

Marion Englert, Michael Kluge, Yvonne Menke, Martin Letz, Petra Auchter-Krummel, Matthias Brinkmann, Edda Rädlein, Stefan Sinzinger:

**Optische in-situ Prozesskontrolle bei der Herstellung von anorganischen Materialien**

---

*Zuerst erschienen in:*

DGaO-Proceedings. - Erlangen-Nürnberg: Dt. Gesellschaft für angewandte Optik, ISSN 1614-8436. - Bd. 114.2013, B13, insg. 2 S.

URN: urn:nbn:de:0287-2013-B013-7

# Optische in-situ Prozesskontrolle bei der Herstellung von anorganischen Materialien

Marion Englert\*, Michael Kluge\*\*, Yvonne Menke\*\*, Martin Letz\*\*, Petra Auchter-Krummel\*\*, Matthias Brinkmann\*, Edda Rädlein\*\*\*, Stefan Sinzinger\*\*\*

\*Hochschule Darmstadt

\*\*Schott AG, Mainz

\*\*\*Fakultät für Maschinenbau, Technische Universität Ilmenau

<mailto:marion.englert@h-da.de>

Mit Hilfe einer in-situ Messmethodik wurde das Transmissionsverhalten von anorganischen Materialien während der Temperaturnachbehandlung vermessen. Es wird ein festkörperphysikalisches Modell vorgestellt, das es erlaubt, aus den gemessenen Heißtransmissionsdaten Rückschlüsse auf die physikalisch-chemischen Umwandlungsprozesse in Pyrochlor zu ziehen.

## 1 Einführung

Optokeramiken sind transparente, anorganische, polykristalline Materialien, die z.B. in der Lasertechnik, der Luft- und Raumfahrt, bei Hochtemperaturprozessen oder auch bei LED-Anwendungen zum Einsatz kommen. Im Bereich der abbildenden Optik bieten Optokeramiken aufgrund ihrer Lage im Abbe-Diagramm und der hohen Transparenz neue Möglichkeiten für Entwickler optischer Systeme [1].

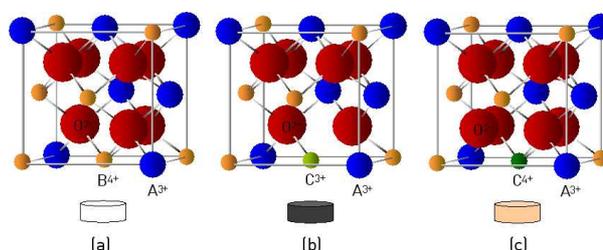
Optokeramiken werden in einem Sinterverfahren bei Temperaturen von ca. 2000°C und einer Prozessdauer von mehreren Stunden hergestellt. Aufgrund der extremen Prozessbedingungen ist eine simultane Materialprüfung der optischen Eigenschaften nur schwer möglich.

Wir haben ein optisches Verfahren zur in-situ Messung der Lichttransmission von semi-transparenten Materialien entwickelt und dieses auf die thermische Nachbehandlung von Pyrochlor-Optokeramiken angewendet. Ziel war es, aus den gemessenen Heißtransmissionsdaten Informationen über die physikalisch-chemischen Umwandlungsprozesse in Pyrochlor zu erhalten.

## 2 Einfluss von Defekten in der Kristallstruktur von Pyrochlor auf die Lichttransmission

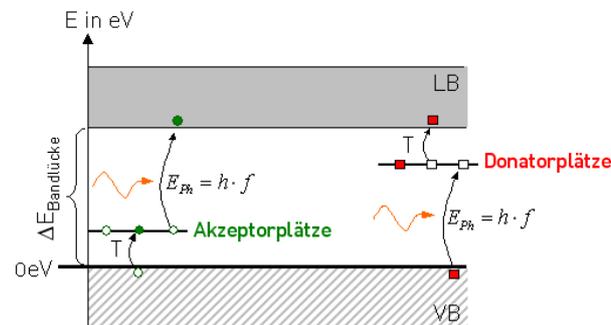
In Abb. 1(a) ist schematisch 1/8 der Elementarzelle von Pyrochlor mit der idealen Zusammensetzung  $A_2^3+B_2^4+O_7^{2-}$  gezeigt (A, B, C = metallische Kationen, O = Sauerstoff) [2]. Eine Probe mit der idealen Zusammensetzung ist farblos. Durch die herstellungsbedingte Einlagerung von dreiwertigen Fremdionen  $C^{3+}$  auf einen  $B^{4+}$  Platz entsteht ein Ladungsungleichgewicht, das durch die Abgabe von Sauerstoff ausgeglichen wird (Abb. 1(b)). Eine Probe mit Sauerstofffehlstellen ist dunkel gefärbt. Durch definierte Prozessparameter können die dreiwertigen Fremdionen in vierwertige

Fremdionen umgewandelt werden, um eine farblose Probe herzustellen.



**Abb. 1** 1/8 der Elementarzelle von Pyrochlor (a) ideale Zusammensetzung (b) mit Sauerstofffehlstellen (c) mit Sauerstoffüberschuss.

Werden die Prozessparameter jedoch so gewählt, dass der Probe zu viel Sauerstoff zugeführt wird, können sich, wie in Abbildung 1(c) dargestellt, zusätzliche Sauerstoffionen auf den Zwischengitterplätzen einlagern, so dass in der Kristallstruktur ein Sauerstoffüberschuss entsteht. Diese Probe ist rosa gefärbt.



**Abb. 2** Schematische Darstellung der Bandstruktur für Pyrochlor mit Akzeptorniveaus (links) und Donatorniveaus (rechts).

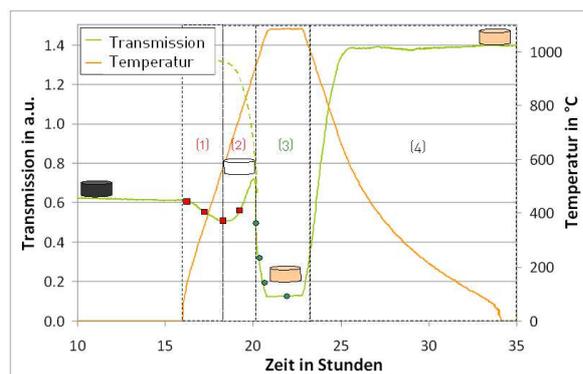
Wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, erzeugt der Sauerstoffmangel ein Donatorniveau und der Sauerstoffüberschuss ein Akzeptorniveau in der elektronischen Bandlücke von Pyrochlor.

Durch thermische Anregung können Elektronen aus dem Valenzband in das Akzeptorniveau bzw. aus dem Donatorniveau in das Leitungsband angehoben werden. Die Energie von 2,33 eV des für die Heißtransmissionsmessung verwendeten Laserlichts der Wellenlänge 532 nm reicht nun aus, um Elektronen aus dem Akzeptorniveau in das Leitungsband bzw. aus dem Valenzband auf das Donatorniveau anzuheben. Die Probe wird aufgrund dieser Absorptionsprozesse intransparent.

### 3 Messergebnisse

Abbildung 3 zeigt ein Messergebnis für den Übergang einer Probe mit Sauerstofffehlstellen hin zu einer Probe mit Sauerstoffüberschuss. Die gemessenen Daten lassen sich durch folgende elektrooptische Prozesse erklären:

- (1) Die Donatorplätze (herstellungsbedingt eingelagerte dreiwertige Fremdionen) absorbieren Licht nach thermischer Entvölkerung.
- (2) Die Anzahl der Donatorplätze nimmt ab, da dreiwertige Fremdionen durch Zufuhr von Sauerstoff in vierwertige Fremdionen umgewandelt werden.
- (3) Durch Einlagerung von Zusatzsauerstoffen auf die Zwischengitterplätze entstehen Akzeptorplätze, welche nach thermischer Bevölkerung absorbieren.
- (4) Die Temperatur reicht nicht mehr aus, um Akzeptorplätze zu besetzen. Elektronen können durch die Photonenenergie nicht mehr in das Leitungsband angehoben werden. Die Probe wird transparent.

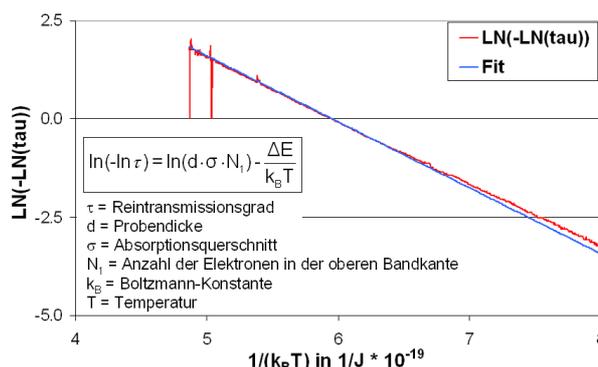


**Abb. 3** Heißtransmissionsmessdaten für den Redox-Übergang einer Pyrochlor-Probe mit Sauerstofffehlstellen in eine Probe mit Sauerstoffüberschuss.

### 4 Bestimmung der Defektenergie für den Sauerstoffüberschuss

Zur Bestimmung der Defektenergie für den Sauerstoffüberschuss wird eine Probe mit Sauerstoffüberschuss ein zweites Mal prozessiert. Wie in Abbildung 3 beispielhaft dargestellt ist (gestrichelte Kurve), zeigen die Heißtransmissions-

messdaten nun einen reversiblen Verlauf. Über die Boltzmann-Verteilung, den Reintransmissionsgrad und den Absorptionskoeffizienten kann ein linearer Fit ermittelt werden, über dessen Steigung die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen der oberen Bandkante und dem Akzeptorniveau bestimmt werden kann (Abb. 4). Der lineare Fit an die Messdaten ist in Abbildung 4 dargestellt. Die ermittelte Energiedifferenz beträgt  $(1,05 \pm 0,01)$  eV. Die aus der Laserenergie und dieser Messung ermittelte Energie der Bandlücke beträgt 3,38 eV. Dieser Wert stimmt gut mit der Angabe aus [3] überein, in dem die Bandlückenenergie zu 3,42 eV angegeben wird.



**Abb. 4** Anwendung des linearen Fits (blau) an die Heißtransmissionsmessdaten (rot). Aus der Steigung des Fits wird die Defektenergie  $\Delta E$  des Sauerstoffüberschusses zu  $(1,05 \pm 0,01)$  eV ermittelt.

### 5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Messverfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, die Transmission durch semitransparente, anorganische Materialien bei hohen Temperaturen über einen langen Zeitraum zu beobachten. Aus den gemessenen Heißtransmissionsdaten wurde über einen theoretischen Ansatz die Störstellenenergie für einen Sauerstoffüberschuss in Pyrochlor zu  $(1,05 \pm 0,01)$  eV ermittelt. In Zukunft sollen aus den Heißtransmissionsmessdaten Informationen über die im Material ablaufenden Diffusionsvorgänge ermittelt werden.

### Literatur

- [1] Y. Menke, "5.9 Transparent Ceramics" in: Springer Handbook of Lasers and Optics 2nd ed. (2012), Editor: F. Träger, Springer Berlin Heidelberg, S.332-344
- [2] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao: „Oxide Pyrochlores – A Review“ in: Prog. Solid St. Chem. Vol. 15, pp. 55-143 (1983)
- [3] N. Li, H. Y. Xiao, X.T. Zu, L.M. Wang, R. C. Ewering et al: „First-principles study of electronic properties of  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ “ in: J. Appl. Phys. 102, 063704 (2007)