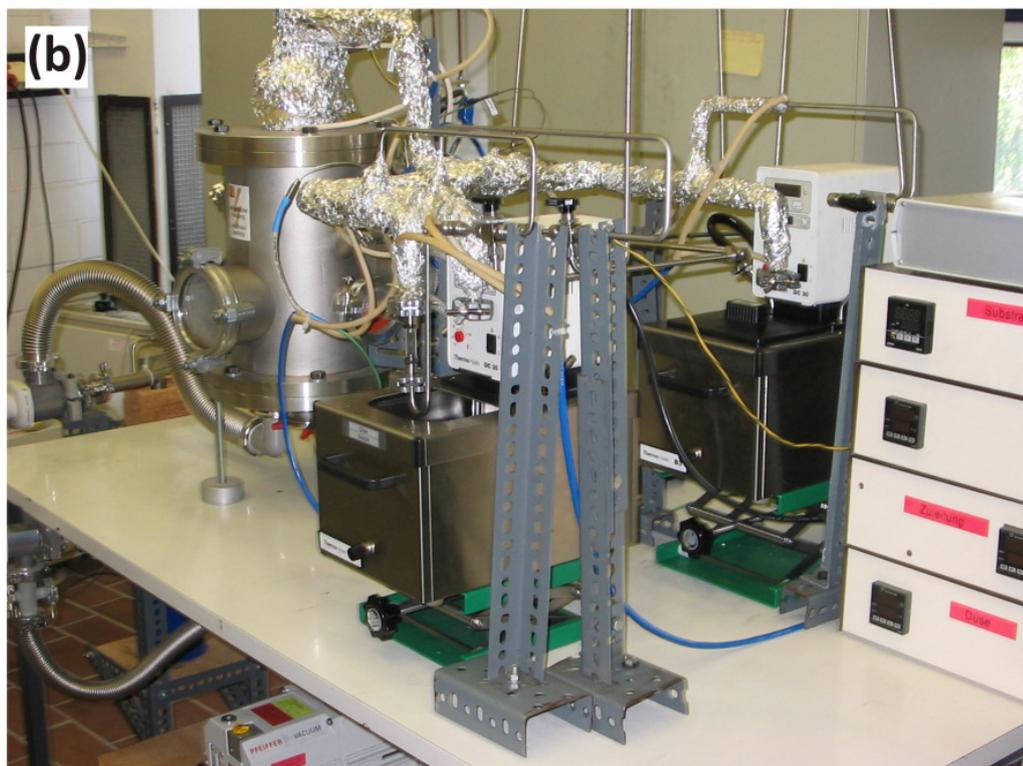
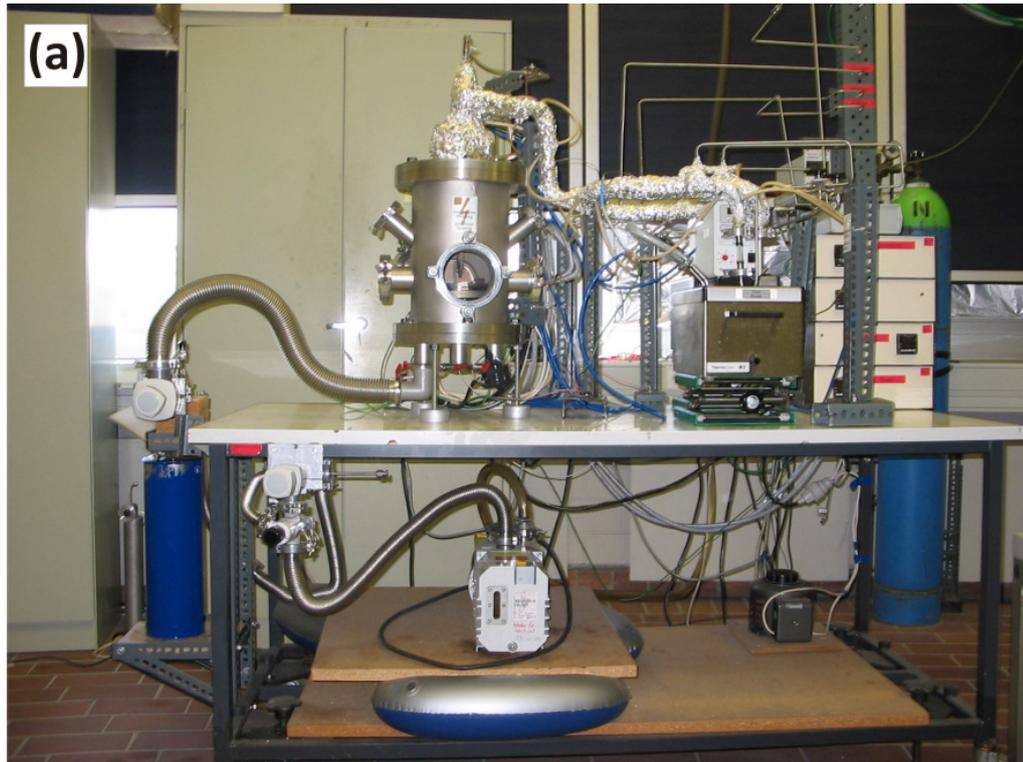
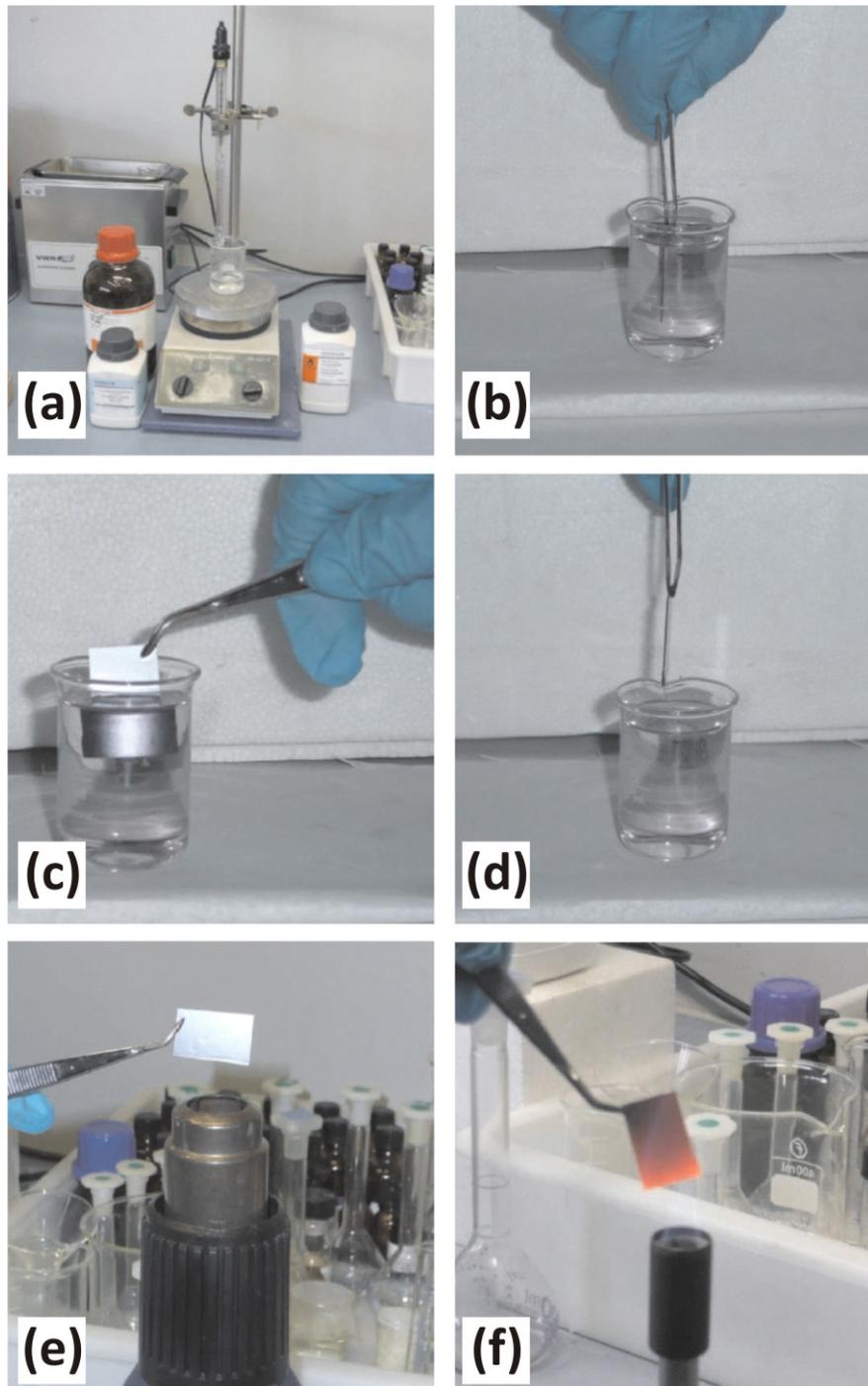
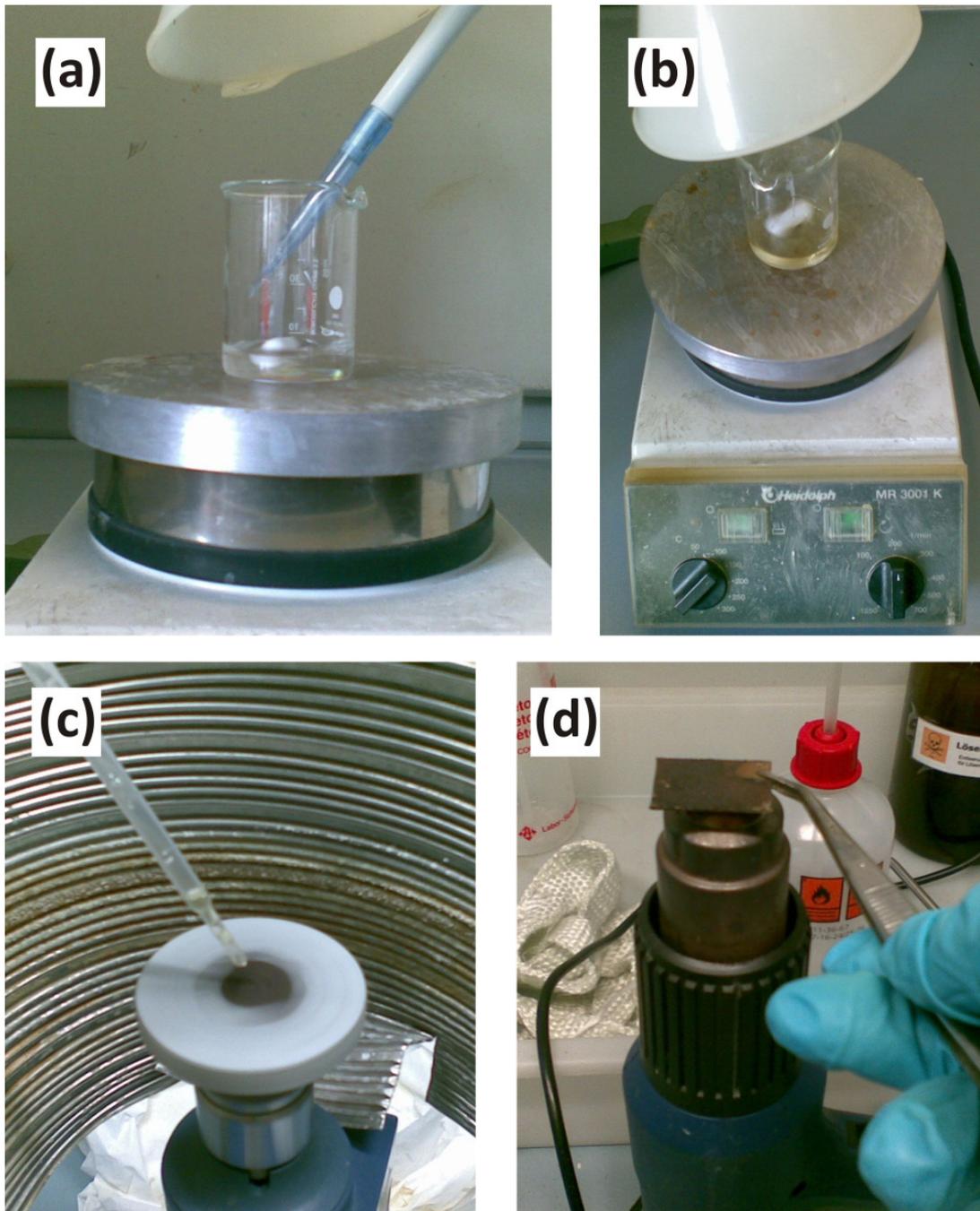


Abbildung A.2.: (a) Frontalansicht des Kaltwandreaktor, (b) Seitliche Ansicht zur besseren Darstellung der Zuläufe

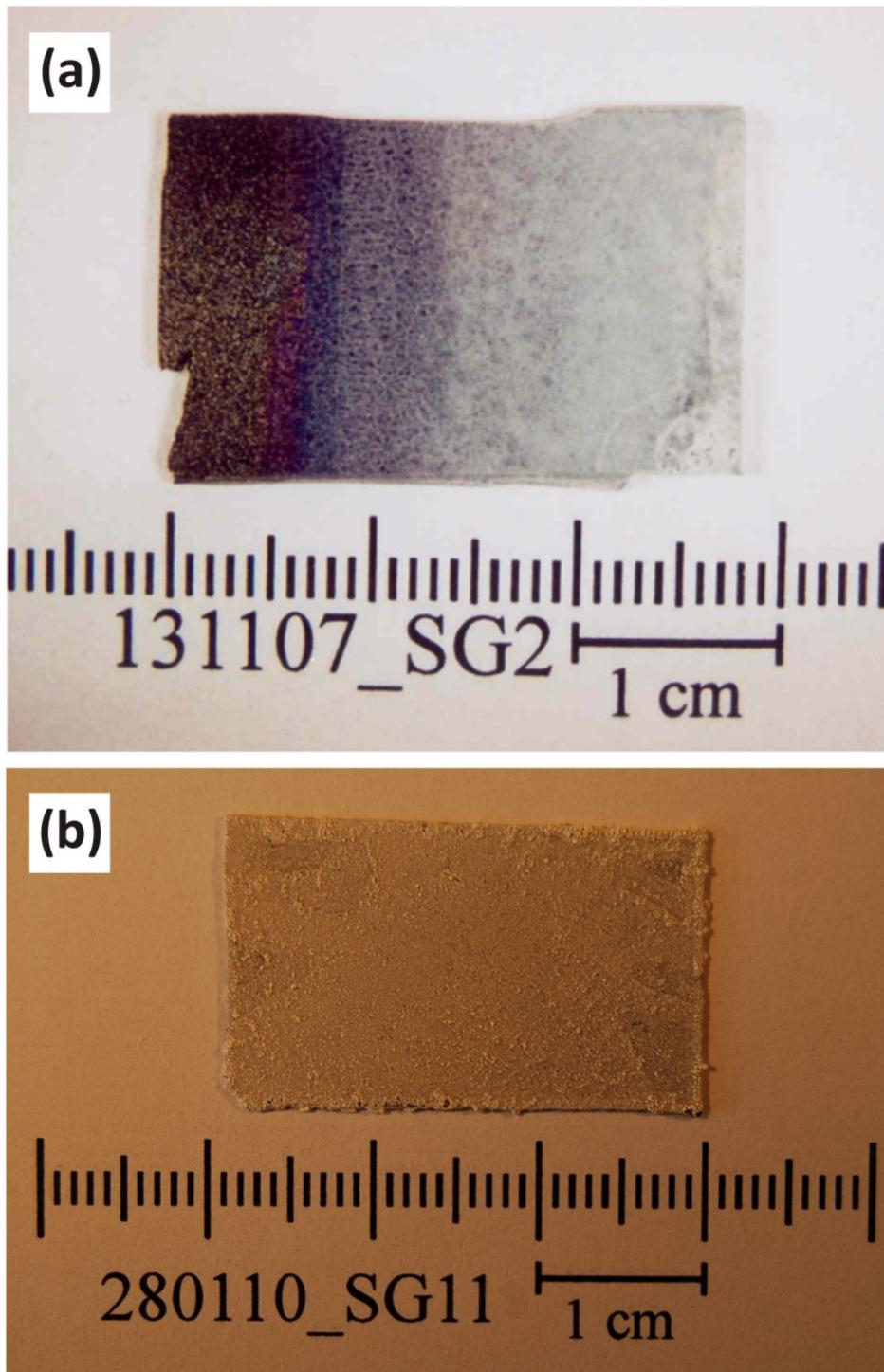
## A.2. Die Sol-Gel-Techniken



**Abbildung A.3.:** (a) Die Sol-Herstellung, (b)-(d) Dipp-Beschichtung, (e) Trocknung des beschichteten Substrats, (f) bevor die Schichten bei 1673 K in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeheilt werden (hier nicht gezeigt), wird der Kalzinierungsvorgang in einer Bunsenbrennerflamme initiiert.

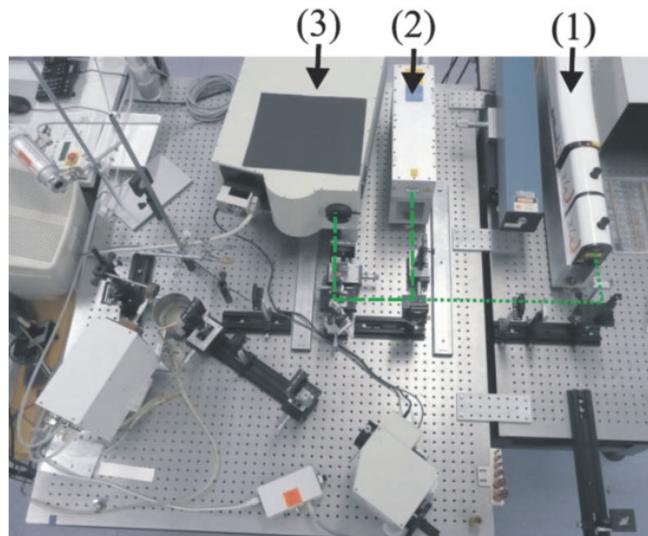


**Abbildung A.4.:** (a)-(d) Die Sol-Herstellung unter Atmosphärenabschluss in Stickstoff, (c) Rotationsbeschichtung, (d) Trocknung des beschichteten Substrats, bevor die Schichten bei 11173-1273 K in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeheilt werden (hier nicht gezeigt)

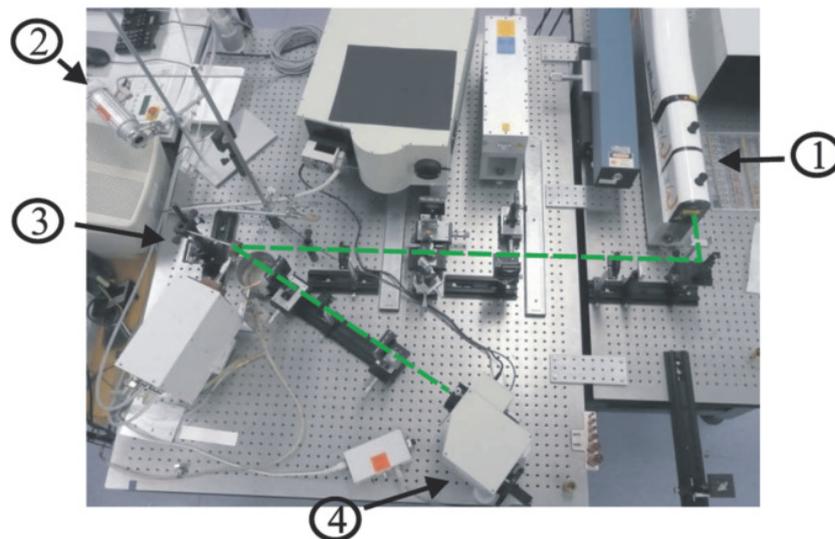


**Abbildung A.5.:** (a) Mit dem Dipp-Verfahren hergestellte Cr dotierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf Si. Der Dipp-Vorgang wurde 20 Mal wiederholt (b) Mit dem Rotationsbeschichtungsverfahren hergestellte Er dotierte YSZ-Schicht auf Si.

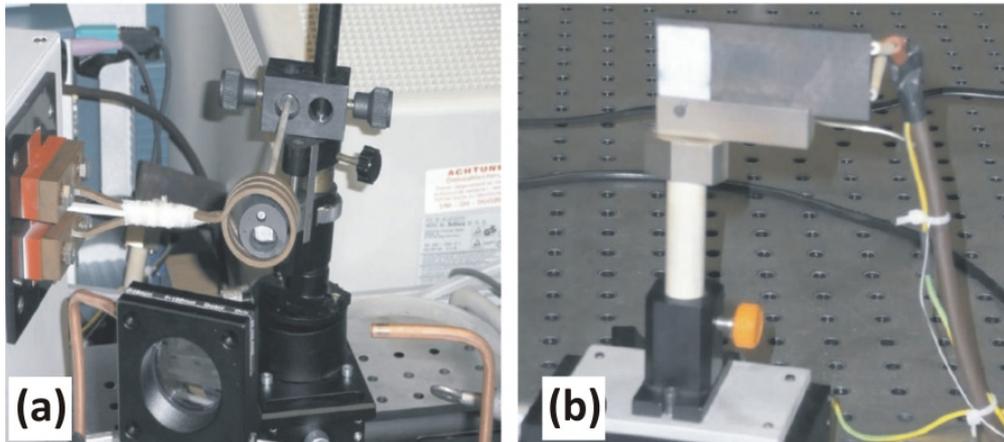
### A.3. Der Lasermessaufbau



**Abbildung A.6.:** Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der spektralen Phosphoreszenzeigenschaften: (1) Auf die dritte Harmonische umgebauter Nd:YAG Laser, (2) Nd:YVO Laser, (3) Spektrometer mit adaptierter CCD-Zeile

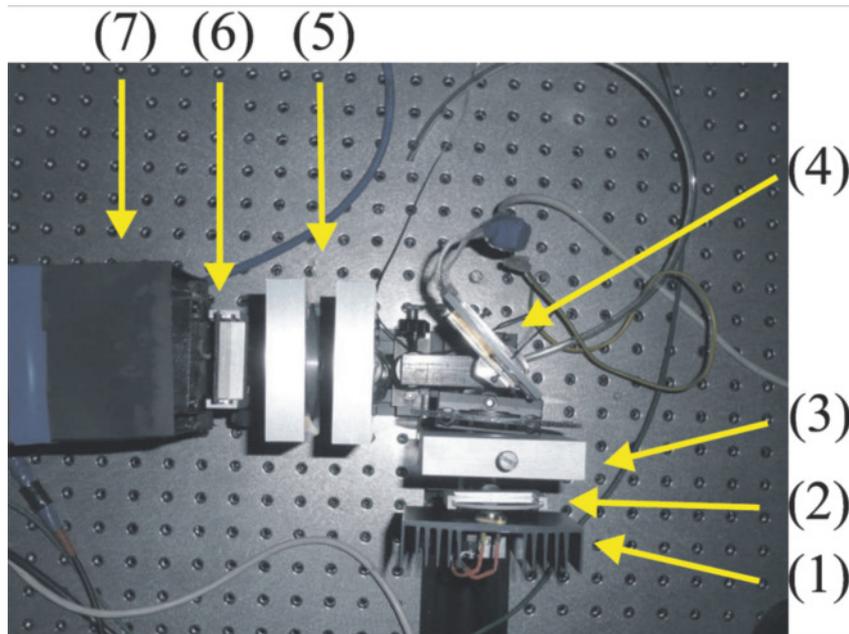


**Abbildung A.7.:** Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals: (1) Auf die dritte Harmonische umgebauter Nd:YAG Laser, (2) Pyrometer zur Bestimmung der Proben temperatur, (3) Induktionsheizung und Probenhalter, (4) Spektrometer mit adaptiertem Sekundärelektronenverstärker



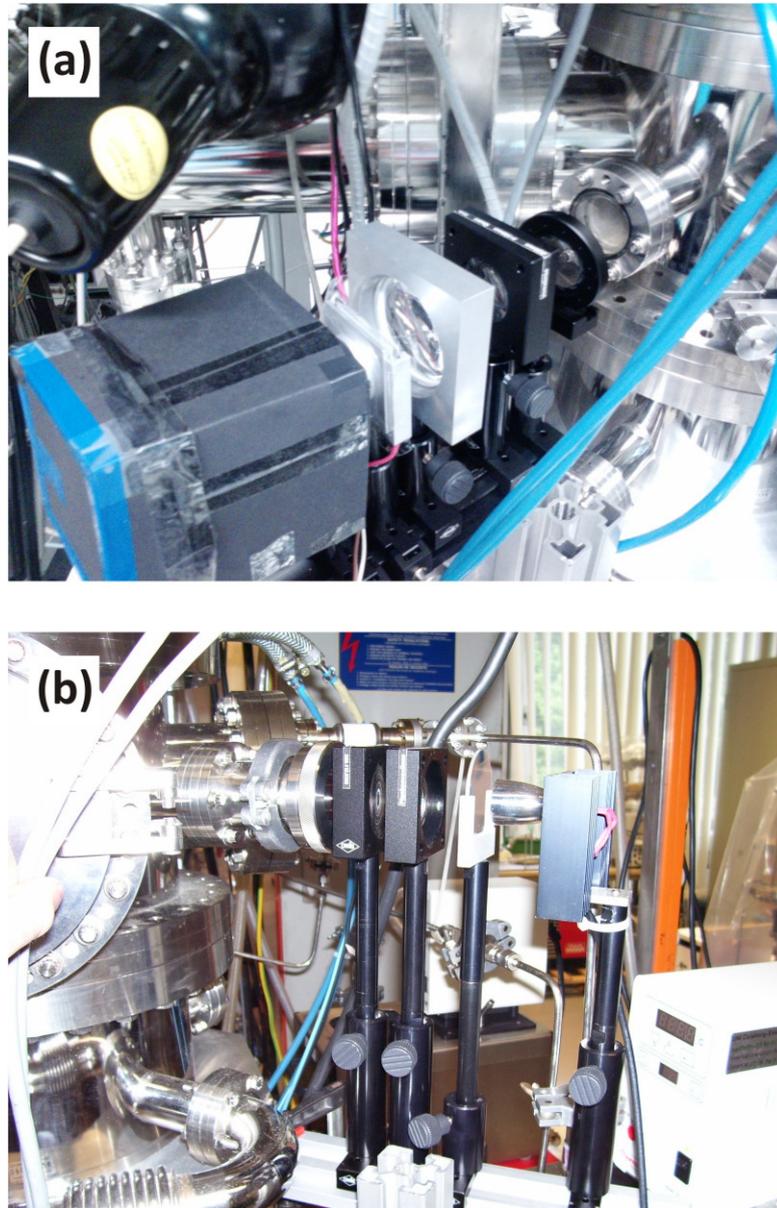
**Abbildung A.8.:** Aufnahmen der Probenheizungen: (a) Induktionsheizung mit Graphitblock als Suszeptor, der durch einen Keramikstift gehalten wird. Innenliegend ist die Probe erkennbar (weiß), (b) Widerstandsheizung, auf der die Probe mit einer Schraube fixiert werden kann

## A.4. Der LED-Aufbau



**Abbildung A.9.:** LED-Aufbau zur Messung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals: (1) LED, (2) Kurzpassfilter 530 nm, (3) Kondensator, (4) Widerstandsheizung mit Probe, (5) Plan-Konvexlinsen, (6) Langpassfilter 665 nm, (7) Sekundärelektronenvervielfacher

## A.5. Adaption des LED-Aufbaus an einen Plasma-Reaktor



**Abbildung A.10.:** LED-Aufbau zur Messung des zeitaufgelösten Phosphoreszenzsignals in einem Plasma-Reaktor: (a) Optischer Ausgang zur Messung des Phosphoreszenzsignals, (b) Optischer Eingang zur Messung des Phosphoreszenzsignals. Die Anordnung der optischen Elemente entspricht der des LED-Aufbaus mit der Ausnahme, dass der Kondensator durch zwei Plan-Konvexlinsen ersetzt wurde.



Abbildung A.11.: Innenansicht des Plasma-Reaktors: (a) Probenansicht mit ausgeschaltetem Plasma, (b) Probenansicht mit eingeschaltetem Plasma: Der grüne Punkt resultiert aus der Anregung mit einer grünen Laserdiode

## B. Röntgenbeugungsmuster für Dysprosium dotiertes $\text{Al}_2\text{O}_3$

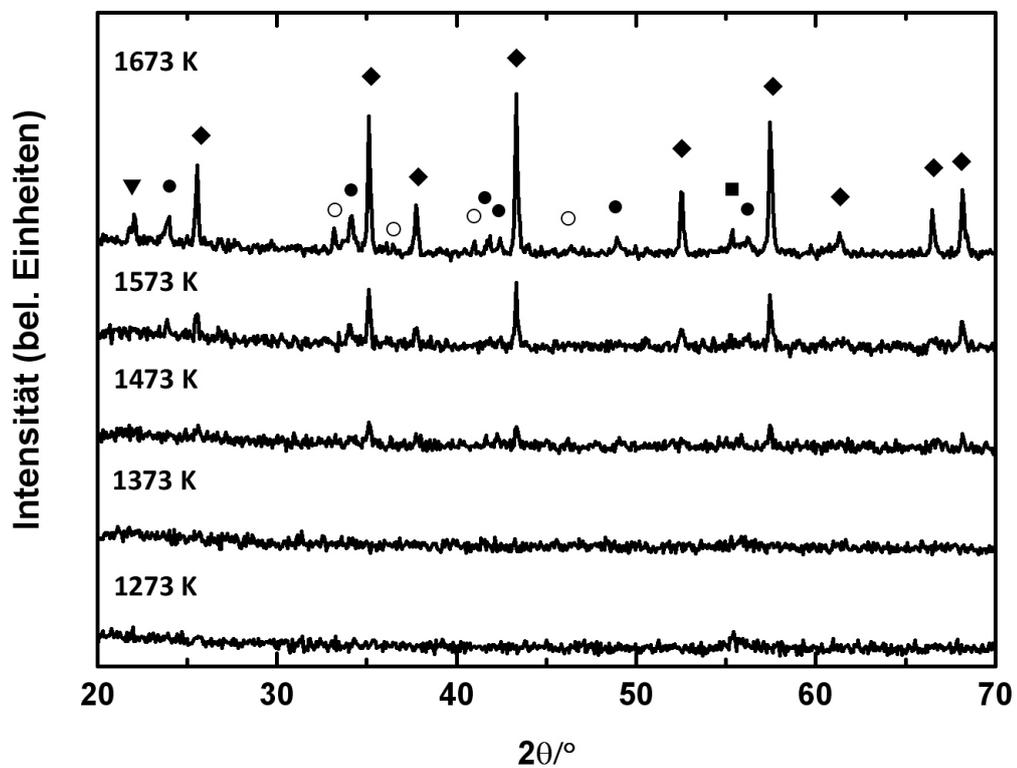


Abbildung B.1.: Röntgenbeugungsmuster für verschiedene Temperaturen bei einem Dysprosiumgehalt von  $x_{\text{Dy}}/(x_{\text{Al}}+x_{\text{Dy}}) = 3\%$ ;  $\blacklozenge$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacksquare$  Si-Substrat,  $\bullet$   $\text{AlDyO}_3$ ,  $\circ$   $\text{Dy}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{AlDy}$

## Lebenslauf

*Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.*

## Publikationen

1. Abdelkader Nebatti, Christian Pflitsch, Christopher Eckert, Burak Atakan. Sol-Gel-Deposition of thin  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  thermographic phosphor films. *Progress in Organic Coatings* 67: 356-360, 2010
2. Chistopher Eckert, Christian Pflitsch, Burak Atakan. Sol-Gel deposition of multiply doped thermographic phosphor coatings  $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Cr}^{3+},\text{M}^{3+})$  (M=Dy, Tm) for wide range surface temperature measurement application. *Progress in Organic Coatings* 67: 116-119, 2010
3. Burak Atakan, Christopher Eckert, Mohamed Salem, Ulf Bergmann, Christian Pflitsch. Thermographische Phosphore zur Messung von Oberflächentemperaturen hinter Flammen: Methode, Herstellung und Anwendung. *VDI-Berichte* 2056: 367-372, 2009
4. Abdelkader E. Nebatti, Christian Pflitsch, Christopher Eckert, Burak Atakan. Rapid thermal (RT) MOCVD of undoped and Al doped ZnO thin films. *ECS Transactions* 25: 459-465, 2009
5. Christopher Eckert, Christian Pflitsch, Burak Atakan.  $\text{Dy}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Dy}^{3+} + \text{Cr}^{3+}):\text{Al}_2\text{O}_3$  films for temperature sensor applications derived by thermal CVD and sol-gel techniques. *ECS Transactions*: 25, 1293-1300, 2009
6. Burak Atakan, Christopher Eckert, Christian Pflitsch. Light emitting diode excitation of  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  as thermographic phosphor: experiments and measurement

strategy. *Measurement Science and Technology*: 20, 075304, 2009

7. Christian Pflitsch, Rehan A. Siddiqui, Christopher Eckert, Burak Atakan. Sol-gel deposition of chromium doped aluminium oxide films (ruby) for surface temperature sensor application. *Chemistry of Materials*: 20, 2773-2778, 2008