

Optimierung und Charakterisierung
von lumineszierenden
Lithium-Aluminium-Boratgläsern und
-glaskeramiken

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Alicia Charlotte Rimbach

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2020

Betreuer und erster Gutachter
Prof. Dr. rer. nat. Stefan Schweizer
Fachhochschule Südwestfalen, Soest

Zweiter Gutachter
Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ullrich Pietsch
Universität Siegen

Tag der mündlichen Prüfung

17.03.2021

Für Ursula Rimbach

Kurzzusammenfassung

Lumineszierende Boratgläser und -glaskeramiken bieten eine vielversprechende Anwendungsmöglichkeit als temperaturstabile Lichtkonverter. In dieser Arbeit wird der Forschungsansatz verfolgt, mittels gezielter Netzwerkveränderung und Streuzentren die Effizienz des Leuchtstoffsystems zu verbessern. Zur Steigerung der Lichtausbeute werden die Gläser zu Glaskeramiken prozessiert, um die optische Weglänge durch Streuung an den gewachsenen Kristalliten im Glas zu erhöhen. Daher werden Glassysteme auf Basis von Lithium-Borat und Lithium-Aluminium-Borat mit den Seltenen Erdionen Eu^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} als optische Aktivatoren hergestellt. Die Glassysteme werden mit Raman-Spektroskopie analysiert und thermisch durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) sowie durch optische Spektroskopie charakterisiert. Der Kristallisationsprozess im Glas wird durch *In-situ*-Röntgenbeugung und DSC sowohl isotherm als auch nicht-isotherm betrachtet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Lithiumkonzentration einen Einfluss auf die Nahfeldstruktur, den Glasübergang, die Kristallisationstemperatur sowie die Photolumineszenzeigenschaften des Glases hat. Der Anteil an Boroxol-Gruppen in der Nahfeldstruktur sinkt mit steigender Lithiumkonzentration. Zudem weist die Glasübergangstemperatur und damit die obere Grenze der Temperaturstabilität ein Maximum bei einem Lithium-zu-Bor-Verhältnis zwischen 1:3 und 1:4 auf. Bei zusätzlicher Dotierung mit Aluminiumoxid nimmt die Glasübergangstemperatur ab. Der Kristallisationspunkt verschiebt sich für beide Glassysteme mit zunehmender Lithiumkonzentration zu niedrigeren Temperaturen. Der Einfluss der Seltenen Erden auf Glasübergang und Kristallisation ist gering. Die Eu^{3+} -dotierten Lithium-Boratgläser zeigen eine Photolumineszenz-Quanteneffizienz von fast 90 % (bei 396 nm), die Tb^{3+} -dotierten von etwa 60 % (bei 486 nm) und die Dy^{3+} -dotierten Gläser von etwa 30 % (388 nm). Diese Werte ergeben sich bei einem Lithium-zu-Bor-Verhältnis von 1:6. Wird die Lithiumkonzentration erhöht, so sinkt die Quanteneffizienz. Die Zugabe von Aluminiumoxid auf Kosten von Boroxid erleichtert die Glasherstellung und erhöht die Glasstabilität, verringert aber die Quanteneffizienz um bis zu 10 % gegenüber den aluminiumfreien Lithium-Boratgläsern.

Ein Vergleich der Glasstabilitäten der untersuchten Glassysteme zeigt, dass sich ein Lithium-Aluminium-Boratglas mit einem Lithium-zu-Bor-Verhältnis von 1:2 am besten zur Glaskeramikerstellung eignet. Durch Tempern werden $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - und $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ -Kristallite in den Gläsern erzeugt. Die Größe und der Anteil der erzeugten Kristallite im Glas kann über die Temperzeit, Temperatperatur und Heizrate gesteuert werden. Optische Messungen an den Glaskeramiken zeigen, dass die Streueigenschaften monoton mit der Temperzeit wie gewünscht ansteigen.

Abstract

Luminescent borate glasses and glass ceramics offer a promising alternative as temperature-stable light converters. This work follows the research approach to improve the efficiency of the luminescent system by means of specific network changes and scattering centres. To increase the light output, the glasses are processed into glass ceramics to increase the optical path length by scattering on the grown crystallites in the glass. For this purpose, glass systems are produced on the basis of lithium borate and lithium-aluminium borate with the lanthanide ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Dy^{3+} as optical activators. The glass systems are analyzed by Raman spectroscopy and by differential scanning calorimetry (DSC) as well as optical spectroscopy. The crystallization process in the glass is monitored by *in situ* X-ray diffraction and differential calorimetry, both isothermic and non-isothermic.

The results show that the lithium concentration has an influence on the near-field structure, the glass transition, the crystallization temperature, and the photoluminescence properties of the glass. The amount of boroxole groups in the near-field structure decreases with increasing lithium concentration. In addition, the glass transition temperature and thus the upper limit of temperature stability shows a maximum at a lithium-to-boron ratio between 1:3 and 1:4. Additional doping with aluminium oxide leads to lower glass transition temperatures. The crystallization point for both glass systems shifts to lower temperatures as the lithium concentration increases. The influence of the doped lanthanide ions on glass transition and crystallization temperature is almost negligible. The Eu^{3+} -doped lithium borate glasses show a quantum efficiency of almost 90% (at 396 nm), the Tb^{3+} -doped glasses of about 60% (at 486 nm), and the Dy^{3+} -doped glasses of about 30% (388 nm). These values are obtained for a lithium-to-boron ratio of 1:6. If the lithium concentration is increased, the quantum efficiency decreases. The addition of aluminium oxide at the expense of boron oxide facilitates glass production and increases glass stability, but reduces quantum efficiency by up to 10% compared to the aluminium-free lithium borate glasses.

A comparison of the glass stability of the glass systems studied shows that a lithium aluminum borate glass with a lithium-to-boron ratio of 1:2 is best suited for the production of glass ceramics. Thermal processing leads to the formation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ crystallites in the glasses. The size and amount of crystallites can be controlled over annealing time and annealing temperature as well as the heating rate. Optical studies on the glass ceramics show that the scattering properties increase monotonously upon prolonged thermal processing.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Glas	5
2.1.1	Random Network Theory des Boratglases	7
2.1.2	Metalle der Seltenen Erden	11
2.1.3	Photolumineszenz und Verlustmechanismus	12
2.2	Glaskeramiken	14
2.3	Gesteuerte Keimbildung und Kristallisation	16
3	Methoden	21
3.1	Dichtebestimmung	21
3.2	Röntgendiffraktometrie	21
3.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	23
3.4	Optische Spektroskopie und Quanteneffizienz	25
3.4.1	Totales und diffuses Transmissionsvermögen	26
3.4.2	Quanteneffizienz	26
3.4.3	Raman-Spektroskopie	27
3.5	Glasherstellung	27
4	Photolumineszierendes Lithium- und Lithium-Aluminium-Boratglas	29
4.1	Chemische Zusammensetzung	30
4.1.1	Röntgendiffraktometrie	33
4.1.2	Chemische Langzeitstabilität der Gläser	34
4.2	Strukturbestimmung der Gläser	35
4.2.1	Dichte	35
4.2.2	Raman-Spektroskopie	36
4.3	Charakteristische Temperaturen	41
4.3.1	Glasübergangstemperatur	44
4.3.2	Kristallisations- und Schmelztemperatur	45
4.3.3	Viskosität	48
4.4	Optische Eigenschaften der LiB- und LiAlB-Glasserien	53
4.4.1	Transmissionsvermögen	54
4.4.2	Quanteneffizienz und Emissionsspektrum	56
4.5	Diskussion der LiB- und LiAlB-Gläser als Leuchtstoff	65
5	Glaskeramiken	71
5.1	Die Kristallisationstendenz von LiB- und LiAlB-Glas	72
5.1.1	Das Turnbull-Verhältnis	72

5.1.2	Glasstabilität: Hrubý- und Saad-Parameter	75
5.2	Kontrollierte Kristallisation unter isothermen Bedingungen . . .	78
5.2.1	Phasenidentifikation	80
5.2.2	Kristallwachstumseigenschaften	80
5.2.3	Optische Eigenschaften	84
5.3	Kristallisation unter dynamischen Bedingungen	88
5.3.1	Messungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie . .	88
5.3.2	Dynamische <i>In-situ</i> -XRD	92
5.4	Diskussion der Kristallisation in LiAlB-Glas	94
6	Schlusswort und Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	103
	Eigene Veröffentlichungen	117
	Abkürzungsverzeichnis	119
A	Anhang	121
	Danksagung	125

1 | Einleitung

Durch die Erfindung der Leuchtdiode (LED) sind neue Möglichkeiten für Beleuchtungssysteme geschaffen worden. Ende der 90er Jahre hat die Beleuchtungsindustrie weiße LEDs (W-LEDs) verwirklichen können. W-LEDs sind ein Bauelement bestehend aus Leuchtdioden mit den Spektralfarben Rot, Grün und Blau [1, 2]. Ein weiteres Prinzip für einen weißen Farbeindruck ist die Variante, eine blaue LED mit einer Lumineszenzschicht, die als Wellenlängenkonverter dient, zu umgeben. Bei der Lumineszenzschicht handelt es sich um organisches Einbettungsmaterial, das aus einem gelb emittierenden anorganischen Leuchtstoff (Phosphor) besteht. Für das menschliche Auge entsteht der weiße Farbeindruck durch Farbmischung: blaues Licht der LED mischt sich im passenden Verhältnis mit dem vom Leuchtstoff emittierten gelben Licht.

Der rasante Anstieg an Anwendungen von W-LEDs in den letzten Jahren führt dazu, dass sich die Leuchtstoffforschung in Richtung Materialeffizienz verlagert [3]. Bei Hochleistungs-W-LEDs, bei denen sich der Leuchtstoff in unmittelbarer Nähe zum LED-Chip befindet, ist der Leuchtstoff sowohl einer stark erhöhten Umgebungstemperatur (bis zu 200 °C) als auch einer enormen Bestrahlungsstärke (einige W/mm²) ausgesetzt [4–7]. Die Anforderungen an ein Leuchtstoffsystem sind darüber hinaus bestimmt durch die hohe Lichtausbeute im sichtbaren Spektralbereich und die Effizienz des Leuchtstoffsystems [2]. Die verwendeten Silikone und Harze als Einbettungsmaterial für die Leuchtstoffe sind den Belastungen von Hochleistungs-LEDs auf Dauer nicht gewachsen, weshalb es zu Veränderung im Farbeindruck und der LED-Effizienz kommt [5, 8].

Für diese Herausforderung ist das Materialsystem der lumineszierenden Gläser unter den gängigen Leuchtstoffsystemen vielversprechend. Der Vorteil der Boratgläser liegt in ihrer hohen thermischen und mechanischen Stabilität sowie im Widerstand gegen Strahlungsdegradation [9, 10]. Zudem kann durch die Dotierung mit Seltenen Erden ein breiter Spektralbereich erzeugt werden [11–14]. In Abbildung 1.1 ist neben dem mit einer blauen LED angeregten Dy³⁺-dotierten Glas auch ein rötlich leuchtendes Eu³⁺-dotiertes Boratglas als Leuchtstoff zu sehen. Die Problematiken dieses Materialsystems liegen allerdings bei der Effizienz des Leuchtstoffsystems und der Lichtausbeute. Für Lithium-Aluminium-Boratglas, dotiert mit den Seltenen Erden Tb³⁺ und Eu³⁺, beträgt die Quanteneffizienz 32 % bei einer Anregungswellenlänge von 486 nm und 81 % bei einer Anregungswellenlänge von 394 nm [12]. Für Dy³⁺-dotiertes Lithium-Aluminium-Boratglas liegt die Effizienz bei 18 % (452 nm) [15]. Da beim Boratglas die Struktur und die physikalischen Eigenschaften vom Netzwerkwandlers-zu-Netzwerkbildner-Verhältnis abhängig sind, wird hier die



Abbildung 1.1: Lithium-Aluminium-Boratgläser: optisch aktiviert mit den Seltenen Erden Europium (rötlich) und Dysprosium (weißlich). Das Leuchtstoffsystem wird mit einer ultra-violetten Lampe angeregt.

Hypothese vertreten, dass die optischen Eigenschaften sich ebenfalls ändern und damit positive Auswirkung auf die Quanteneffizienz haben.

Aufgrund des geringen Absorptionsvermögens des Leuchtstoffsystems vom Anregungslicht der LED ist die Lichtausbeute sehr gering. Ein Weg aus diesem Dilemma ist die Entwicklung von Gläsern, die durch Streuung die optische Weglänge des Anregungslichtes im Glassystem vergrößern und damit auch die Lichtausbeute [8, 16]. Streuung kann durch das Wachstum von Kristallen im Glas erreicht werden, wodurch der Werkstoff der Glaskeramik entsteht. Um aus Boratglas eine Glaskeramik herzustellen, ist ein kontrollierter Kristallisationsprozess von entscheidender Bedeutung [8, 17–19]. Erfolge in der Kristallisation sind für Bismuth-, Blei- und Barium-Boratgläser erzielt worden [20–25]. Die Analyse von Schaaban und Mohamed [22] zeigt zweidimensionales Wachstum der Kristalle in Blei- und Bismuthboraten als Grundglassystem. Für das Lithium-Boratglas weist die Analyse von Nascimento [26] Oberflächenkristallisation für die daraus resultierende Glaskeramik auf. Die Dotierung des Lithium-Boratglases mit BaCl_2 zeigt orthorhombische Nanokristallite [27].

Die genaue Darstellung der aktuellen Problematik von Glaslichtkonvertern und Leuchtdioden sowie die Beschreibung der verwendeten Glasmatrix, der Seltenen Erden und der Verlustmechanismen im Glas erfolgt in Kapitel 2.

Auch wird der Prozess der kontrollierten Kristallisation in Glaskeramiken beschrieben. Eine Übersicht der verwendeten Charakterisierungsmethoden ist im Kapitel 3 ausgeführt.

Da die Glasmatrix einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen und optischen Eigenschaften hat, werden im Kapitel 4 die Glassysteme Lithium- und Lithium-Aluminium-Boratglas für unterschiedliche Lithiumverhältnisse miteinander verglichen. Die Nahfeldstruktur der Glassysteme wird mit Raman-Spektroskopie analysiert und die thermische Charakterisierung der unterschiedlichen Proben mit dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt. Die optischen Eigenschaften wie Transmission, Photolumineszenz und Photolumineszenz-

Quanteneffizienz werden anhand der Dotierung mit unterschiedlichen Seltenen Erden untersucht.

Im Kapitel 5 werden die vielversprechendsten Proben zur Glaskeramikherstellung analysiert sowie die Kristallisation durch *In-situ*-XRD und Differenzkalorimetrie sowohl isotherm als auch nicht-isotherm beobachtet. Die Kristallphasenanalyse, Kristallgrößenbestimmung und die Streueigenschaften ermöglichen eine Kontrolle über den Kristallisationsprozess.

Das letzte Kapitel fasst die Ergebnisse zusammen und zeigt die Steigerung der Lichtausbeute durch eine lumineszierende Glaskeramik.

2 | Grundlagen

Im Zuge der begrenzten Ressourcen und Verschmutzung der Meere und Böden durch Mikroplastik rückt Glas zudem als Alternative zu Kunststoffen wieder mehr in den Fokus der Gesellschaft [28]. Die Anwendungen reichen von bekanntem Fensterglas, Batterieteilen [29], Dosimetrie [30–32], optischen Datenspeichern [33] bis hin zu bioaktiven Gläsern für Knochenimplantate oder Tumorbehandlung [34–36]. Einen großen Anteil der Anwendungen machen optische Gläser aus, von denen lumineszierende Gläser als Lasermedium [37, 38], Szintillatoren [39–42] oder als Deckglas für Solarmodule [38, 43, 44] verwendet werden.

Speziell die optische Aktivierung von Boratglas mit lumineszierenden Seltenen Erden scheint ein vielversprechender Weg zur Entwicklung von Leuchtstoffen für die Anwendung in Lasern [31, 45, 46] und LEDs [47–50] zu sein. Die Anforderungen an einen Leuchtstoff aus Glas sind neben der Lichtausbeute auch die Effizienz der Lichtkonversion [8]. Diese Quanteneffizienz beschreibt das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen. Ohne nichtstrahlende Übergänge im Material beträgt die Quanteneffizienz 100%. Aufgrund des geringen Absorptionsvermögens der Seltenen Erden und somit einer geringen Absorption des Anregungslichts durch das Glas lässt sich eine hohe Lichtausbeute allerdings nicht verwirklichen. Da die optische Weglänge des Anregungslichtes im Glassystem ebenfalls gering ist, kann durch Streuung diese vergrößert werden. Glaskeramiken bieten mit ihren Nanokristallen im Glas das Material, um die Lichtausbeute zu erhöhen [8]. Die Lichtausbeute ist abhängig vom Lichtstrom Φ_v , der beschreibt, wie viel sichtbares Licht pro Zeiteinheit über den Raumwinkel für das menschliche Auge abgestrahlt wird. In diesem Kapitel werden die physikalischen und chemischen Grundlagen von lumineszierenden Boratglassystemen vorgestellt. Des Weiteren wird auf den Kristallisationsprozess vom Glas zur Glaskeramik eingegangen.

2.1 Glas

Glas ist ein Werkstoff aus der alltäglichen Umgebung, wodurch es so gewöhnlich geworden ist, dass seine Existenz kaum noch wahrgenommen wird.

Durch die Entwicklung von Technologien wie bspw. der Glasmacherpfeife oder Buntglas wird Glas zu einem vielseitigen Material. Es bedeutete einen großen Fortschritt, als Joseph von Fraunhofer und Pierre-Louis Guinand um das Jahr 1800 ein spezielles Rührverfahren entwickelten, mit dem erstmals große Mengen an homogenen Glasscheiben hergestellt werden konnten. Durch Fraunhofers Versuche die Glaszusammensetzung weiter zu variieren, konnten die sieben

Fraunhoferschen „Glasoxide“ identifiziert werden: Siliziumdioxid, Natriumoxid, Calciumoxid, Kaliumoxid, Aluminiumoxid, Bleioxid und Eisenoxid. Durch die Zusammenarbeit von Pfarrer Harcourt mit dem Physiker Stokes wurde 1834 der Grundstein für die Glaschemie gelegt und 20 weitere Elemente für die Glaskompositionen gefunden, unter anderem Lithium (Li), Barium (Ba), Bor (B), Phosphor (P) und Fluor (F) [51].

Die thermodynamische Definition von Glas als Festkörper ist die einer gefrorenen, unterkühlten Flüssigkeit [52]. Zwei fundamentale Charakteristiken von Glas sind:

- Es existiert im Fernfeld keine geordnete atomare Struktur und damit keine Translationssymmetrie [53, 54].
- Jedes Glas besitzt einen zeitabhängigen Glastransformationsbereich [55].

Grundsätzlich kann jedes kristalline Material in einen Glaszustand transformiert werden, sofern die kritische Kühlrate ausreicht, um den Kristallisationsanteil im Glas unter einem kritischen Grenzwert von 10^{-6} zu halten [17]. Mittlerweile sind viele anorganische Glassysteme bekannt, die nicht auf der Basis von Silizium bestehen. Neben den metallischen und organischen Gläsern gibt es noch die Gruppe der anorganischen, nichtmetallischen Gläser. Die größte Untergruppe bilden hierbei die oxidischen Gläser mit Phosphat-, Silikat- und Boratgläsern.

Glas kann auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden: von Neutronenbestrahlung kristallinen Materials bis hin zu Sol-Gel-Prozessen in Flüssigkeiten. Aber die meistgenutzte Methode ist immer noch das Schmelzen von Rohstoffen bei einer bestimmten Temperatur. Die Ausgangsmaterialien für die Glasschmelze werden in Kategorien unterteilt: Netzworkebildner (NB), Netzworkewandler (NW), Stabilisatoren, Flussmittel, Farb- und Läuterungszusätze [55].

Die hergestellten und verwendeten Proben bestehen aus einer Glasmatrix, die mit verschiedenen Seltenen Erdionen dotiert wird. Der wichtigste Bestandteil des Glases ist der NB, da dieser die primäre Quelle der Glasstruktur ist und als alleiniger Rohstoff genügt, um ein Glas herzustellen, wie z. B. Quarzglas oder glasiges Boroxid. Die bekanntesten NB sind Siliziumdioxid (SiO_2), Phosphoroxid (P_2O_5) und Boroxid (B_2O_3). In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung eines $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ -Glasnetzwerks dargestellt, in welchem die BO-Bindungen das ungeordnete Glasnetzwerk formen.

Der ionisierte Netzworkewandler Lithium ist in Abbildung 2.1 in den Hohlräumen angesiedelt. Nach der klassischen Glasnetzwerkhypothese, die von Zachariasen [53] und Warren [56] geprägt wurde, verändert der Netzworkewandler die Struktur und die Eigenschaften des Glassystems. Dieser ist jedoch im Gegensatz zum Netzworkebildner nicht in der Lage, alleine ein Glas zu bilden.

Die Stabilisatoren verbessern die chemischen Eigenschaften des Glases und unterstützen je nach Konzentration als Netzworkebildner oder -wandler. Die Stabilisatoren besitzen nicht die Eigenschaft, selbstständig ein Glas zu bilden, können aber abhängig von ihrer Koordinationszahl das Netzwerk durch weitere Bindungen verdichten oder es weiter destabilisieren [55].

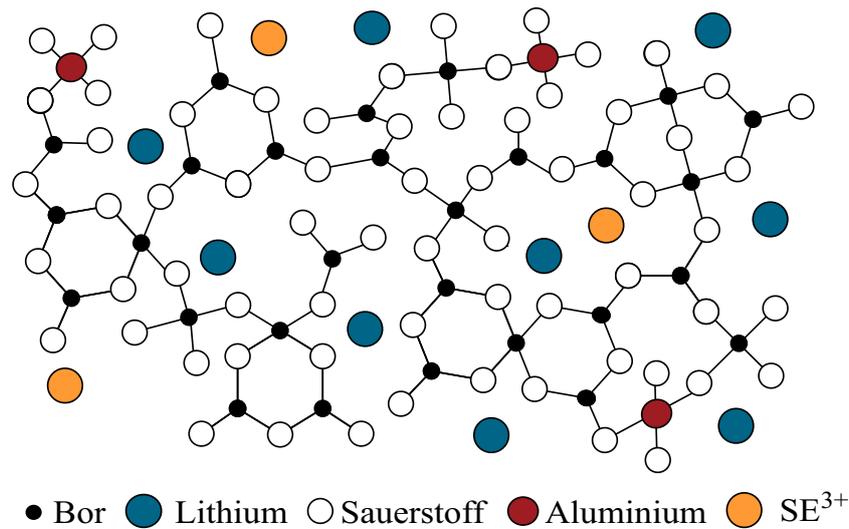


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der Nahfeldstruktur von Lithium-Boratglas, welches durch Aluminium modifiziert und durch Seltene Erden (SE³⁺) optisch aktiviert wird. Zur Übersicht sind die bindenden und nicht-bindenden Sauerstoffe nicht gekennzeichnet.

Fluss-, Farb- und Läuterungszusätze reduzieren die Prozesstemperatur, färben das Glas und reduzieren die Blasenbildung in der Schmelze. Verantwortlich für die Photolumineszenz im Leuchtstoffsystem Glas ist ein weiterer Zusatzstoff, der als optischer Aktivator bezeichnet wird. In Abbildung 2.1 ist beispielhaft eine optische Aktivierung durch die Dotierung mit dreiwertigen Metallionen aus der Gruppe der Seltenen Erden (SE) zu sehen. Da das Glasnetzwerk kein geordneter Kristall ist, unterscheiden sich die lumineszenten Eigenschaften der SE in Glassystemen erheblich von den Eigenschaften im Kristallfeld kristalliner Materialien [57, 58] und werden im Kapitel 4 am Beispiel von Tb³⁺, Eu³⁺ und Dy³⁺ untersucht.

2.1.1 Random Network Theory des Boratglases

Glas besitzt keine periodische atomare Fernfeldordnung, jedoch existiert eine Nahfeldordnung, die aus kleinen Struktureinheiten, die zufällig angeordnet sind, besteht. Für oxidische Gläser wird diese untergeordnete räumliche Netzwerkstruktur von Zachariasen [53] und Warren [56] beschrieben. Diese Annahme ist auch unter der Idee der „Random Network Theory“ bekannt.

Die Theorie basiert auf der Annahme, dass Glas entstehen kann, wenn das Material einen hohen Anteil an Kationen hat, die mit Sauerstoff zu Dreiecken und Tetraedern koordiniert sind. Dies bedeutet, dass genügend Kationen vorhanden sind, um eine Glasnetzwerkstruktur zu formen. Die Polyeder sind ausschließlich über ihre Ecken untereinander verbunden, sodass sich eine offene Struktur ergibt. Einige Sauerstoffatome sind nur mit zwei Kationen verbunden und

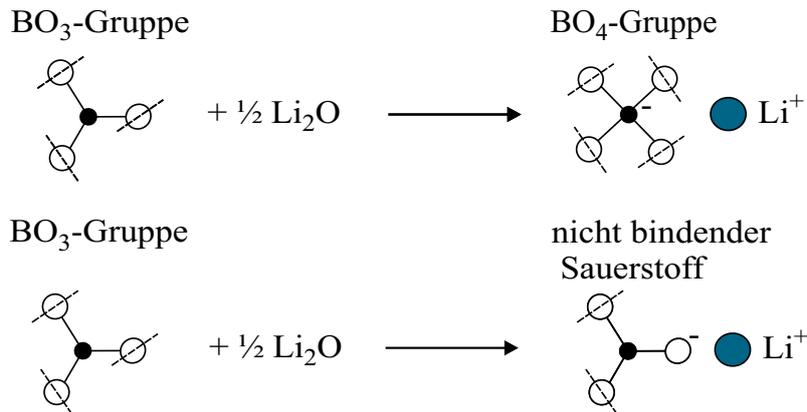


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der BO_3^- zu BO_4^- Umwandlung sowie die Entstehung nicht-bindender Sauerstoffe mit zunehmendem NW. Die Boratome sind schwarz und die Sauerstoffatome weiß, wobei \emptyset die gebundenen Sauerstoffe indiziert. Inspiriert von [61].

gehen keine zusätzlichen Bindungen mit anderen Kationen ein. Dies erlaubt eine genügende Anzahl an Bindungen, um eine kontinuierliche Glasnetzwerkstruktur zu formen. Für Boratgläser gelten für das Strukturmodell Besonderheiten, die andere Glassysteme, wie z. B. Silikatglas, in diesem Zusammenhang nicht aufweisen.

Ein simples Glasnetzwerk ist hierbei glasiges Boroxid. Der Netzwerkformer Bor liegt in reinen Boratgläsern in dreieckiger Form vor und taucht nicht als Tetrahedron auf. Alle planaren Dreiecke sind über BO über alle drei Ecken verbunden und bilden mit nur diesen beiden Komponenten ein komplettes verbundenes Glasnetzwerk (siehe Abbildung 2.2). Durch diese grundlegende Anordnung liegt das Netzwerk vorwiegend planar vor. Die Dreidimensionalität entsteht durch die schwachen Van-der-Waals-Kräfte [17, 59, 60].

Durch das Hinzufügen eines Netzwerkwandlers wie Lithiumoxid zum Boroxid verändert sich das Glasnetzwerk. Die Autoren Biscoe und Warren [62] beobachteten im Jahre 1938, dass Bor je nach NW-Konzentration auch vierwertig vorliegen kann. Der NW zwingt die dreieckigen BO-Einheiten zu einer Tetraederkonfiguration (siehe Abbildung 2.2). Allerdings hängt dies von der Konzentration des NW im Glasnetzwerk ab. Für geringe NW-Konzentrationen dient der Sauerstoff der (Erd-)Alkalioxide zum Ausgleich fehlender Sauerstoffatome in den Polyedern. Durch den NW (bis 33 mol%) entstehen zusätzliche Bindungen, die die chemische und physikalische Stabilität des Netzwerks erhöhen. Ein Maximum an vierwertigem Bor liegt bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 vor, sodass an diesem Punkt das Glassystem mechanisch am stabilsten und die Glasübergangstemperatur T_g am größten ist [59, 62–64]. Jedoch reicht eine Betrachtung des Boratglassystems als eine Kombination aus drei- und vierfacher Koordination von BO als Beschreibung der Netzwerkstruktur nicht aus. Mittels

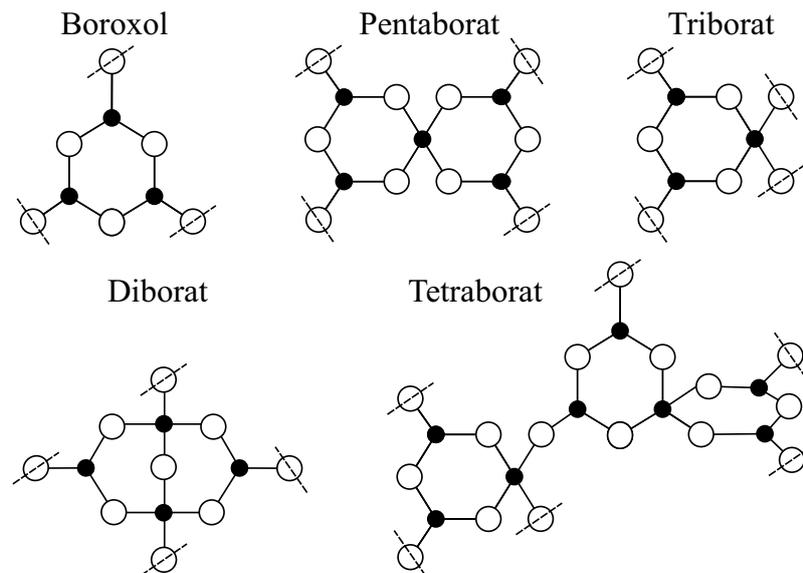


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der unterschiedlichen strukturellen Borateinheiten, die innerhalb des Glassystems bei unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnissen vorkommen können. Die Boratome sind schwarz und die Sauerstoffatome weiß, wobei \emptyset die gebundenen Sauerstoffe indiziert. Inspiriert von [65, 66].

Raman-Spektroskopie ergibt sich eine komplexe Nahfeldstruktur, welche z. B. für geringe Konzentrationen an NW ($\leq 33,3$ mol%) aus Boroxol, Pentaborat, Tetraborat, Triborat und Diborat besteht [65, 66]. Dies ist in Abbildung 2.3 skizziert.

Die relative Anzahl der Nahfeldstrukturgruppen in Abbildung 2.4 ist in Abhängigkeit der NW-Konzentrationen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass für unterschiedliche Gruppen das Verhalten nicht linear ist. Ein Beispiel ist der thermische Expansionskoeffizient, der gleich nach dem Verschwinden der Boroxolringe bei etwa 25 mol% Alkalioxidkonzentration (R_2O , für $R = Na, Li$) minimal wird [55]. Gleiches gilt auch, wenn dem Glasnetzwerk über die kritische Konzentration von etwa 33,3 mol% weiter NW hinzugefügt wird. Dabei wird der netzwerkstärkende Effekt umgekehrt und es bilden sich nicht-bindende Sauerstoffe, das heißt, überschüssige Sauerstoffatome sind nur an ein Boratom gebunden, wie in Abbildung 2.2 zu sehen [55, 59, 62]. Das Netzwerk wird mechanisch wieder fragiler. Offene Bindungen sind ebenfalls an der Oberfläche zu finden, da sie durch das Polieren entstehen und Angriffsfläche für Glaskorrosion bieten [67]. Dieser nichtlineare Zusammenhang der Gruppen mit den Eigenschaften des Glassystems ist auch als „Boratanomalie“ bekannt. Damit liegt die Hypothese nahe, dass die Boratanomalie auch Einfluss auf die Quanteneffizienz besitzt. Die Veränderung der QE wird somit durch die Variation des NW-zu-NB-Verhältnisses untersucht.

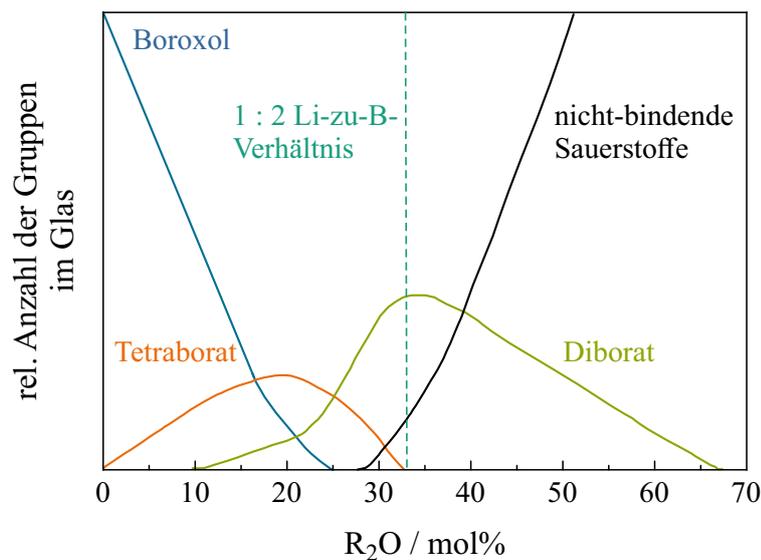


Abbildung 2.4: Effekt der Alkalioxidkonzentration R_2O auf die relative Konzentration der Nahfeldstruktureinheiten im Alkaliboratglas. Inspiriert von [55, 68].

Diese Netzwerkeigenschaft des Lithium-Boratglases und die hohe Transparenz macht das System für einige spezielle optische Anwendungen interessant [46, 50, 69, 70]. Das System bietet den Vorteil, dass verglichen mit hochschmelzenden Silikatgläsern (etwa 1600°C) die Gläser bei niedrigen Temperaturen (1000°C) hergestellt werden können [55, 70]. Durch den großen Bereich zwischen Glasübergangstemperatur und Kristallisation ist das System während des Herstellungsprozesses sehr stabil gegenüber Verunreinigungen und spontaner Kristallisation. Deswegen toleriert das Glassystem das Einbringen von Seltenen Erden als optische Aktivierung mit unterschiedlichen Konzentrationen [43, 44, 71]. Da es sich bei Boratglas um ein oxidisches Glassystem handelt, kann im Herstellungsprozess im Gegensatz z. B. zu Fluoridgläsern auf Schutzgasatmosphäre verzichtet werden. Lithium-Boratglas (LiB-Glas) ist eines der vielseitigsten Systeme in der Boratglasfamilie und besitzt eine hohe Löslichkeit für die Seltenen Erden [70, 72].

In dieser Arbeit werden neben dem Einfluss des NW-zu-NB-Verhältnisses auf physikalische und strukturelle Parameter auch die optischen Eigenschaften untersucht. Da die chemische Stabilität (Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser) von LiB-Glas mit $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ [73] relativ hoch ist, liegt der Fokus auf dem zweiten Glassystem, das mit dem Stabilisator Aluminiumoxid versehen ist. Aluminiumoxid reduziert hygroskopische Effekte und die Löslichkeit [70]. Der Ablauf der Glasherstellung kann in Abschnitt 3.5 nachgelesen werden. Aluminium liegt als Tetraeder AlO_4 im Glasnetzwerk vor [74].

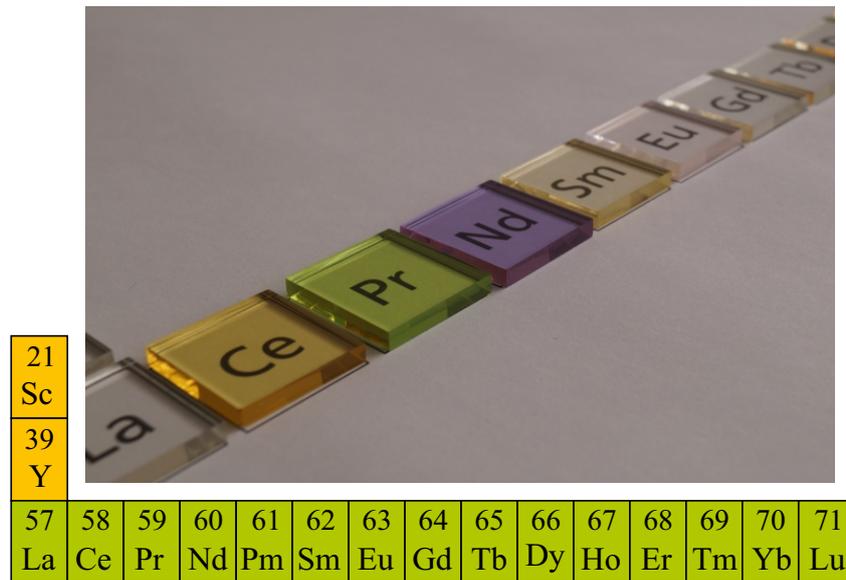


Abbildung 2.5: Mit Seltenen Erden dotierte Lithium-Aluminium-Boratgläser (LiAlB-Gläser) in der Aufstellung des Periodensystems mit Ausnahme von Promethium.

2.1.2 Metalle der Seltenen Erden

Für die optische Aktivierung wird das Glassystem mit Seltenen Erden (SE) dotiert (Abbildung 2.5). Der Begriff „Seltene Erden“ ist allerdings irreführend, da ihr Vorkommen nicht selten ist. Zum Beispiel kommen die SE Terbium (1,2 ppm), Europium (2,1 ppm) und Dysprosium (6,2 ppm) häufiger bzw. genauso häufig vor wie Wolfram (1,2 ppm) (jeweils bezogen auf den Massenanteil in der Erdkruste) [75].

Neben den Übergangsmetallen werden die SE wegen ihrer Lumineszenzeigenschaften in vielen Bereichen der Medizin, Beleuchtungstechnik, Displaytechnologie und Sicherheitstechnik eingesetzt. Die besondere Struktur ihrer Elektronenkonfiguration führt zu der spektroskopischen Eigenschaft, in Festkörpern ein diskretes Energiespektrum zu besitzen. Die optischen Übergänge finden innerhalb der nicht voll besetzten 4f-Schale statt und diese wird von den niederenergetischen 5s²- und 5p⁶-Schalenelektronen nach außen hin abgeschirmt. Im atomaren Zustand sind die meisten Überhänge verboten, da es sich um elektrische Dipolübergänge innerhalb der 4fⁿ-Schale handelt. Magnetische Dipolübergänge und elektrische Quadrupolübergänge sind hingegen erlaubt. Durch den Einbau in einen Festkörper hebt das elektrische Kristallfeld dieses Verbot durch das Überlappen der Wellenfunktionen auf und die Übergangswahrscheinlichkeit steigt auch für die ansonsten verbotenen Übergänge. Dadurch ändern sich die Absorptionslinien der SE, wenn diese

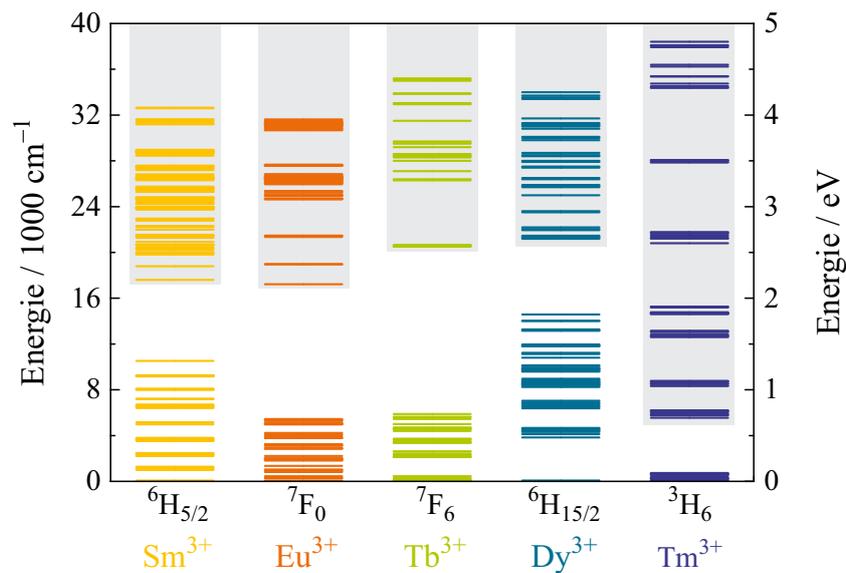


Abbildung 2.6: Energie-Niveau-Diagramm der trivalenten Seltenen Erden, die im Glassystem LiAlB als Lumineszenzkonverter eingesetzt werden können. Die angeregten Zustände sind grau hinterlegt. Datenpunkte entnommen aus [76–78].

entweder der elektronischen Umgebung im Kristallfeld oder der amorphen Umgebung im Festkörper ausgesetzt sind. [57]

In Abbildung 2.6 sind die Energie-Niveau-Diagramme der trivalenten SE zu sehen, bei denen die Photolumineszenz mit Anregungswellenlängen von 360 nm bis 452 nm im Lithium-Aluminium-Boratglas erzeugt werden konnte. Diese Dotierungen zeigen Quanteneffizienzen von 5 % bis 90 % [11, 43, 44, 79]. Der Fokus liegt auf dem Seltenen Erdion Tb^{3+} mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]^{14f^8}$ sowie Eu^{3+} $[\text{Xe}]^{14f^6}$ und Dy^{3+} $[\text{Xe}]^{14f^9}$.

2.1.3 Photolumineszenz und Verlustmechanismus

Die Lumineszenz unterteilt sich allgemein in die folgenden Prozesse: Energieabsorption/Anregung, Energietransfer und Emission von Photonen. Bei der Photolumineszenz von SE wird das Anregungsphoton mit Frequenz f vom Ion I absorbiert und ein Elektron vom Grundzustand E_0 in einen angeregten Zustand mit Energiedifferenz $E_{\text{ex}} = hf$ versetzt, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Die Relaxation aus dem angeregten Zustand kann nun strahlend durch Photonen mit der Energie hf erfolgen, wobei die Emissionsenergie der Anregungsenergie entspricht. Weitere Möglichkeiten der Relaxation sind entweder strahlungslos oder eine Kombination aus beiden Prozessen. Vom angeregten Zustand wird durch Phononen, quantisierte Gitterschwingungen, auf ein für einen optischen Übergang erlaubtes Niveau relaxiert und dann strahlend ein

¹[Xe] ist die Elektronenkonfiguration des Elementes Xenon im Grundzustand: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

Tabelle 2.1: Glassystemabhängige maximale Phononenenergie $\hbar\omega_{\max}$ [80] und die Anzahl der benötigten Phononen vom Glassystem, um im mit SE dotierten Glassystem zu einem Verlusteffekt durch Multiphononenrelaxation (MPR) zu führen. Berechnet für die Energielücke zwischen dem ersten angeregten Energieniveau und dem energetisch höchsten Grundzustand.

Glassystem	$\hbar\omega_{\max}$ / cm^{-1}	Anzahl der Phononen für MPR		
		Tb ³⁺	Eu ³⁺	Dy ³⁺
Borat	1400	10	9	5
Silikat	1100	13	11	7
Phosphat	1200	12	10	6

Photon emittiert. Diese Differenz zwischen Anregungsenergie E_{ex} und emittierter Energie E_{em} ist der Stokes-Shift $\Delta E_{\text{photon}} = E_{\text{ex}} - E_{\text{em}}$. Die Energie des Phonons kann entweder an das Matrixmaterial abgegeben oder auf ein zweites Ion II übertragen werden.

Des Weiteren kann das Ion den niederenergetischen Zustand auch vollständig durch ein oder mehrere Phononen mit passender Energie erreichen; der Übergang erfolgt komplett strahlungslos. Dieser strahlungslose Verlustmechanismus nennt sich Multiphononenrelaxation (MPR); die MPR verringert die Quanteneffizienz [81]. Dabei spielt die maximale Phononenfrequenz $\hbar\omega_{\max}$ der Glasmatrix eine entscheidende Rolle und bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit für MPR im Verhältnis zur Lebensdauer der Photolumineszenz [43]. Die Energielücken der Seltenen Erden liegen bei einigen 1000 cm^{-1} und die Energielücke bestimmt sich durch den Abstand des höchsten Niveaus des Grundzustands zum tiefsten Niveau des angeregten Zustands des Ions. Je größer die Energielücke, desto mehr Phononen mit $\hbar\omega_{\max}$ werden benötigt, um diese zu überwinden, wodurch strahlende Übergänge effizienter werden. Die MPR-Rate wird durch das Gesetz der Energielücken (engl. *energy gap law*) [82]

$$W_{\text{MPR}} = C \cdot \exp(-\alpha\Delta E) \quad (2.1)$$

beschrieben. Hier ist ΔE die Energiedifferenz zwischen den untersuchten Energieniveaus, α und C sind Konstanten, die nur vom Matrixmaterial und nicht von den SE abhängen [83]. Der exponentielle Verlauf gilt näherungsweise für geringe SE Konzentration, da dann die Ion-Ion-Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Für Boratglas sind die Materialkonstanten $\alpha = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und $C = 2,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [82]. In Tabelle 2.1 sind unterschiedliche Glasmatrixmaterialien sowie die Mindestanzahl der benötigten Phononen für MPR zusammengefasst. Die maximale Phononenfrequenz ist im Boratglas näherungsweise unabhängig von der Komposition, da diese durch die Vibration der Bor-Sauerstoffbindung erzeugt wird. Für Dysprosium wird im Boratglas eine niedrigere Quanteneffizienz erwartet als für Europium- und Terbium-dotiertes Boratglas, da weniger Phononen zur Überwindung der Energielücke benötigt werden.

Weitere dissipative Prozesse sind unter anderem Kreuzrelaxation und kooperative *Up-Conversion*, die beide eine Ion-Ion-Wechselwirkung benötigen

und durch die geringen Ionenkonzentrationen gegenüber der MPR gering sind [58]. Der Intensitätsverlust nimmt mit steigender Konzentration der Ionen im Netzwerk zu (Konzentrationsquenching). Außerdem können die SE die BO_4^- Gruppen aufbrechen und so zu Koordinationsdefekten im Netzwerk führen, den sogenannten *dangling Bonds* [84], welche ebenfalls zu Verlusteffekten führen können.

2.2 Glaskeramiken

Als Leuchtstoff ist lumineszierendes Boratglas eine Alternative für die Anwendung in optischen Bauelementen, Lasern und Szintillatoren. Für die Anwendung als Lichtkonverter für W-LEDs hat es allerdings einen deutlichen Nachteil: Die optische Weglänge im Glas ist zu gering.

Anhand Abbildung 2.7(a) ist zu erkennen, dass unter blauem Anregungslicht ein Großteil des Lichtes transmittiert wird. Für das Grundglas wird der Rest des Anregungslichtes reflektiert (links). Bei dem lumineszierenden Glas hingegen wird derselbe Anteil des Anregungslichtes reflektiert und durch die Absorption der SE verringert sich die Transmission (rechts). Durch die optische Aktivierung durch die Dotierung mit SE wird ein Teil des Lichtes absorbiert und mit einer gewissen Rate in niederenergetische Strahlung umgewandelt. Um den Lichtweg zu verlängern, sodass die Absorption von Anregungslicht und folglich die konvertierte Photonenausbeute steigt, kann entweder die Dicke des Glases oder die Konzentration der SE im Glas erhöht werden. Allerdings ist dies zum einen für LEDs geometrisch nicht umsetzbar und zum anderen neigen die Seltenen Erden ab gewissen Dotierkonzentrationen zur Clusterbildung und damit zu unerwünschten Nebeneffekten wie z. B. Fluoreszenzlöschung. Die SE absorbieren durch ihre Nähe das emittierte Licht ihres Nachbarn, wodurch das System ineffizienter wird. Ein Beispiel dafür ist 1,0 mol% Dotierung von Dy^{3+} in LiAlB-Glas [71].

Im Kapitel 5 wird eine alternative Methode verwendet, um die oben genannten Nachteile zu umgehen. Um die optische Weglänge und damit auch die Lichtausbeute zu erhöhen, wird eine Glaskeramik an Stelle von Glas verwendet. Eine Glaskeramik ist ein polykristalliner Festkörper, in dessen Glasstruktur Nano- bis Mikrometer große Kristalle eingebettet sind. Die Struktur ähnelt einer Keramik, allerdings erfolgt die Herstellung durch Temperaturbehandlung des Grundglases. Die kontrollierte Steuerung der Kristallisation von Gläsern zu Glaskeramiken wurde erst durch Stookey (1959) [85] entdeckt. Er entwickelte aus dem Grundglas neue Glaskeramiken mit speziellen Eigenschaften. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Glaskeramik als ungewollte Nebenerscheinung und als Glasfehler betrachtet. Da die Glaskeramik die Eigenschaften von Glas und Kristallen in sich vereint, ist es möglich, die Kristalle als Streuzentren zu nutzen [8]. Die optische Weglänge kann erhöht und somit mehr Anregungsphotonen von den Lumineszenzzentren absorbiert werden (siehe Abbildung 2.7 (b)).

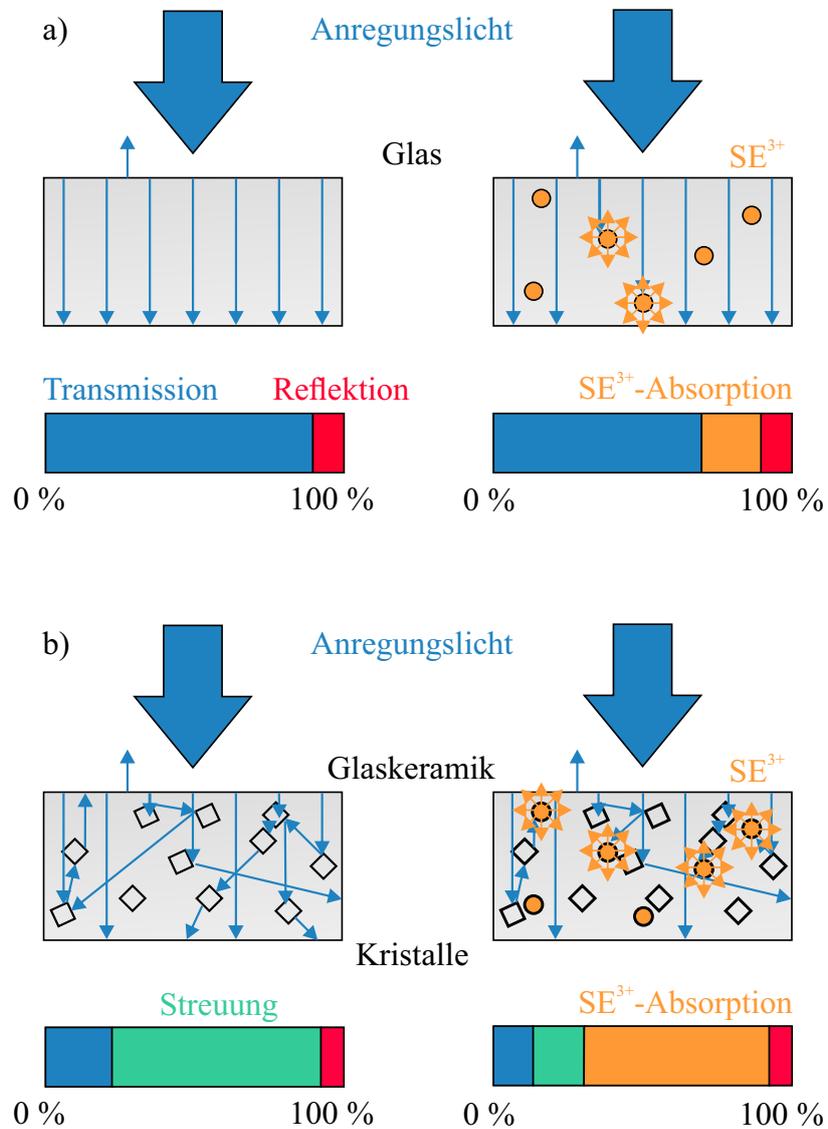


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Lichtweges sowohl im Basisglas als auch im durch SE³⁺-Ionen optisch aktivierten Glas (a) und das glaskeramische Pendant (b).

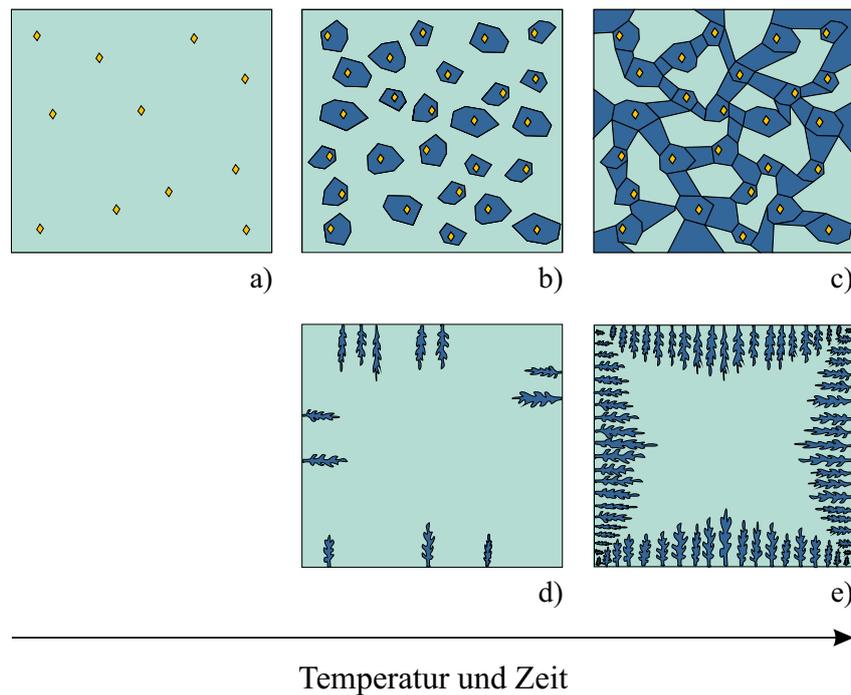


Abbildung 2.8: Schema der Volumenkristallisation: (a) interne Keimbildung, (b) heterogene Kristallbildung und (c) Wachstum bis zur Vernetzung. Schema der Kristallisation des Glases ohne interne Keimbildung (Oberflächenkristallisation): (d) Beginn der Kristallisation und (e) der Wachstumsprozess. Inspiriert von [18, 86].

2.3 Gesteuerte Keimbildung und Kristallisation

Um eine Glaskeramik herzustellen, steht die Steuerung der Kristallisation im Vordergrund. Durch die thermische Behandlung des Glases innerhalb eines definierten Zeitintervalls kommt es zur Bildung von Kristallisationskeimen und Kristallen. Besonders wichtig für lumineszierende Materialien sind einstellbare Eigenschaften wie die Kristallgrößen sowie die Art und Form des Kristalls [24].

In Abbildung 2.8 ist die gesteuerte Kristallisation von Gläsern, die Stooky entdeckte, zu erkennen [85]. Durch die Temperaturbehandlung des Glases bilden sich Kristallisationskeime (a), die durch das Einwirken der Parameter Zeit und Temperatur im Volumen wachsen (b) und die weitere Vernetzung der Kristalle (c) bilden. Hierbei handelt es sich um die Volumenkristallisation, welche die Grundlage für die gebräuchlichsten Glaskeramiken darstellt. Die Herstellung kann in einem ein- oder mehrstufigen Prozess erfolgen. Während eines mehrstufigen Prozesses werden bei geringen Temperaturen Keime gebildet und dann bei höheren Temperaturen auf die gewünschte Größe gezüchtet [17–19]. In Abbildung 2.8 (c) und Abbildung 2.8 (d) ist der Verlauf des Kristallwachstums in einer Glaskeramik für die Oberflächenkristallisation dargestellt, da manche Glassysteme dieses Kristallwachstum bevorzugen.

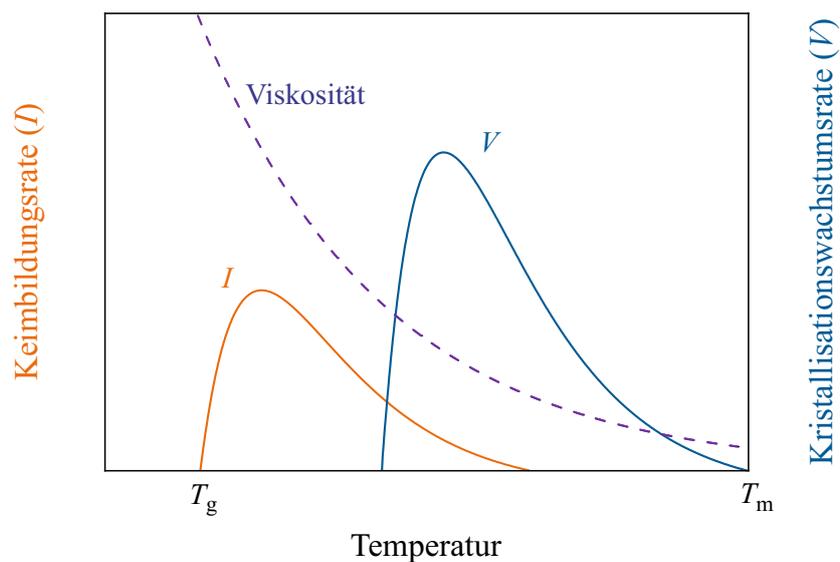


Abbildung 2.9: Keimbildungsrate (I) und Kristallwachstumsrate (V) in Abhängigkeit des Temperaturverlaufs von der Glasübergangstemperatur T_g bis zur Schmelztemperatur T_m . Inspiriert von [18, 86].

Hierbei erfolgt die Keimbildung durch tribochemische Aktivierung [86, 87]. Diese entsteht durch das Polieren des Glases, welches feine Kerben auf der Glasoberfläche zurücklässt. Bei Glaspulver können Partikel wie Al_2O_3 die Nukleation für die Oberflächenkristallisation initiieren [88].

In der grundlegenden Arbeit von Tammann [89] über die Kristallisation von unterkühlter Schmelze ergab sich die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsprozesses, aufgeteilt in die Keimbildungsrate (I) und die Kristallwachstumsrate (V). Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.9 skizziert. Bei einer typischen Glas-schmelze liegen die beiden Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen. Dies kann dazu führen, dass die möglicherweise entstehenden Nuklei keine optimalen Wachstumsbedingungen vorfinden. Je geringer also die Temperaturdifferenz der beiden Maxima von I und V ist, desto leichter kristallisiert das Glas. Fallen beide Maxima zusammen, erstarrt die Schmelze in der Regel nicht zu Glas, sondern als kristalliner Festkörper [51, 90].

Isotherme Kristallisationskinetik

Die theoretische Betrachtung der gesamten Kristallisationskinetik, welche für die gezielte Steuerung des Kristallisationsprozesses und die Reproduzierbarkeit benötigt wird, wurde in den späten 1930ern von den Forschungsgruppen um Kolmogorow, Johnson und Mehl [91, 92] sowie Avrami [93–95] veröffentlicht und ist bekannt als Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Theorie (JMAK-Theorie). Die Voraussetzungen dieser Theorie sind eine zufällige Verteilung von sphärischen Keimen im Volumen und isotherme Prozesse. Der transformierte Materialanteil

(z. B. der kristallisierte Anteil) in Abhängigkeit von der Zeit t ergibt sich über [96]:

$$x(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(t') \left(\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right)^3 dt' \right] \quad (2.2)$$

Hier bezeichnet $g = 4\pi/3$ den sphärischen Formfaktor des Keims, I ist die Nukleationsrate und V die Wachstumsgeschwindigkeit. Für eine konstante Nukleationsrate I und eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit V lässt sich die Gleichung vereinfachen und die allgemeine Gleichung lautet [93–95]:

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.3a)$$

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln t + c. \quad (2.3b)$$

wobei n der Avrami-Exponent ist, eine dimensionslose Konstante, die von den Nukleations- und Wachstumsmechanismen abhängt. Die Reaktionsratenkonstante k ist eine Funktion der Nukleations- und Kristallisationsrate. Bei der Umformung von (2.3a) zu (2.3b) wird zusätzlich die Konstante $c = \ln(k)$ eingeführt. Die Reaktionsratenkonstante ist verknüpft mit der Temperatur durch die Arrhenius-Gleichung [97]

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right), \quad (2.4)$$

wobei k_0 eine Konstante, R die universelle Gaskonstante, E_a die Aktivierungsenergie des gesamten Kristallisationsprozesses und T die isotherme absolute Temperatur ist. Gleichung (2.3a) funktioniert gut für einfache Systeme mit nur einer Kristallisationsphase und kann in allgemeinen Systemen als Annäherung verwendet werden, da der Nukleations- und Kristallisationsprozess zumeist komplexer ist. Die gesamte Aktivierungsenergie (E_a) des Systems ist dann:

$$E_a = \frac{(E_N + mE_G)}{n}. \quad (2.5)$$

Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie für die Nukleation E_N und der Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum E_G für die gesamte Aktivierungsenergie und den Morphologieindex $m = n - 1$.

Dynamische Kristallisationskinetik

Die dynamische Kristallisationskinetik kann durch das Aufheizen des Glases unter einer konstanten Heizrate $\Phi = dT/dt$ untersucht werden. Kissinger [98, 99] leitet daraus eine aus der Variation der Peaktemperatur der Kristallisation T_p bestehende erste Methode zur Errechnung der Aktivierungsenergie E_a ab:

$$\ln \left(\frac{\Phi}{T_p^2} \right) = - \left(\frac{E_a}{RT_p} \right) + \text{const.} \quad (2.6)$$

Hierbei ist E_a die gesamte Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. Da diese Berechnung jedoch für chemische Reaktionen (Polymerbildung) entwickelt wurde, ist diese Methode für Glas, welches einen Keimbildungsprozess und ein Kristallisationswachstum durchläuft, ungeeignet. Diverse Modifikationen wurden durchgeführt, um eine zuverlässige Methode zu entwickeln, die für die dynamische Messung die Aktivierungsenergie für Glas erschließt [96]. Die Autoren Matusita und Sakka [100] zeigen eine Vorgehensweise, die die Kristallisationsmechanismen mit einbezieht:

$$\ln \left(\frac{\Phi^n}{T_p^2} \right) = - \left(1,052 \cdot m \frac{E_a}{RT_p} \right) + \text{const.} \quad (2.7)$$

Hierbei ist n der Avrami-Exponent und m der Morphologieindex. Die Gleichung geht näherungsweise in die Kissinger-Gleichung (2.6) für $n = m = 1$ über und wird deshalb in der Literatur als „modifizierte Kissinger-Gleichung“ bezeichnet. Aus der Art des Kristallisationsmechanismus können die Werte n und m hergeleitet werden. Die Parameter n und m sind in Tabelle 2.2 aufgelistet [96, 101].

Tabelle 2.2: Numerische Werte für Avrami-Exponent n und Morphologieindex m für unterschiedliches Kristallwachstum und Kristallkeime für die Bestimmung der Aktivierungsenergie [96, 101].

Kristallwachstum	Avrami-Exponent n	Morphologieindex m
konstante Anzahl von Keimen, die unabhängig von Φ ist		
3D	3	3
2D	2	2
1D	1	1
konstante Anzahl von Keimen, die unabhängig von Φ ist und mit $V \propto t^{-0,5}$		
3D	1,5	1,5
2D	1	1
1D	0,5	0,5
Kristallisation mit zunehmender Anzahl von Keimen, die $\propto \Phi^{-0,5}$ ist		
3D	4	3
2D	3	2
1D	2	1
Kristallisation mit zunehmender Anzahl von Keimen, die $\propto \Phi^{-0,5}$ ist und mit $V \propto t^{-0,5}$		
3D	2,5	1,5
2D	2	1
1D	1,5	0,5
Oberflächen	1	1

3 | Methoden

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der experimentellen Methoden, der verwendeten Messgeräte und der Probenpräparation für die Glasherstellung.

3.1 Dichtebestimmung

Basierend auf dem Archimedischen Prinzip wird die Dichtebestimmung mit einem kommerziellen Dichtebestimmungsset durchgeführt. Dafür wird eine Feinwaage vom Typ Mettler-Toledo XS105DU mit destilliertem Wasser verwendet. Der Dichtewert besteht aus dem Mittelwert von zehn Messwerten. Der experimentelle Fehler liegt bei $\Delta\rho = \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Für die Messungen wird jeweils die Flüssigkeitstemperatur ermittelt und korrigiert.

3.2 Röntgendiffraktometrie

Die Charakterisierung von Kristallstrukturen wird über Röntgendiffraktometrie, (engl. *X-ray diffraction* XRD) durchgeführt. Diese Methode ermöglicht die Phasenbestimmung und die Bestimmung der Kristallgrößen im Bereich zwischen 30 nm und 120 nm. Die strukturellen Informationen werden über die Bragg-Gleichung beschrieben, wenn der Röntgenstrahl von den Gitterebenen der Probe reflektiert wird. Die Gitterebenen sind kristallografische Ebenen, die mit den Millerschen Indizes (hkl) identifiziert werden. Parallele Ebenen im Kristall mit den Millerschen Indizes hkl besitzen den Netzebenenabstand d_{hkl} und werden von einem Röntgenstrahl der Wellenlänge λ unter dem Braggwinkel θ reflektiert. Bei konstruktiver Interferenz gilt für die Interferenzmaxima folgender Zusammenhang [102]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta, \quad (3.1)$$

mit der Beugungsordnung n . Für die Untersuchung von Multiphasenproben ist die optische Weglänge L des Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Massenabsorptionskoeffizienten μ [103]

$$I_L = I_0 \exp(-\mu\rho L) \quad (3.2)$$

relevant. Hierbei ist I die Intensität des Röntgenstrahls und wird für 99 % absorbiertes Intensität betrachtet. Die Eindringtiefe τ ist mit dem Einfallswinkel θ verknüpft durch

$$\tau = \frac{L}{2} \cdot \sin \theta. \quad (3.3)$$

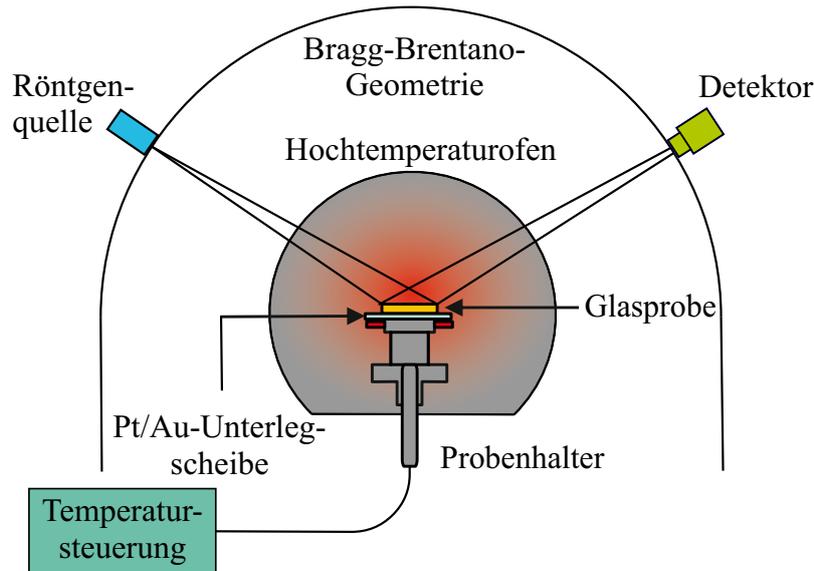


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Röntgendiffraktometers mit Hochtemperaturofen. Die Glasprobe liegt auf einem Pt/Au-Plättchen.

Unter der Annahme eines unendlich großen, perfekten Kristalls gibt die Bragg-Gleichung die Position der Reflexe als δ -Funktion wieder. Durch Verspannungen, einer endlichen Kristallgröße sowie Störstellen in einem nicht perfekten Kristall wird die δ -Funktion verbreitert [104]. Mathematisch wird die δ -Funktion mit einer Verbreiterungsfunktion gefaltet, welche von den mikroskopischen Details abhängt. Die Scherrer-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen mittlerer Kristallitgröße und der Breite eines Braggreflexes [105]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{(\text{FWHM} - \Delta_{\text{Instrument}}) \cdot \cos \theta} \quad (3.4)$$

Hierbei ist K der Scherrer-Formfaktor und liegt für sphärische Partikel bei $K = 0,89$ und für kubische bei $K = 0,94$. FWHM (engl. *Full Width at Half Maximum*) ist die Halbwertsbreite des Reflexes an der Position 2θ . Der Parameter $\Delta_{\text{Instrument}}$ ist ein Korrekturwert. Dieser entsteht durch eine instrumentelle Verbreiterung des δ -Peaks und hängt ab von der Auflösung und der Linienbreite des verwendeten Messinstruments, die als Lorenzfunktion beschrieben ist.

Die Röntgendiffraktometriemessungen sind mit einem Empyrean 2 Diffraktometer der Firma PANalytical in der Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt worden. Die Röntgenquelle verwendet eine Kupferanode, die mit 40 kV und 40 mA für alle Messungen betrieben wird. *In-situ*-Messungen des Kristallitwachstums bzw. der Verbreiterung der Reflexe können in der XRD mithilfe einer Hochtemperaturkammer durchgeführt werden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau. Mit diesem Aufbau kann dynamisch oder isotherm zeitaufgelöst Material während chemischer oder physikalischer Prozesse beobachtet werden. Für die Herstellung und Untersuchung der Glaskeramiken (siehe Abschnitt 5.2 und

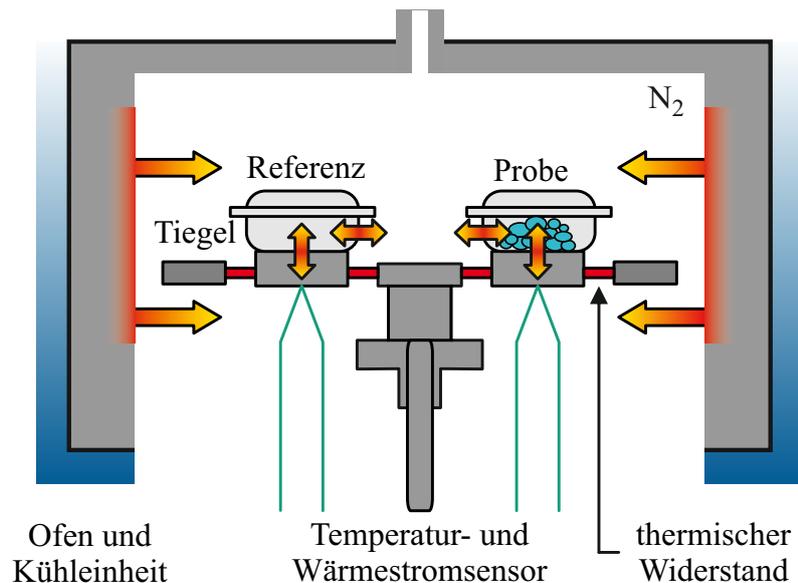


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung der dynamischen Differenzkalorimetrie. Zu sehen ist der Hochtemperaturofen, der den Referenztiegel und den Tiegel mit der Probe unter Stickstoffatmosphäre erwärmt.

5.3.2) wird ein Hochtemperaturofen von Anton Paar (HTK 1200N) verwendet. Die Gläser werden hierzu auf den Probenträger mit Pt/Au 95/5 Unterlegscheibe gelegt. Die Unterlegscheibe verhindert die chemische Reaktion zwischen Probenträger und Boroxidglas.

Für die isothermen Messungen wird der Hochtemperaturofen von 30°C mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min bis oberhalb der Glastemperatur erwärmt. Von diesem Punkt aus wird die Temperatur für eine vorher definierte Zeit gehalten, die sogenannte Temperzeit t_{temper} . Die Temperaturlage liegt je nach Glassystem zwischen 500°C und 510°C und ist so niedrig wie möglich nach dem Ende des Glastransformationsbereichs gewählt.

Die dynamische Messung erfolgt von 30°C bis 400°C mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min , danach wird mit Heizraten von 1 K/min bis 10 K/min geheizt. Der 2θ -Winkelbereich wird von 20° bis 23° eingeschränkt, um die Messdauer gering zu halten. Außerdem sind Diffraktogramme ohne Hochtemperaturofen an den Glasproben gemessen worden mit einer Winkelbereichseinstellung von 15° bis 90° .

3.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die charakteristischen Glastemperaturen werden mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. *Differential scanning calorimetry* DSC) bestimmt. Das verwendete Hochtemperatur-Kalorimeter (Netzsch DSC 404 F1 Pegasus) besteht aus einem Probenhalter mit integriertem Thermoelement für Proben- und Referenztiegel sowie einem Hochtemperaturofen (Abbildung 3.2). Auf diese Weise ist es möglich, die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}$

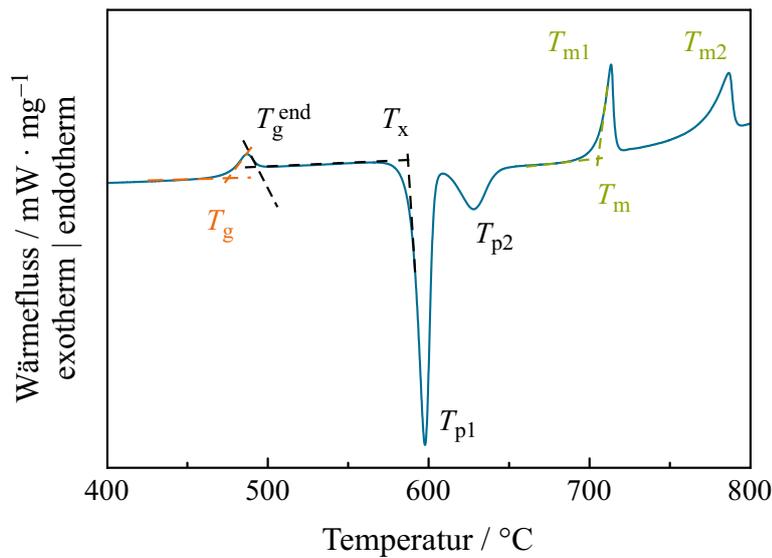


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung der DSC-Kurve. Eingezeichnet sind die charakteristischen Temperaturen T_g , T_g^{end} , T_x , T_p sowie T_m und die verwendeten Tangenten zur Auswertung.

zwischen Probe- und Referenzseite sowie die absolute Temperatur zu messen. Solange die Proben und die Referenzseite der konstanten Heizrate Φ des Temperaturprogramms gleichermaßen folgen, ist der Wärmestrom ($\dot{Q}_{\text{Probe}} = \dot{Q}_{\text{Referenz}}$) zwischen Probe- und Referenz konstant und somit auch die Temperaturdifferenz. Kommt es zu einer Phasenänderung wie beim Kristallisieren oder Schmelzen der Probe, so bleibt die Temperatur der Probe konstant, während sich die Referenz weiter erwärmt. Die integrierte Temperaturdifferenz entspricht der Enthalpie, die nötig für die Phasenänderung ist [106].

Die Probenpräparation erfolgt hierbei zuerst mit einer Schlagmühle (Retsch MM 200), wobei die Probe 5 min bei 20 Hz zu Pulver zerkleinert wird. Anschließend wird das Pulver zu 15 mg (Waage Mettler-Toledo XS105DU) in einem Platin-Rhodium-Tiegel (Pt/Rh 80/20) eingewogen. Als Referenztiegel wird ein leerer Tiegel desselben Materials verwendet. Die Proben werden für alle Messungen von 30 °C bis 1000 °C unter konstantem Stickstofffluss von 20 ml/min gemessen. Im Allgemeinen wird für DSC-Messungen eine Heizrate von 5 K/min gewählt. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden Messreihen mit unterschiedlichen Heizraten von 2,5 K/min bis 25 K/min durchgeführt.

Die Auswertung der charakteristischen Temperaturen, wie die Glasübergangstemperaturen T_g , der Beginn der Kristallisation T_x und der Beginn des Aufschmelzens T_m werden mit der Onset-Methode über die Tangenten bestimmt (siehe Abbildung 3.3). Die Glasübergangsendtemperatur T_g^{end} wird am Ende des Glasübergangs über den Schnittpunkt der Tangenten ermittelt. Der Messfehler, der durch die Tangentenmethode entsteht, liegt bei $\Delta T_g = \Delta T_g^{\text{end}} = \pm 3 \text{ °C}$. Aufgrund der höheren Ungenauigkeit der DSC-Temperaturkalibrierung bei hohen Temperaturen und der zum Teil verschwindenden Basislinie beträgt

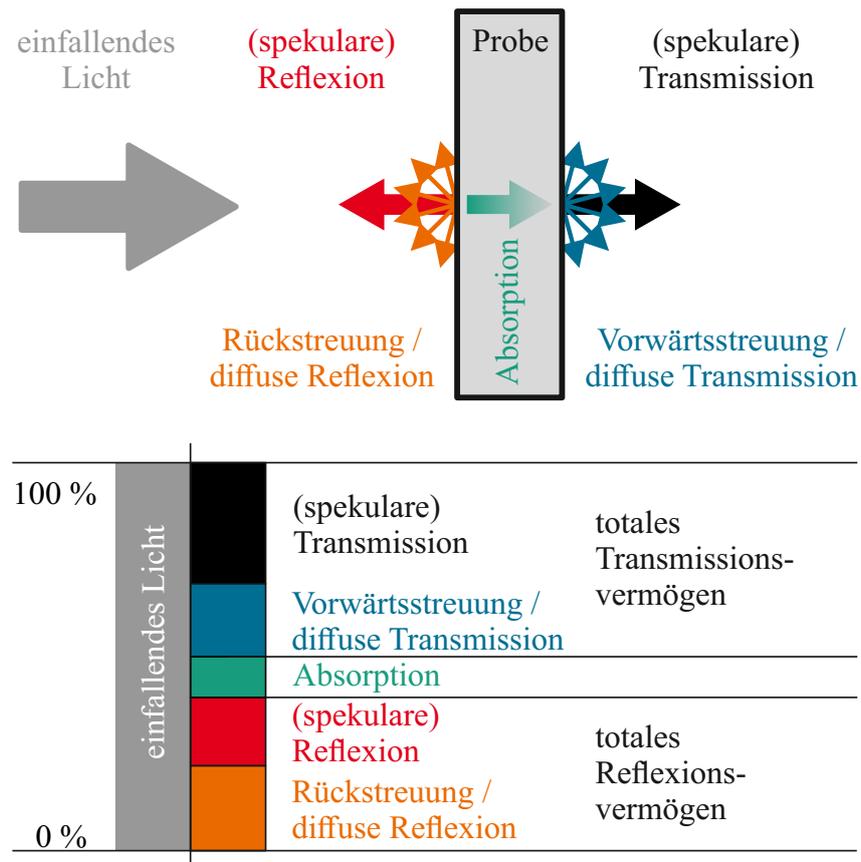


Abbildung 3.4: Schematische Skizze der Terminologie für UV-Vis-NIR Spektroskopie der Licht-Proben-Wechselwirkung.

der Fehler für den Schmelzprozess $\Delta T_m = \pm 20^\circ\text{C}$. Für die Peak-Temperatur der Kristallisation T_p beläuft sich der Fehler auf $\Delta T_p = \pm 2^\circ\text{C}$ und für die Onsetkristallisationstemperatur auf $\Delta T_x = \pm 3^\circ\text{C}$.

3.4 Optische Spektroskopie und Quanteneffizienz

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen optischen Spektroskopiemethoden und der Quanteneffizienzmessplatz beschrieben. Das Transmissionsvermögen wird für die Glasproben mit dem Quanteneffizienzmessplatz bestimmt, während das Transmissionsvermögen der Glaskeramiken mit dem UV-Vis-NIR Spektrometer bestimmt wird. Das totale Transmissionsvermögen einer Probe spaltet sich auf in die Summe von spekularer (direkter) Transmission und diffuser Transmission, welches der Vorwärtsstreuung entspricht. Gleiches gilt auch für die Reflexion, wie in der Abbildung 3.4 skizziert ist.

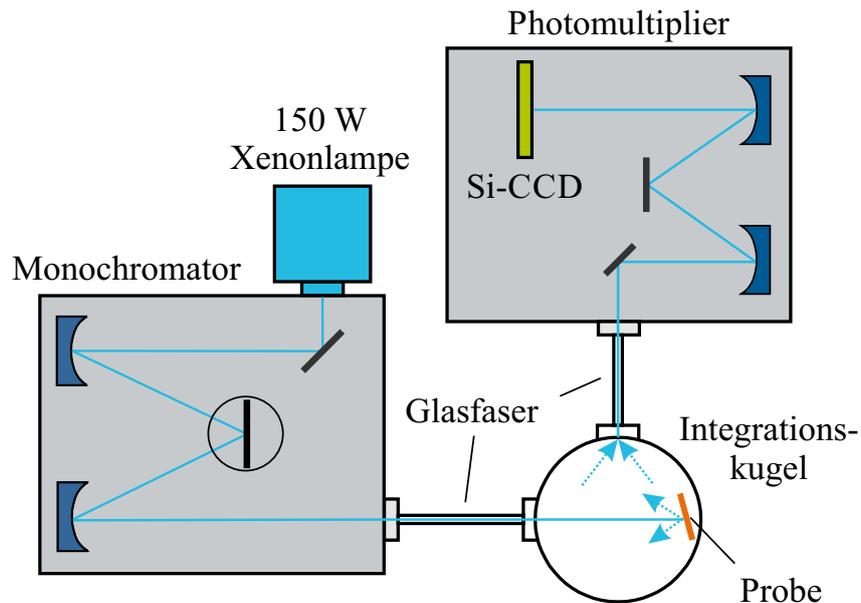


Abbildung 3.5: Schematische Skizze des Aufbaus zur Messung der absoluten Photolumineszenz-Quanteneffizienz. Neben der absoluten Quanteneffizienz ist auch die Bestimmung des Transmissionsvermögens möglich.

3.4.1 Totales und diffuses Transmissionsvermögen

Die Messungen des direkten und des diffusen Transmissionsvermögens werden mit der UV-Vis-NIR-Spektroskopie (Agilent Technologies Cary 5000) durchgeführt. Durch Verwendung einer Integrationskugel wird durch Positionieren der Probe am Kugeleingang das totale Transmissionsvermögen (direkter und diffuser Anteil) gemessen. Der direkte transmittierte bzw. reflektierte Strahl kann durch Öffnen der Kugel austreten, sodass die alleinige Bestimmung des diffusen Anteils möglich ist.

3.4.2 Quanteneffizienz

Die optischen Messungen wie Photolumineszenz (PL), Transmissionsvermögen und Quanteneffizienz (QE) werden in einem System von der Firma Hamamatsu (C9920-02G) durchgeführt. Hierbei wird eine Xenonlampe (150 W) als Anregungsquelle verwendet. Das Anregungslicht wird mit einem Monochromator spektral selektiert und durch eine Glasfaser in eine 3,3 inch Integrationskugel auf die Probe geleitet (siehe Abbildung 3.5). Als Detektorsystem fungiert ein Photonenvielkanalanalysator. Die Messung der Quanteneffizienz weist einen Fehler von $\Delta QE = \pm 2\%$ auf. Die Quanteneffizienz ermittelt sich über das Verhältnis von emittierten Photonen zu absorbierten Photonen. Für die Emissionsanalyse wird der Spektralbereich zwischen 300 nm und 800 nm verwendet.

Die in Abschnitt 4.4 verwendeten Gläser werden in einem Bereich von 300 nm bis 520 nm für Tb^{3+} -dotierte Gläser, in einem Bereich von 300 nm bis 550 nm für Eu^{3+} -dotierte Gläser und in einem Bereich von 300 nm bis 500 nm für Dy^{3+} -dotierte Gläser angeregt.

3.4.3 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von Licht mit Materie ausgenutzt, um Einblick in Struktur und Eigenschaften eines Materials zu erlangen. Werden bei einem unelastischen Streuprozess Phononen erzeugt oder Energie an ein Phonon abgegeben, verschiebt sich die Wellenlänge der gestreuten Photonen zu größeren Wellenlängen (Stokes-Prozess). Wird sie reduziert, handelt es sich um den Anti-Stokes-Prozess. Die dadurch entstehenden Frequenzänderungen können mit hochauflösenden Spektrometern nachgewiesen werden. Die Streuung an den optischen Phononen wird auch Raman-Streuung genannt [107]. Der für die spektroskopischen Messungen verwendete Aufbau (Spectroscopy & Imaging GmbH MonoVista CRS) ermöglicht durch Nutzung eines Mikroskops, orts aufgelöste Messungen durchzuführen. Der als Anregungsquelle genutzte, Frequenz-verdoppelte Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm (151 mW) wird hierfür durch ein Mikroskopobjektiv ($50\times/0.75$) auf die Probe fokussiert. Das Raman-Signal wird über einen Monochromator (1800 Linien/mm Gitter) in Kombination mit einer Si-CCD-Kamera analysiert. Ein Nachteil der Raman-Spektroskopie ist die geringe Intensität des gestreuten Lichts, wodurch das Raman-Signal komplett durch die Photolumineszenz überdeckt wird. Dadurch sind keine Raman-Messungen an Europium-dotierten Gläsern möglich.

3.5 Glasherstellung

Boratgläser werden mit Boroxid (B_2O_3) als Netzwerkbildner und mit Lithiumoxid (Li_2O) als Netzwerkmodifizierer hergestellt. Das Verhältnis zwischen Lithium und Bor wird variiert. Die Seltenen Erdmetallionen werden als Einfachdotierung hinzugefügt. Die Chemikalien für die einzelnen Gläser werden abgewogen und mit einem Mörser homogenisiert, bevor sie in einen Schmelztiegel aus Platin/Gold (Pt/Au 95/5 HEREAUS Holding GmbH) eingefüllt werden. Das Gemisch wird bei 1000°C für 3 h im Hochtemperaturofen (LHT 02/17, Nabertherm GmbH) aufgeschmolzen und anschließend auf einen vorgeheizten Messingblock gegossen und dort bei konstanter Temperatur 3 h gehalten. Das Vorheizen verringert die mechanische und thermische Verspannung im Glas. Der Vorheizpunkt liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur, um vorzeitiges Kristallisieren zu verhindern. Diese Verspannungen erschweren aufgrund ihrer Sprödigkeit die Glasbearbeitung und die auftretenden Schlieren im Glas führen zu ungewollten Mehrfachreflexionen. Die Gläser werden danach zugesägt und auf eine Oberflächenrauheit $< 0,1\ \mu\text{m}$ poliert.

4 | Photolumineszierendes Lithium- und Lithium- Aluminium-Boratglas

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Lithium- und Lithium-Aluminium-Boratgläsern als Matrixmaterial für die optische Aktivierung durch die Seltenen Erden Terbium, Europium und Dysprosium.

Boratglas besitzt eine hohe optische Transparenz (im sichtbaren Spektralbereich) und ein nichtlineares Verhalten der physikalischen Eigenschaften bei Veränderung der Netzwerkzusammensetzung. Dieses ist bei Lithium-Boratglas beispielsweise daran erkennbar, dass bei einer Li_2O -Konzentration von 40 mol% die Dichte ein Minimum zeigt, während die thermische Wärmeleitfähigkeit ein Maximum aufweist, oder dass das Minimum des thermischen Expansionskoeffizienten bei einer Li_2O -Konzentration von 20 mol% liegt [55, 108, 109]. Somit wird das Material für die gezielte Steuerung der Eigenschaften durch Konzentrationsänderungen des Netzwerkwandlers Lithium interessant. Durch die niedrigeren Schmelztemperaturen und die einfache Herstellungsweise sticht das Boratglas gegenüber dem üblich verwendeten Silikatglas hervor. Jedoch sind die Boratgläser durch die hohen Phononenfrequenzen (Abschnitt 2.1.3) für Leuchtstoffe, welche eine hohe Quanteneffizienz und damit eine niedrige Phononenfrequenz erfordern, nicht optimal geeignet.

Daher wird der Ansatz verfolgt, dass durch die Änderung der Netzwerkstruktur unter Ausnutzung der Boratanomalie ein positiver Effekt auf die Quanteneffizienz erzielt werden kann. Die reinen Glassysteme teilen sich auf in $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (LiB) und $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (LiAlB). Mithilfe von Dichtemessung und Raman-Spektroskopie wird die Struktur des Glasnetzwerkes untersucht. Außerdem erfolgt ein Vergleich dieser beiden Matrixmaterialien hinsichtlich ihres Transmissionsvermögens, ihrer Quanteneffizienz und ihrer Fluoreszenzeigenschaften.

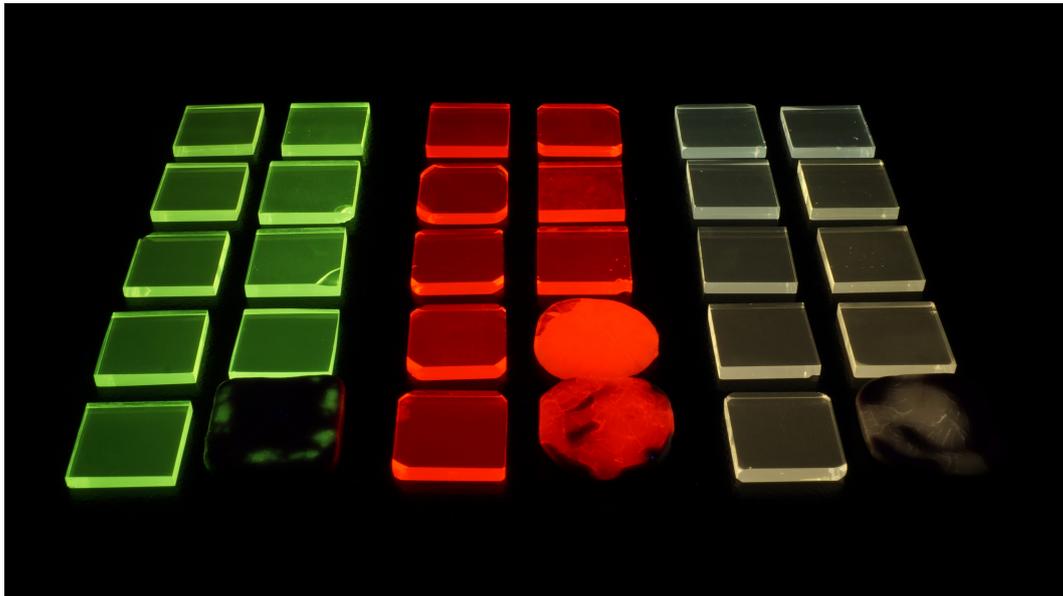


Abbildung 4.1: Die dotierten Proben zeigen unter dem Anregungslicht von 365 nm strahlend helle Lumineszenz: Tb^{3+} grün, Eu^{3+} rot und Dy^{3+} gelblich. Das Verhältnis zwischen dem NW (Li_2O) und dem NB (B_2O_3) wird von 1 : 2 (unterste Reihe) zu 1 : 6 (oberste Reihe) variiert. Für jede Dotierung mit der SE gibt es ein Probenet mit dem LiB-(rechte Spalte) und dem LiAlB-Glassystem (linke Spalte). Abbildung aus [15].

4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Boratgläser werden mit Boroxid (B_2O_3) als Netzbildner (NB) und mit Lithiumoxid (Li_2O) als Netzwerkwandler (NW) hergestellt. Das NW-zu-NB-Verhältnis variiert von 1 : 2 bis 1 : 6. Systeme außerhalb dieses Bereichs verändern die Viskosität der Schmelze derart, dass ein einheitlicher Herstellungsprozess nicht mehr möglich ist (Abschnitt 4.3.3). Es werden zwei Glassysteme LiB und LiAlB hergestellt, wobei Aluminiumoxid (Al_2O_3) 10 % vom NB ersetzt. Aluminiumoxid ist als Stabilisator bekannt, da es hygroskopische Effekte reduziert und die chemische Stabilität gegenüber Wasser verbessert [70]. Die LiB- und LiAlB-Glasserien sind neben dem undotierten Glassystem zusätzlich mit verschiedenen SE als Lumineszenzzentrum dotiert: Tb^{3+} (Tb_4O_7), Eu^{3+} (Eu_2O_3) und Dy^{3+} (Dy_2O_3). Die nominelle Komposition ist in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die für jede Probe verwendeten Chemikalien sind im Anhang in Tabellen A.1 und A.2 vermerkt. Das LiB-Basisglas mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 wird nicht hergestellt, weil davon ausgegangen werden kann, dass es spontan auskristallisiert. Die Glasschmelze wird in eine rechteckige Gussform, deren Temperatur bei 400 °C (Entspannungstemperatur) liegt, gegossen. Danach werden die Glasproben auf die Größe von 20,0 mm × 20,0 mm × 3,2 mm geschliffen und anschließend poliert. Eine Ausnahme bilden die undotierten Gläser, die keine

einheitliche Form besitzen und deswegen nicht für die optischen Messungen verwendet werden.

Die unterschiedlichen Glasserien sind in Abbildung 4.1 unter ultraviolettem Anregungslicht (365 nm) ausgelegt. Die Tb³⁺-, Eu³⁺- und Dy³⁺-dotierten Gläser weisen eine grüne, rote und gelbliche Emission auf. Das NW-zu-NB-Verhältnis ändert sich von 1 : 6 (am oberen Rand des Bildes) zu 1 : 2 (unterer Rand des Bildes). Für jede SE-Dotierung existiert jeweils ein Set mit Al₂O₃ (linke Spalte) und ein Set ohne Al₂O₃ (rechte Spalte). Die LiB-Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 (und 1 : 3 für Eu³⁺-Serie) zeigen spontane Kristallisation und gleichzeitig ein vermindertes Lumineszenzverhalten. Die Kristallisation konnte nicht durch geringere Entspannungstemperaturen reduziert werden. Vor einer weiteren Charakterisierung als Leuchtstoff muss daher der Glaszustand mithilfe der Röntgendiffraktometrie überprüft werden.

Tabelle 4.1: Nominelle Zusammensetzung und Dichte der untersuchten Lithium- und Lithium-Aluminium-Boratgläser. Das LiB-Glas mit 1:2 wurde nicht hergestellt.

Serie	Dotierung	NW-zu-NB- Verhältnis	Zusammensetzung / mol%				Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
			Li ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SE _x O _y	
Lithium-Boratglas (LiB)	Tb ₄ O ₇	1:6	14,21	85,29	–	0,5	2,22
		1:5	16,58	82,92	–	0,5	2,21
		1:4	19,90	79,60	–	0,5	2,26
		1:3	24,88	74,63	–	0,5	2,31
		1:2	33,17	66,33	–	0,5	2,48
	Eu ₂ O ₃	1:6	14,14	84,86	–	1,0	2,21
		1:5	16,50	82,50	–	1,0	2,25
		1:4	19,80	86,20	–	1,0	2,29
		1:3	24,75	74,25	–	1,0	2,38
		1:2	33,00	66,00	–	1,0	2,44
	Dy ₂ O ₃	1:6	14,21	85,29	–	0,5	2,12
		1:5	16,58	82,92	–	0,5	2,18
		1:4	19,90	79,60	–	0,5	2,23
		1:3	24,88	74,63	–	0,5	2,28
		1:2	33,17	66,33	–	0,5	2,40
	Basis	1:6	14,29	85,71	–	–	2,06
		1:5	16,67	83,33	–	–	2,10
		1:4	20,00	80,00	–	–	2,16
		1:3	25,00	75,00	–	–	2,21
		1:2	–	–	–	–	–
Lithium-Aluminium-Boratglas (LiAlB)	Tb ₄ O ₇	1:6	14,21	76,76	8,53	0,5	2,20
		1:5	16,58	74,63	8,29	0,5	2,23
		1:4	19,90	71,64	7,96	0,5	2,25
		1:3	24,88	67,16	7,46	0,5	2,31
		1:2	33,17	59,70	6,63	0,5	2,38
	Eu ₂ O ₃	1:6	14,14	76,37	8,49	1,0	2,23
		1:5	16,50	74,25	8,25	1,0	2,26
		1:4	19,80	71,28	7,92	1,0	2,30
		1:3	24,75	66,83	7,43	1,0	2,35
		1:2	33,00	59,40	6,60	1,0	2,40
	Dy ₂ O ₃	1:6	14,21	76,76	8,53	0,5	2,17
		1:5	16,58	74,63	8,29	0,5	2,20
		1:4	19,90	71,64	7,96	0,5	2,23
		1:3	24,88	67,16	7,46	0,5	2,28
		1:2	33,17	59,70	6,63	0,5	2,34
	Basis	1:6	14,29	77,14	8,57	–	2,10
		1:5	16,67	75,00	8,33	–	2,13
		1:4	20,00	72,00	8,00	–	2,16
		1:3	25,00	67,50	7,50	–	2,22
		1:2	33,33	60,00	6,67	–	2,28

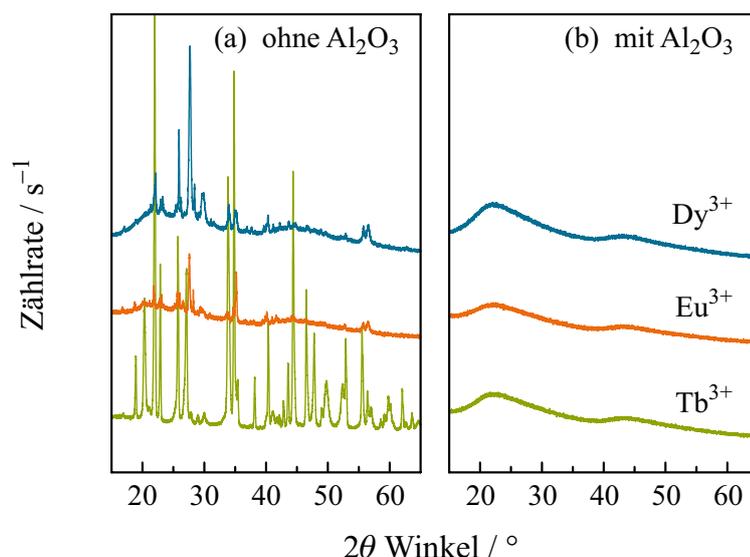


Abbildung 4.2: Diffraktogramme von Tb^{3+} -, Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierten Lithium-Boratgläsern für das NW-zu-NB-Verhältnis für 1 : 2 ohne Al_2O_3 und mit Al_2O_3 -Anteil. Zur besseren Übersicht sind die Kurven mit einem konstanten Offset versehen.

4.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wird herangezogen, um den Glaszustand der Proben zu bestätigen. Die XRD-Messung zeigt an den verschiedenen Glasproben zwei breite Maxima um die Reflexionswinkel 22° und 44° und scharfe Beugungsreflexe. Die breiten Maxima sind beispielhaft in Abbildung 4.2 (b) für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 für die unterschiedlichen SE-Dotierungen zu sehen. Es bestehen kaum Unterschiede zwischen LiB- und LiAlB-Proben, bis auf die bereits optisch aufgefallenen Proben (siehe Abbildung 4.1). Damit kann durch die Röntgenbeugung an den unterschiedlichen Glasserien gezeigt werden, dass es sich bei den Gläsern um eine gefrorene, unterkühlte Schmelze handelt.

Die LiB-Proben mit dem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 zeigen neben den beiden breitbandigen Maxima scharfe Reflexe im Diffraktogramm, wie in Abbildung 4.2 (a) zu sehen. Der Glasuntergrund ist für die Tb^{3+} -Dotierung (grüne Kurve in Abbildung 4.2 (a)) kaum feststellbar; somit kann kein Glasanteil mit dieser Methode nachgewiesen werden. Aus diesem Grund ist keine LiB-Probe mit der Grundglaszusammensetzung (NW-zu-NB-Verhältnis für 1 : 2) ohne SE hergestellt worden. Die opaken Proben, die in der Abbildung 4.1 bereits optisch auffallen, zeigen charakteristische Reflexe.

Dies ist ein klares Indiz für die spontane Kristallisation von LiB-Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2. Für die Dotierung mit Eu^{3+} der LiB-Proben lässt sich die Kristallisation bereits bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 nachweisen. In dem entsprechenden Diffraktogramm kommt es zu einer Überlagerung von breitbandigen Glasbanden und scharfen Reflexen des kristallinen Anteils der Probe. Diese Probe ist teilkristallin. Da die Entstehung unter

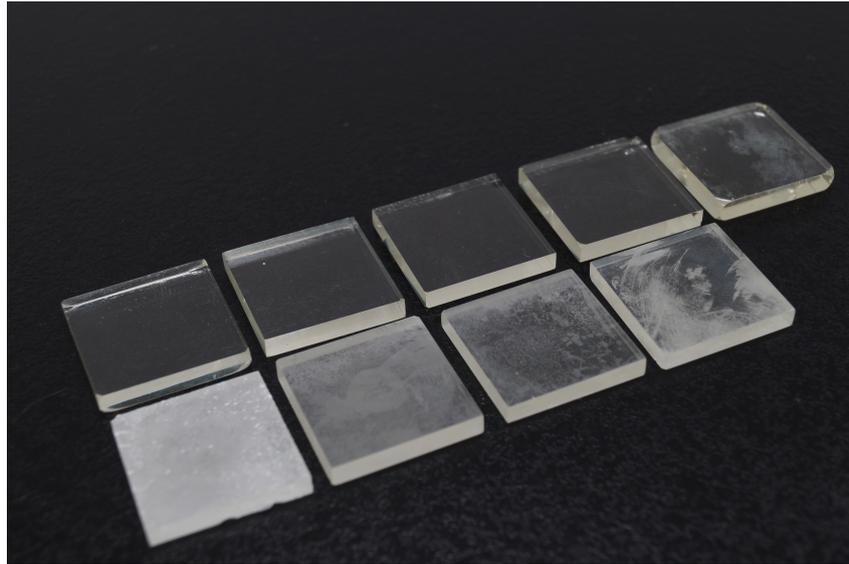


Abbildung 4.3: Dy^{3+} -dotierte Lithium-Boratgläser mit (oben) und ohne (unten) Aluminiumoxid nach einem Zeitraum von etwa einem Jahr. Das NW-zu-NB-Verhältnis variiert von 1:6 (links) bis 1:2 (rechts).

nicht kontrollierten Bedingungen erfolgt ist, wird auf eine weitere Auswertung an dieser Stelle verzichtet und im Kapitel 5 weiter verfolgt. Die breiten Maxima wiederum sind typisch für Boratglas [110]. Da Glas als amorphes Material keine Fernfeldordnung besitzt, existiert kein regelmäßiges Kristallgitter, welches Bragg-Reflexe durch Interferenz erzeugen kann. Die breiten Maxima zeigen eine Mittlung der Konfiguration der Nahfeldordnung im Boratglas [111].

4.1.2 Chemische Langzeitstabilität der Gläser

Die Stabilität des Glasnetzwerkes ist für eine mögliche spätere Nutzung der entwickelten Glassysteme für neue Technologien ein wichtiger Faktor. In Abbildung 4.3 sind beispielhaft die hergestellten Dy^{3+} -dotierten LiB- (oben) und LiAlB-Gläser (unten) abgebildet. Das NW-zu-NB-Verhältnis variiert von 1:6 (links) bis 1:2 (rechts). Dieses Bild ist etwa ein Jahr nach Herstellung der Proben aufgenommen und zeigt deutliche Unterschiede im Aussehen der Proben. Die Glasproben weisen mit Zugabe von Al_2O_3 fast keine mit dem Auge erkennbaren Veränderungen auf. Eine Ausnahme bildet das 1:2 dotierte Glas, auf dem ein leichter Schleier zu sehen ist. Für die LiB-Glasserie ist mit sinkender Lithiumkonzentration eine Zunahme der Opazität wahrzunehmen. Das LiB-Glas mit einem 1:6 NW-zu-NB-Verhältnis ist damit am stärksten von der Veränderung betroffen und besitzt eine weißliche Oberfläche. Bei diesem Phänomen handelt es sich vermutlich um Glaskorrosion. Dabei werden Oxide von diversen Elementen wie Bor und Lithium herausgelöst und das Glas erhält einen schleierartigen Überzug. Dies führt zu einer verringerten Transparenz und Rissen im Glas in Abhängigkeit von der Stabilität des Netzwerkes [17, 112]. Die Gläser, die mit Aluminiumoxid modifiziert worden sind, zeigen

im Vergleich mit ihren LiB-Pendants kaum Alterserscheinungen. Auch ist keine Abhängigkeit vom Lithiumverhältnis im beobachteten Zeitraum festzustellen. Allerdings handelt es sich nur um oberflächliche Beobachtungen, die noch durch Langzeitexperimente und mikroskopische Untersuchungen abgeklärt werden müssen.

4.2 Strukturbestimmung der Gläser

Durch die Änderung des Verhältnisses von NW-zu-NB ändert sich nicht nur die Zusammensetzung des Glassystems, sondern auch die Struktur der Nahfeldordnung. Dies hat Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Glases und somit auf den Produktionsprozess. Die Strukturveränderung bedeutet auch eine Änderung des Phononenspektrums, welches wiederum Einfluss auf die Verlusteffekte für die Quanteneffizienz hat. Deswegen wird die Strukturveränderung in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration mittels Dichtemessung und Raman-Spektroskopie untersucht, genauso wie der Einfluss von Aluminium auf das Glassystem.

4.2.1 Dichte

Als fundamentalste Analyse-Methode für die Feststellung der Glaseigenschaften gilt die Dichtemessung nach dem Archimedischen Prinzip. Durch eine Bestimmung der Dichte kann bereits direkt nach der Herstellung die korrekte Zusammensetzung der Gläser überprüft und Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

Abbildung 4.4 zeigt die Messdaten zur Dichtebestimmung für die drei untersuchten SE Tb^{3+} , Eu^{3+} und Dy^{3+} sowie das Grundglas ohne Dotierung, jeweils aufgetragen über das NW-zu-NB-Verhältnis. Die LiB-Proben in Abbildung 4.4 (a) und die LiAlB-Proben in Abbildung 4.4 (b) zeigen, dass die Werte für die Dichte fast linear mit Erhöhung des NW-Anteils Li_2O ansteigen. Den niedrigsten Dichtewert weist das undotierte LiB-Glas mit $2,06 \text{ g/cm}^3$ bei einem 1 : 6 NW-zu-NB-Verhältnis auf. Grundsätzlich sind die Dichtewerte dieser Glasserie am niedrigsten. Der Einfluss der SE auf die Dichte der Gläser verhält sich wie folgt: $\rho_{\text{Eu}^{3+}} > \rho_{\text{Tb}^{3+}} > \rho_{\text{Dy}^{3+}} > \rho_{\text{Basis}}$. Bei den LiB-Keramiken (NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2) ist die Differenz zwischen den verschiedenen SE-Dotierungen gering.

Aus dem Vergleich von LiB- und LiAlB-Proben kann bei gleichem NW-zu-NB-Verhältnis kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Als einzige Ausnahme lassen sich die LiAlB-Gläser für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 identifizieren. Diese Werte liegen alle oberhalb ihres LiB-Gegenstücks.

Durch die Dichtemessung können erste physikalische Eigenschaften der Glassysteme bestimmt werden. Der beinahe lineare Anstieg der Dichte als Funktion des Lithiumgehaltes kann für undotiertes LiB-Glas von Doweidar *et al.* gezeigt werden [109]. Erwähnenswert ist, dass ab 30 mol% Li_2O das Verhalten nicht

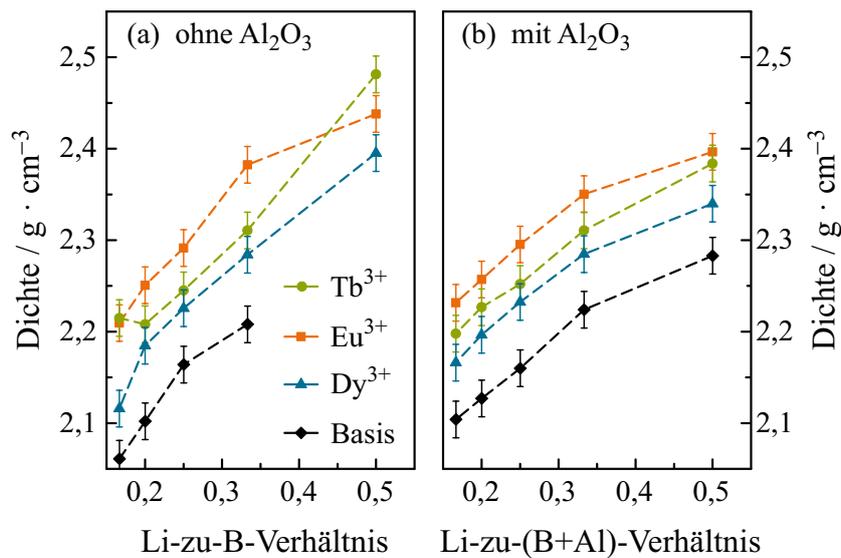


Abbildung 4.4: Dichte von SE^{3+} -dotierten Proben, aufgetragen über das NW-zu-NB-Verhältnis für (a) die LiB-Gläser und (b) für die LiAlB-Gläser. Die gestrichelten Linien dienen als visuelle Hilfestellung. Abbildung in Anlehnung an Figure 2 aus [15].

mehr linear ist [109]. Die steigende Dichte wird erklärt mit der zunehmenden Anzahl BO_4 -Einheiten und somit an Bindungen im Glasnetzwerk [55, 109]. Für die geringste Lithiumkonzentration scheint dies hingegen nicht zuzutreffen, da hier der Wert auf ein kompakteres Netzwerk (verglichen mit dem LiB-Gegenstück) hindeutet.

Die Dichte der Dy^{3+} -dotierten Proben ist immer geringer als die der entsprechenden Eu^{3+} - und Tb^{3+} -dotierten Proben. Dies liegt vermutlich an der geringeren Ionenkonzentration von Dy^{3+} in den Gläsern. Für die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -dotierten Proben liegt die Konzentration bei etwa 0,4 at.%, wohingegen die der Dy^{3+} -Gläser bei nur 0,2 at.% liegt. Festzuhalten ist, dass sich die Dichtewerte der Gläser in Übereinstimmung mit der Literatur [55, 109] verhalten.

4.2.2 Raman-Spektroskopie

Mit Raman-Spektroskopie werden die LiB und LiAlB-Proben mit Tb^{3+} - und Dy^{3+} -Dotierung in Abhängigkeit vom NW-zu-NB-Verhältnis untersucht. Proben mit Eu^{3+} -Dotierung können nicht analysiert werden, da die in der Raman-Spektroskopie verwendete Anregungswellenlänge des Lasers die Lumineszenz von Europium ebenfalls anregt. Dies hat zur Folge, dass die weitaus geringere Intensität der Ramanstreuung von der PL-Intensität überdeckt wird. Des Weiteren erfolgt keine Analyse der spontan kristallisierten Proben, da diese keine Glasstruktur ausbilden.

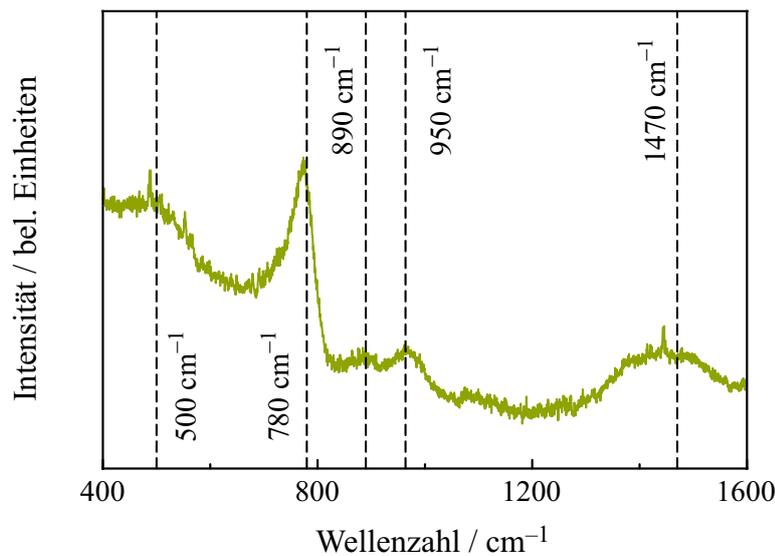


Abbildung 4.5: Ramanspektrum für das Tb^{3+} -dotierte LiAlB-Glassystem mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf die Literaturwerte der Boratgruppen nach [65, 113] in einem LiB-Glas.

Die Raman-Spektroskopie zeigt das Phononenspektrum des Glassystems mit seinen Banden, welches bis zur maximalen Phononenfrequenz messbar ist. In Abbildung 4.5 wird das Ramanspektrum für das Tb^{3+} -dotierte LiAlB-Glassystem exemplarisch für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 dargestellt. Die größte Intensität weist ein Maximum bei etwa 780 cm^{-1} auf und die letzte Bande bei etwa 1400 cm^{-1} besitzt mit 220 cm^{-1} die größte Halbwertsbreite. Die LiB-Glasserie verhält sich analog zur LiAlB-Glasserie. Einzig die Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 bilden eine Ausnahme, da diese spontan auskristallisiert sind. Das Boratglasnetzwerk entsteht aus unterschiedlichen Boroxid-Gruppen (siehe Abschnitt 2.1.1). Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.5 entsprechen den Literaturwerten der Ramanbanden [65, 113].

Glas besitzt im Gegensatz zu einem Kristallgitter keine eindeutigen festen Nachbarn in wohl definierten Abständen. Die chemische Umgebung kann somit nur statistisch summiert über viele Nachbarn betrachtet werden [114]. Dies führt zu relativ breiten Ramanbanden. Die erste Ramanbande, welche etwa um 500 cm^{-1} liegt, kann den Schwingungen von Penta-, Tetra- und Diboratgruppen zugeordnet werden [61, 65, 66, 113]. Die intensivste Ramanbande bei etwa 780 cm^{-1} entsteht durch die Expansion und Kontraktion des Rings aus BO_3 -Dreiecken und BO_4 -Tetraedern, auch „breathing vibration“ genannt [113]. Diese Kombination findet sich bei den Boratstrukturgruppen Tri-, Tetra- und Diborat wieder.

Des Weiteren tritt diese Vibration auch bei dem Boroxolring auf, dessen Ramanbande sich bei etwa 806 cm^{-1} befindet [113]. Diese Vibration ist allerdings nicht bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 zu erkennen, da die Vibration nur bei geringen NW-Konzentrationen auftritt [61, 113]. Zwei wenig

ausgeprägte Bänder sind bei 890 cm^{-1} und 970 cm^{-1} zu sehen. Ersteres entsteht durch die Dehnung des planaren BO_3 , letzteres Band kann Penta- und Tetraboraten zugeordnet werden [61, 113]. Das letzte breite Band bei etwa 1400 cm^{-1} gehört zum Dehnen der BO-Bindungen, welches bei den betrachteten Konzentrationen eine Vielzahl von Boroxidgruppen betrifft und damit unterschiedliche Bindungsstärken aufweist.

Für die Dotierung mit den verschiedenen Ionen Tb^{3+} und Dy^{3+} können keine Veränderungen in der Netzwerkstruktur festgestellt werden. Auch der Einfluss von Al_2O_3 als vier- oder sechswertige Struktureinheit ist nicht zu erkennen. Das Ramanspektrum bestätigt die Existenz unterschiedlicher Struktureinheiten im Glas (siehe Abbildung 2.3). Die Konzentration der im Netzwerk enthaltenen Gruppen verändert sich mit dem Lithiumverhältnis, ist aber unter den Serien mithilfe eines Intensitätsvergleichs nicht nachzuweisen, da die Intensität nicht kalibriert ist. Allerdings kann das Verhältnis der 785 cm^{-1} - und 806 cm^{-1} -Bande der verschiedenen Proben für eine quantitative Auswertung verglichen werden.

Boroxol in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler

Die intensivste Bande bzw. die intensivsten Banden werden in Abbildung 4.6 für die Terbium- (a, b) und Dysprosium-Proben (c, d) gezeigt. Aufgetragen sind die unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse für LiB- und LiAlB-Glas. Die Ramanspektren sind Basislinien, korrigiert und mit einem Voigt-Kurvenfit entfaltet (graue Kurven). Die Intensität beider Ramanbanden verändert sich in Abhängigkeit von den verschiedenen Lithiumkonzentrationen und in Abhängigkeit voneinander.

Für die LiB-Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 existieren für die Terbium- und die Dysprosium-Probenserien zwei Maxima im Ramanspektrum. Es handelt sich hierbei um eine Kombination aus 785 cm^{-1} und 806 cm^{-1} . Sie spiegeln die Gruppen Tri-, Tetra- und Diborat zum einen und Boroxol zum anderen wider [61, 65, 66, 113]. Mit steigender Li-Konzentration verringert sich die Intensität der 806 cm^{-1} -Bande von Boroxol (siehe Abbildung 4.6). Die relative Intensität der 785 cm^{-1} -Bande steigt indessen mit der Erhöhung der Lithiumkonzentration an und ab einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 und 1 : 2 verschwindet die 806 cm^{-1} -Bande zugunsten der BO_4 -Einheiten bei den Tb^{3+} -dotierten LiB- und LiAlB-Gläsern. Für die Dy^{3+} -Gläser ist die Existenz des Boroxolbandes bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 2 bereits nicht mehr mit dieser Methode nachzuweisen.

In der Theorie des Boratnetzwerkes führt die Erhöhung der NW-Konzentration zur Umformung der BO_3 - zu BO_4 -Gruppen (siehe Abschnitt 2.1.1). Da Boroxol nur BO_3 -Gruppen beinhaltet, wird im Experiment diese Netzwerkveränderung mit dem Intensitätsrückgang des Boroxol-Bandes wiedergegeben. Die BO_4 -Gruppen sind durch die 785 cm^{-1} -Bande vertreten und ab einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 verändert sich die Intensität kaum. Dieses Verhalten von LiB-Glas haben Dwivedi *et al.* [113] ausführlich (auch an anderen NW wie Natrium) im Boratglassystem beobachten können. Es wird als Sättigung der BO_4 -Einheiten im Netzwerk interpretiert. Die theoretische Anzahl der Gruppen im Glas in Abbildung 2.4 zeigt, dass Boroxol bei 25 mol% nicht mehr existent ist.

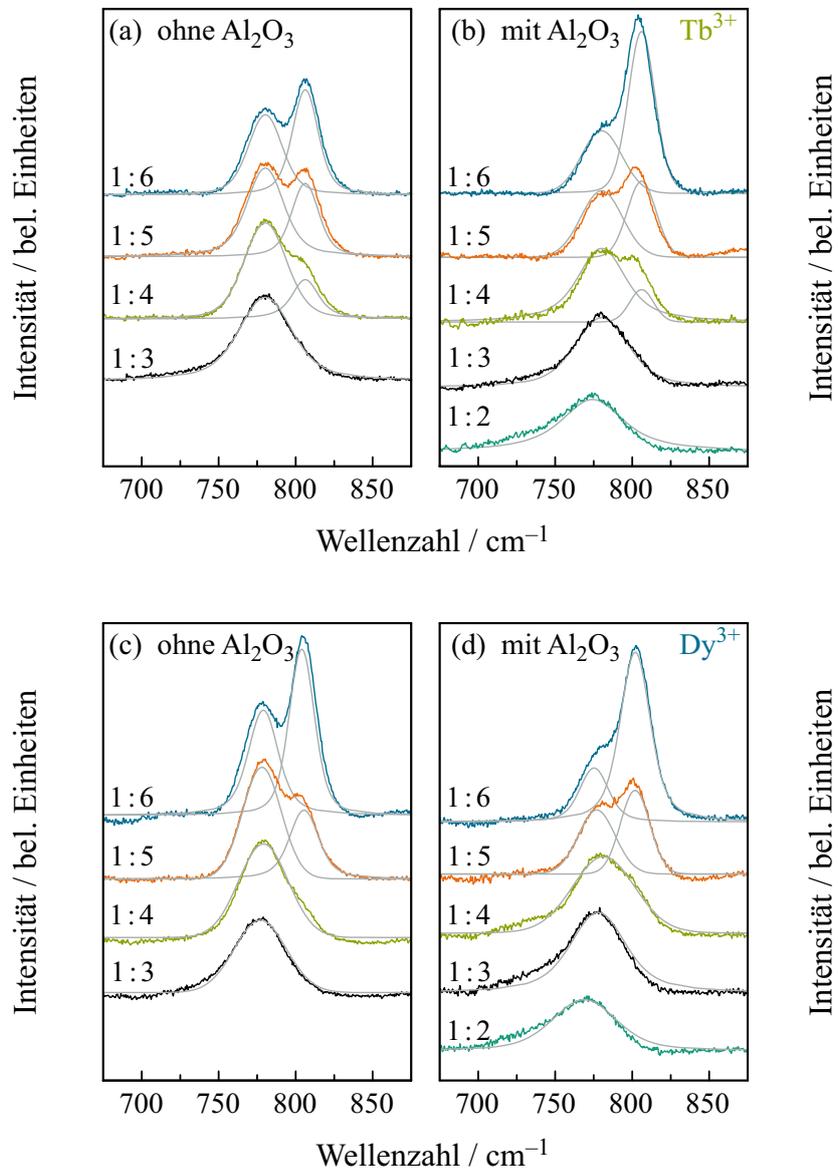


Abbildung 4.6: Entfaltetes Ramanspektrum für die Banden im Bereich von 750 cm^{-1} bis 825 cm^{-1} für (a) Tb^{3+} - und (b) Dy^{3+} -dotierte LiB- und LiAlB-Gläser. Aus Darstellungsgründen wurden die Spektren vertikal entsprechend verschoben.

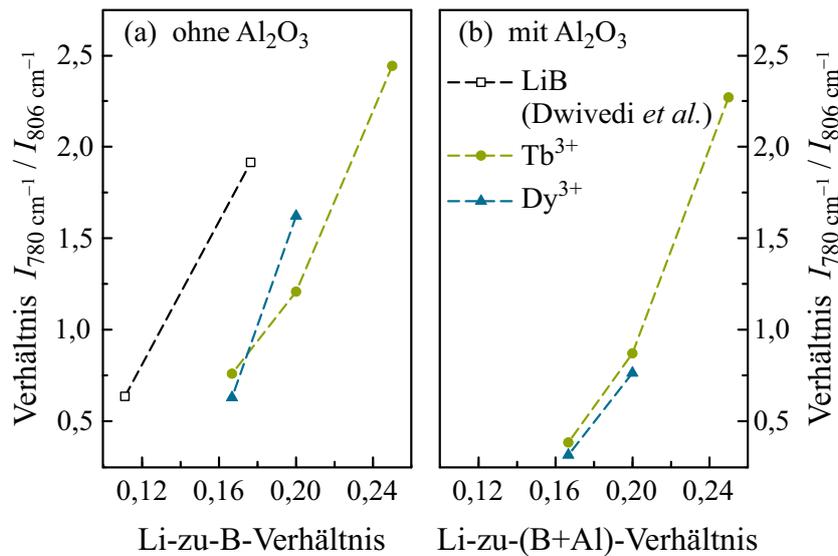


Abbildung 4.7: Das Peakintensitätsverhältnis $I_{780 \text{ cm}^{-1}} / I_{806 \text{ cm}^{-1}}$ für die entfalteten Banden im Bereich von $750 - 825 \text{ cm}^{-1}$ für Tb^{3+} - und Dy^{3+} -Proben mit und ohne Al_2O_3 . Zusätzlich zeigt das Diagramm Vergleichswerte eines LiB-Glassystems von Dwivedi *et al.* [113]. Die gestrichelten Linien dienen der Übersicht.

Bei den untersuchten Proben tritt dies wesentlich früher ein (bei etwa 17 mol% bis 20 mol%), was darauf hinweist, dass während des Herstellungsprozesses möglicherweise Bor abgedampft ist. Dadurch verändert sich das Verhältnis von NW-zu-NB zugunsten eines höheren Lithiumgehalts. Es wäre also mehr Lithium im Netzwerk, als die nominelle Konzentration angibt.

Über das Intensitätsverhältnis der beiden Banden $I_{785 \text{ cm}^{-1}} / I_{806 \text{ cm}^{-1}}$ kann auf die Lithiumkonzentration der LiB- und LiAlB-Proben geschlossen werden. In Abbildung 4.7 ist dieses Intensitätsverhältnis aufgetragen und die Werte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Lithiumkonzentration auch das Intensitätsverhältnis größer wird bis zu dem Punkt, an dem kein Boroxol mehr nachgewiesen werden kann. Für das LiB-Glasnetzwerk sind zusätzlich zwei Literaturwerte von Dwivedi *et al.* [113] angegeben, denen jedoch ein unterschiedlicher Herstellungsprozess zugrunde liegt und die deswegen nur bedingt vergleichbar sind.

Das LiAlB-Glasnetzwerk zeigt bei den 1:5- und 1:6-Proben Intensitätsunterschiede, welche ein geringeres Intensitätsverhältnis zu dem dazugehörigen LiB-Glas aufweisen. Die Anzahl der Boroxolgruppen scheint hier im Gegensatz zu LiB-Proben schneller mit steigendem Lithiumanteil abzunehmen. Für NW-zu-NB-Verhältnisse von 1:4 bis 1:6 begünstigt Al_2O_3 die Bildung von Boroxol. Dies gilt sowohl für die Tb^{3+} - als auch die Dy^{3+} -dotierten Proben. Für beide Netzwerke fällt ebenfalls auf, dass bei der Dotierung mit Terbium bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:4 noch Boroxol nachweisbar ist.

Tabelle 4.2: Das Verhältnis der Ramanbanden ($I_{780\text{ cm}^{-1}}/I_{806\text{ cm}^{-1}}$) für die Tb³⁺- und Dy³⁺-Probenserien mit und ohne beigefügtes Al₂O₃.

Serie	NW-zu-NB	Tb ³⁺ -dotiert	Dy ³⁺ -dotiert
	Verhältnis	$I_{780\text{ cm}^{-1}}/I_{806\text{ cm}^{-1}}$	$I_{780\text{ cm}^{-1}}/I_{806\text{ cm}^{-1}}$
LiB-Glas	1 : 6	0,76	0,63
	1 : 5	1,21	1,62
	1 : 4	2,44	-
LiAlB-Glas	1 : 6	0,39	0,32
	1 : 5	0,87	0,77
	1 : 4	2,27	-

4.3 Charakteristische Temperaturen

Die weitere Analyse der Gläser wird mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) vorgenommen. Durch diese Methode kann der Einfluss der Konzentration der Chemikalien im Glas auf die charakteristischen Temperaturen abgeklärt werden. Dabei liegt hier das Augenmerk auf der Glasübergangstemperatur, der Kristallisationstemperatur und der Schmelztemperatur der Probenserien. Außerdem ermöglichen die thermokinetischen Analysen eine Einschätzung der Viskosität der Gläser. Die Viskositätsisokome sind für die (spätere) Weiterverarbeitung durch Formgebungsmethoden z.B. für Glasfasern und die Optimierung des Glasherstellungsprozesses bedeutend, um Spannung im Material zu reduzieren.

Abbildung 4.8 zeigt exemplarisch die DSC-Kurven von Eu³⁺-dotiertem LiB- und LiAlB-Glas. Das NW-zu-NB-Verhältnis liegt bei 1 : 2. Die charakteristischen Temperaturen sind mit dem Schnittpunkt der Tangenten gekennzeichnet.

Am Punkt der Glasübergangstemperatur (T_g) steigt der thermische Wärmefluss endotherm, welches als eine „Stufe“ in der DSC-Kurve erscheint und zu einer Verringerung der Glasviskosität führt. Dieser thermische Bereich beschreibt den Übergang vom Glaszustand zur unterkühlten Flüssigkeit. Unterhalb der Glastemperatur ist die Viskosität der Flüssigkeit so hoch, dass die Struktur fixiert und unabhängig von der Temperatur ist.

Ein weiteres Merkmal der DSC-Kurve ist ein exothermes Minimum nach dem Glasübergang. Der Beginn des Minimums markiert den Anfang der Glas-kristallisation (T_x). Da sich die Atome mit steigenden Temperaturen und verringerter Viskosität neu anordnen können, kommt es zur Kristallisation. Die Kristallisation verringert die Enthalpie der Probe. LiB-Glas weist nur einen Kristallisationspeak auf, während bei LiAlB-Glas zwei Kristallisationspeaks zu erkennen sind. Die Kristallphasen können sich in der DSC-Messung überlagern, weshalb eine Phasenanalyse mit der XRD durchgeführt wird (siehe Kapitel 5).

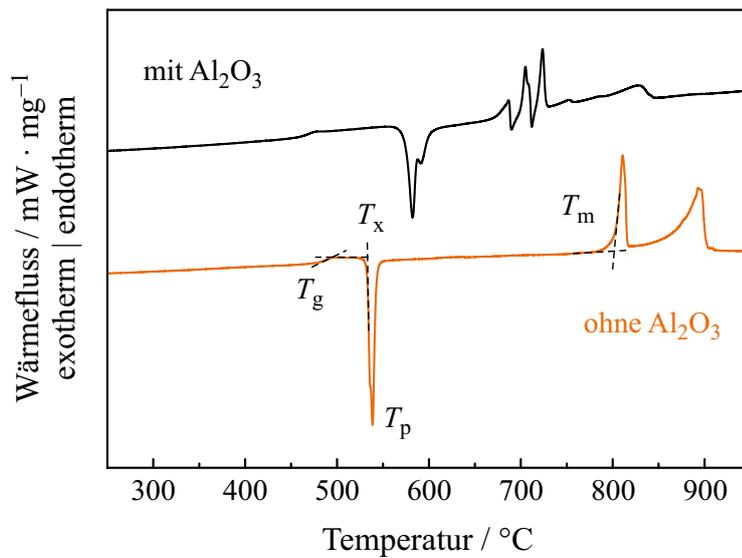


Abbildung 4.8: DSC-Kurve, welche das Wärmeflussverhalten von Eu^{3+} -dotiertem LiB und LiAlB-Glas mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 zeigen. Die Darstellung ist mit einem Offset versehen.

Ab etwa 750 °C sind endotherme Maxima in der DSC-Kurve auszumachen, die den Anfang des Schmelzprozesses kennzeichnen. In *Abbildung 4.8* lässt sich ein scharfer Peak und ein nachfolgender flacherer Peak ab 800 °C erkennen (LiB-Glas). Dies deutet darauf hin, dass zuerst das Material aufschmilzt und es dann vermutlich zum Verdampfen von Bor kommt [115]. Für das LiAlB-Glas sind mehrere Schmelzprozesse zu sehen, die das Aufschmelzen der unterschiedlichen Phasen kennzeichnen.

Tabelle 4.3: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Proben: der Beginn des Glasüberganges (T_g), der Beginn der Kristallisation (T_x), Peakkristallisationstemperatur (T_p) und die Schmelztemperatur T_m .

Serie	Dotierung	NW-zu-NB-Verhältnis	T_g / °C	T_x / °C	T_p / °C	T_m / °C
Lithium-Boratglas (LiB)	Tb ₄ O ₇	1:6	458	682	713	731
		1:5	470	666	695	722
		1:4	490	628	647	777
		1:3	507	615	628	776
		1:2	495	552	556	808
	Eu ₂ O ₃	1:6	471	661	684	754
		1:5	492	636	655	765
		1:4	505	627	644	808
		1:3	502	597	606	842
		1:2	480	533	539	804
	Dy ₂ O ₃	1:6	435	653	688	700
		1:5	485	638	651	777
		1:4	500	609	626	776
		1:3	502	593	603	878
		1:2	479	534	540	807
	Basis	1:6	443	609	642	751
		1:5	471	563	575	760
		1:4	497	589	601	793
1:3		500	576	542	735	
Lithium-Aluminium-Boratglas (LiAlB)		Tb ₄ O ₇	1:6	451	–	–
	1:5		469	–	–	–
	1:4		484	630	661	692
	1:3		489	608	627	746
	1:2		469	575	581	682
	Eu ₂ O ₃	1:6	476	747	788	–
		1:5	484	–	–	829
		1:4	487	646	673	778
		1:3	479	607	625	785
		1:2	458	574	582	676
	Dy ₂ O ₃	1:6	466	754	806	–
		1:5	475	–	–	–
		1:4	484	651	682	784
		1:3	477	625	644	788
		1:2	455	569	578	683
	Basis	1:6	457	–	–	–
		1:5	463	–	–	–
		1:4	477	647	669	783
1:3		476	612	628	773	
1:2		464	595	606	707	

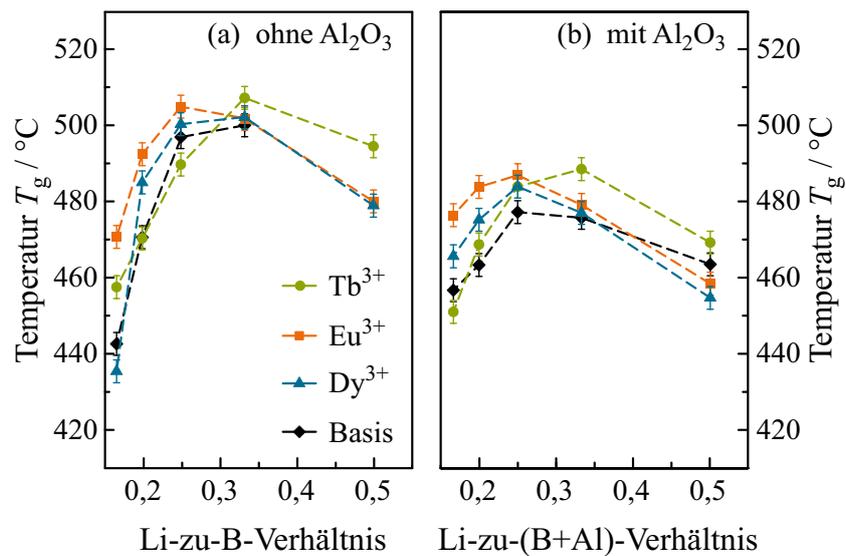


Abbildung 4.9: Beginn des Glasübergangs, dargestellt für die (a) LiB- und (b) LiAlB-Proben für die untersuchten Boratglasserien. Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinien.

4.3.1 Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur, die mit DSC bestimmt wird, ist eine Funktion der Heizrate von 5 K/min. Aufgrund dieser experimentellen Methode und der Heizraten-Abhängigkeit ist die ermittelte Glasübergangstemperatur keine konstante Eigenschaft des Glases. Dennoch kann dies als Anhaltspunkt für Struktur- und Konnektivitätsbetrachtungen dienen, vor allem durch den Vergleich unter denselben Bedingungen, wie es im Folgenden der Fall ist:

Der Beginn des Glasübergangs wird für die unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse in Abbildung 4.9 für die LiB- und LiAlB-Proben dargestellt. Die Werte sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Hier ist zu sehen, dass für die LiB-Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 bis 1:4 die Temperatur bis zu einem Maximum von etwa 500 °C für die Eu^{3+} -, Dy^{3+} - und die undotierte Serie ansteigt. Das Maximum liegt bei den Tb^{3+} -dotierten Proben bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:3. Nach diesem Punkt verringert sich die Glasübergangstemperatur wieder.

Die LiAlB-Proben zeigen denselben Trend, aber bei grundsätzlich geringeren Temperaturen. Es fällt auf, dass die LiAlB-Gläser bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 eine höhere Glasübergangstemperatur aufweisen als die entsprechenden LiB-Glasproben. Allgemein besitzen die mit Europium dotierten LiB- und LiAlB-Gläser die höchsten Glasübergangstemperaturen, verglichen mit den anderen SE-Gläsern.

Der hier gezeigte Anstieg der Glasübergangstemperatur mit der Erhöhung des Lithiumanteils ist durch die Restrukturierung des Netzwerkes aufgrund der

Transformation von BO_3 -koordinierten Gruppen zu einem BO_4 -Koordinationszustand zu erklären. Mit steigender NW-Konzentration steigt der Anteil an BO_4 -Gruppen, welche mehr Bindungen besitzen, und verstärken das Netzwerk bis zur höchstmöglichen Konnektivität des Glasnetzwerkes [55]. Hier wird dann auch das Maximum der Glasübergangstemperatur erreicht [116]. Die Netzwerkkonnektivität ist gegeben durch die Anzahl der Sauerstoffbrückenbindungen [64]. Ab einem Lithiumanteil von 33,3 mol% und mehr verringert sich die Konnektivität des Netzwerkes wieder durch die Bildung von nur einfach gebundenen Sauerstoffen [55].

Die höhere Glasübergangstemperatur der LiAlB-Gläser (im Vergleich zu den LiB-Glasproben) bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 stimmt überein mit der Publikation von Klyuev and Pevzner [74]. Die Autoren legen dar, dass die Glasübergangstemperatur im Falle eines Al_2O_3 -zu- Li_2O -Verhältnisses von mehr als 0,5 ansteigt durch die Entstehung von Al_2O_3 -Tetraedern und partieller Transformation von Boroxid von einem vierwertigen Koordinationszustand zu einem dreiwertigen Koordinationszustand. Dies trifft bei den vermessenen Proben zu, welche ein Al_2O_3 -zu- Li_2O -Verhältnis von 0,56 ausweisen (NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6). Die Veränderung der Koordination des Al_2O_3 hebt die Schwächung des Netzwerkes durch die Formierung des dreiwertigen Koordinationszustand des BO_3 auf. Dies führt im Gegensatz zu den LiB-Proben zu einer höheren Glasübergangstemperatur. Allerdings findet der netzwerkstärkende Effekt nur bei geringen Lithiumkonzentration statt und stört die Formierung eines ausreichenden Anteils an BO_4 , sodass die Glasübergangstemperatur in LiAlB-Glas geringer ist gegenüber dem LiB-Pendant [74].

Yiannopoulos *et al.* [117] zeigte für die undotierten LiB-Gläser auf, dass das Maximum bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 liegt. Das Resultat steht im Kontrast zu den hier gezeigten Ergebnissen, bei denen das Maximum zwischen 1 : 4 und 1 : 3 liegt. Der Unterschied der experimentellen und in der Literatur beschriebenen Werte könnte durch das Abdampfen von Bor während der Herstellung erklärt werden. Durch den verringerten Boranteil erhöht sich der relative Lithiumanteil im Glas und führt zu einem verschobenen Maximum bei der Glasübergangstemperatur.

4.3.2 Kristallisations- und Schmelztemperatur

Die Kristallisationstemperatur stellt einen wichtigen Bestandteil für die Analyse der Glasbildungsfähigkeit und Glasstabilität da. In Tabelle 4.3 sind die charakteristischen Temperaturen für alle untersuchten Proben zusammengefasst. Zu beachten ist, dass aufgrund der Sensitivität unter der gewählten DSC-Heizrate nicht alle Temperaturen eindeutig bestimmt werden können.

Durch den Vergleich der Temperaturen in Abbildung 4.10 ist zu erkennen, dass die Kristallisationstemperaturen fast alle linear mit steigender Lithiumkonzentration abfallen. Für die LiB-Glasserie liegt die Kristallisationstemperatur im Bereich von maximal 680 °C und minimal bei 533 °C für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 bis 1 : 2 (siehe Abbildung 4.10 (a)). Die Tb^{3+} -dotierten

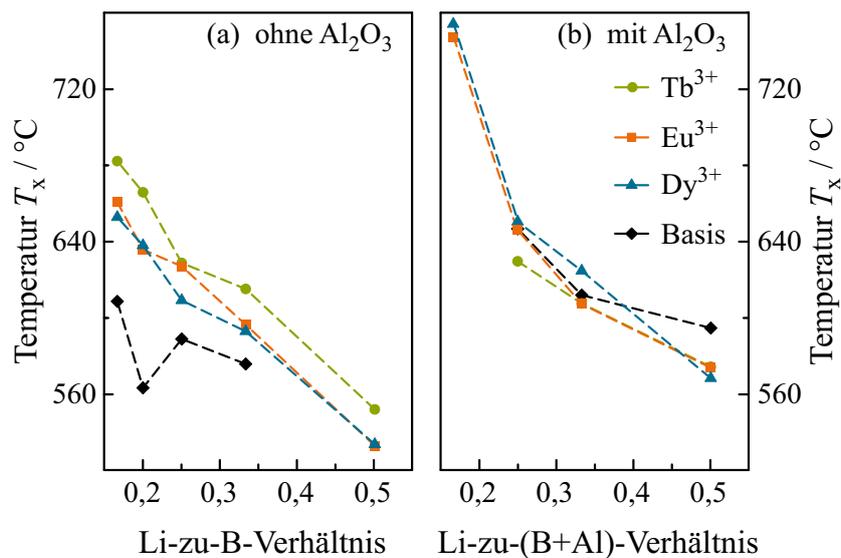


Abbildung 4.10: Beginn der Kristallisation für unterschiedliche NW-zu-NB-Verhältnisse für LiB- und LiAlB-Proben. Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinien.

Glasproben besitzen die höchste Kristallisationstemperatur. Die Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierten Glasproben zeigen eine um mindestens 20 °C geringere Temperatur. Das undotierte Basisglas kristallisiert bei den niedrigsten Temperaturen. Die Kristallisation der LiAlB-Glasproben zeigt, dass die Dotierung einen geringen Einfluss auf die Glaskristallisation hat, da die Kurven nahezu deckungsgleich sind. Allerdings kann ab einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 4 kaum noch Kristallisation mit der DSC nachgewiesen werden.

Die Bestimmung der Schmelztemperatur zeigt für die LiB-Gläser keinen eindeutigen Trend; die Schmelztemperatur liegt im Bereich von 700 °C bis 880 °C, wie in Abbildung 4.11 (a) zu sehen. Der Fehler von ± 20 °C ist zur Übersichtlichkeit nicht in der Abbildung gezeigt. Die LiAlB-Gläser zeigen hingegen nahezu linear eine sich verringernde Schmelztemperatur mit steigendem Lithiumanteil im Glassystem. Die unterschiedliche Dotierung der Gläser weist keinen Einfluss auf diesen Trend auf (siehe Abbildung 4.11 (b)).

Eine Erhöhung des Lithiumanteils in den Glassystemen führt zu geringeren Kristallisationstemperaturen. Durch das Hinzufügen von Aluminiumoxid wird die Kristallisationstemperatur grundsätzlich erhöht. Es ist zu beobachten, dass das Aluminium die Glassysteme gegen Kristallisation stabilisiert.

Besonders stechen die Proben mit einem 1 : 5 und 1 : 6 NW-zu-NB-Verhältnis hervor, da sie keine Kristallisation in den DSC-Messungen zeigen. Zur Überprüfung ist die Tb^{3+} -dotierte LiAlB-Probe mit einem 1 : 5 NW-zu-NB-Verhältnis auch mit höheren Heizraten (20 K/min und 40 K/min) gemessen worden, um ein stärkeres Kristallisationssignal zu erhalten (Abbildung 4.12). Dennoch lässt sich weder eine Kristallisation noch ein Aufschmelzen beobachten. Unter der

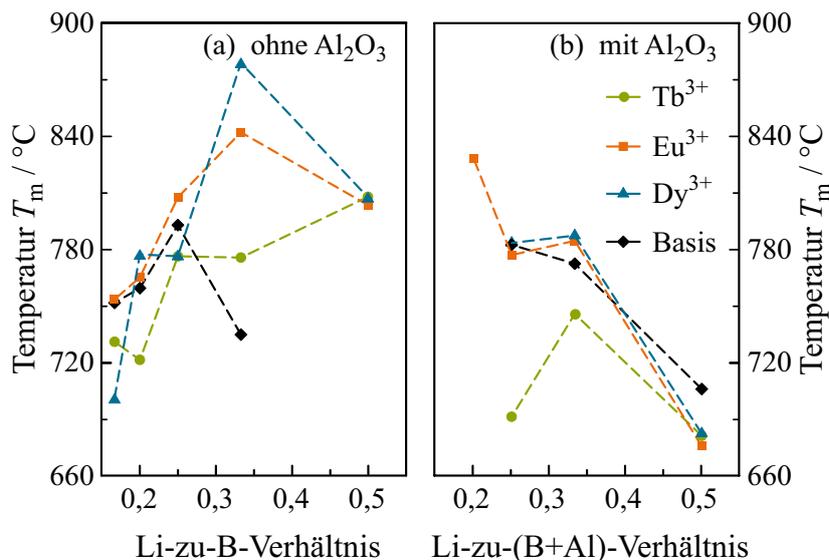


Abbildung 4.11: Beginn des Schmelzvorgangs für unterschiedliche NW-zu-NB-Verhältnisse für die LiB- und LiAlB-Proben. Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinien.

Annahme, dass die Keimbildungsrate so gering ist, dass während einer DSC-Messung keine Kristallisation zu beobachten ist, kann dies auf außerordentlich stabile Glassysteme hinweisen, welche eine extreme Glasbildungsfähigkeit besitzen. Dabei bezeichnet die Glasbildungsfähigkeit die Fähigkeit eines Stoffes, zu einem Glas zu erstarren. Dies wird in der Hruby-Konstante und im Saad-Parameter beschrieben [26, 118, 119] und genauer im Abschnitt 5.1.2 erläutert. Für reines B_2O_3 -Glas ist bekannt, dass es ein sehr stabiles System formt [120]. Die Autoren Zanotto und Cassar vermuten, dass durch schlechte Keimbildung, die durch die atomare Struktur der unterkühlten Boratglasflüssigkeit und ihre isochemischen Kristallphasen zustande kommen kann, die Kristallisation abnormal ist. Ferner wird die Vermutung aufgestellt, dass das Aufbrechen der Boroxolringe im Glas der Kristallisation, welche auf BO_3 -Gruppen basiert, entgegenwirkt [120, 121]. Für die LiAlB-Proben besteht die Möglichkeit, dass das Al_2O_3 die Boroxolringe, die bei diesen Konzentrationen auftauchen, stabilisiert und die Kristallisation dadurch verringert.

Nach der Kristallisation ist in der DSC-Kurve mindestens ein endothermer Peak zu sehen, welcher das Aufschmelzen des Materials kennzeichnet. Für einige Proben wird hier ein multiples Aufschmelzen beobachtet. Bei den Schmelztemperaturen ist kaum ein Trend für die LiB- und LiAlB-Gläser zu erkennen. Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich bei einigen Aufschmelzprozessen eher um Phasenumwandlungen von z. B. α - zur β -Schmelzphase handelt oder dass sich je nach Dotierung noch andere Kristallphasen ausbilden [115]. Außerdem sind manchmal mehrere Schmelzpeaks zu erkennen, welches

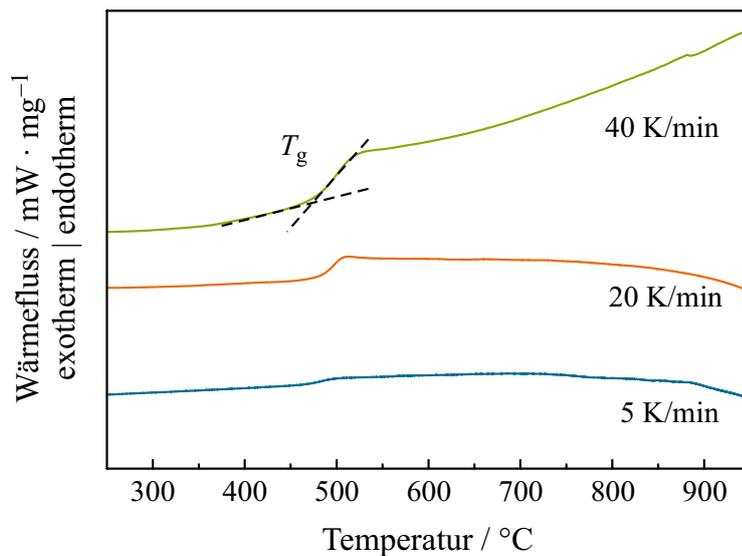


Abbildung 4.12: DSC-Kurven mit unterschiedlichen Heizraten 5 K/min, 20 K/min und 40 K/min für das Tb^{3+} -dotierte LiAlB-Glas mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:5. Die Daten sind mit einem Offset dargestellt.

auf weitere Kristallisationsphasen hindeutet, die beim Kristallisationspeak nicht aufgelöst werden können. Eine weiterführende Analyse erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie in Kapitel 5.

4.3.3 Viskosität

Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist das Glas im Phasenzustand einer unterkühlten Flüssigkeit. Die Viskosität dieser unterkühlten Flüssigkeit ist eine relevante Eigenschaft für die Verarbeitung und Weiterverarbeitung des Glases. Mit Kenntnis der Viskosität im relevanten Temperaturbereich können entweder Glasfasern gezogen werden oder Formgebung für optische Bauelemente wie Linsen stattfinden.

Die Viskosität η kann durch die von Moynihan [122] veröffentlichte Methode aus einer einzigen DSC-Kurve bestimmt werden. Diese Methode ist beschränkt auf Gläser, die eine hohe Temperatur des Glasübergangs aufweisen, was für die hier untersuchten LiB- und LiAlB-Gläser der Fall ist. Für die Bestimmung der Viskosität wird angenommen, dass für alle Flüssigkeiten dieselbe Viskosität bei hohen Temperaturen herrscht. Mit dieser Annahme kann eine Erweiterung der empirischen Angell-Korrelation [123] hergeleitet werden und ergibt [122]:

$$\log_{10}(\eta) = -5 + \frac{14,2}{\left[0,147 (T - T_g^{\text{end}}) \cdot \left((T_g^{\text{end}})^2 \cdot \Delta T\right)^{-1}\right] + 1} \quad (4.1)$$

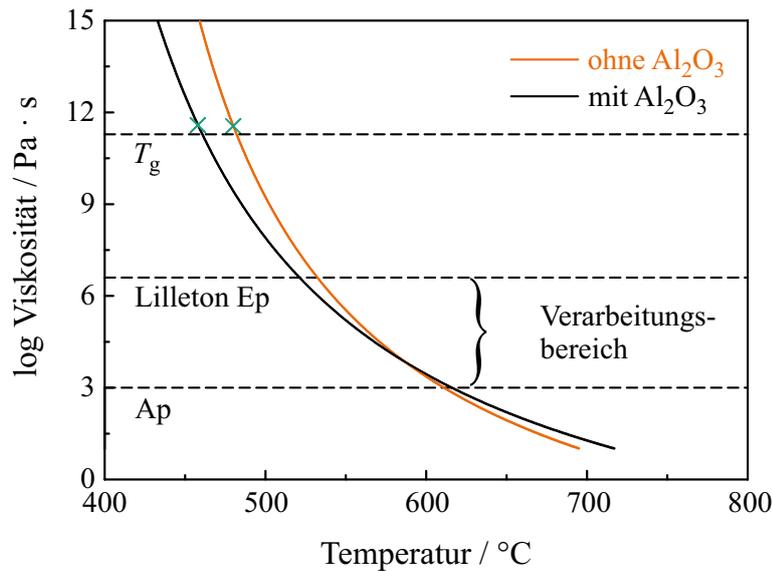


Abbildung 4.13: Viskositätsverlauf, aufgetragen für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 für Eu^{3+} -dotierte LiB- und LiAlB-Gläser. Eingezeichnet sind die theoretischen Viskositätspunkte (gestrichelte Linien) für den Glasübergang sowie die experimentellen Werte (grüne Kreuze) für den Verarbeitungsbereich von Glas: Minimum ($\eta_{\text{Ep}} = 10^{6,6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) und Maximum ($\eta_{\text{Ap}} = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) [55].

mit $\Delta T = (1/T_g - 1/T_g^{\text{end}})$. Nach dem Umformen der Gleichung (4.1) zu

$$T = \left[\frac{14,2}{\log_{10}(\eta) + 5} - 1 \right] \cdot \frac{(T_g^{\text{end}})^2 \cdot \Delta T}{0,147} + T_g^{\text{end}} \quad (4.2)$$

können die dazugehörigen Temperaturen für die gegebenen Viskositätswerte berechnet werden. Hierbei ist T_g^{end} die nach Moynihan [122] bestimmte Endtemperatur des Glasübergangs (siehe Tabelle 4.4) und T_g die Temperatur, bei der der Glasübergang beginnt (siehe Tabelle 4.3). Die materialspezifischen Konstanten [122] sind direkt in die obige Formel substituiert worden.

Mit Gleichung (4.2) kann die Viskosität für alle Proben bestimmt werden. In Abbildung 4.13 ist beispielhaft der Viskositätsverlauf als Funktion der Temperatur aufgetragen für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 sowohl für Eu^{3+} -dotierte LiB- als auch für LiAlB-Gläser. Die theoretische Glastransformationstemperatur liegt bei einem Viskositätswert von $\eta = 10^{11,3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [55]. Die experimentellen Glastemperaturen passen ebenfalls in diesen Bereich und sind für die beiden Proben mit einem Kreuz gekennzeichnet. Einschränkungen zur Berechnung der Viskosität liegen im Bereich der Phasenumwandlungen, da diese im Experiment nicht abgeklärt sind [55].

Mit steigenden Temperaturen verringert sich die Viskosität weiter und der Verarbeitungsbereich wird erreicht. Die minimale Temperatur des Verarbeitungsbereichs entspricht dem Lilleton-Erweichungspunkt (Ep) und liegt bei

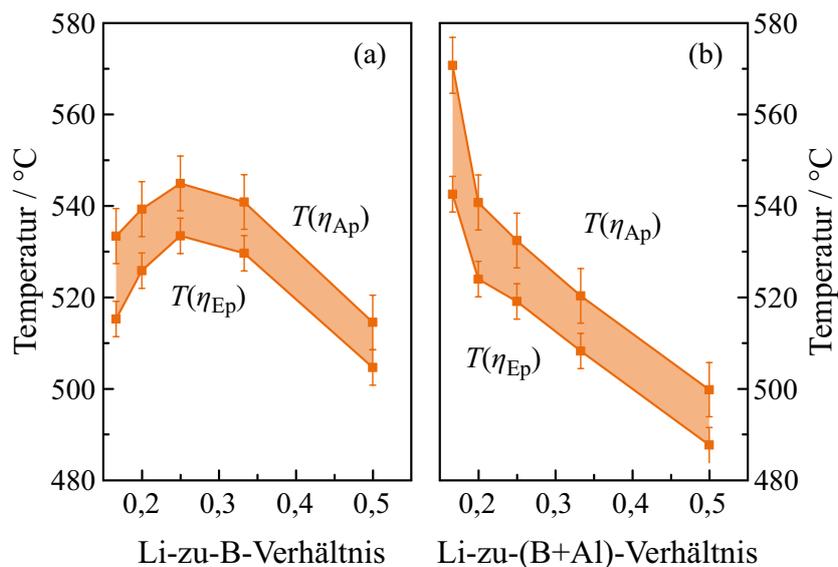


Abbildung 4.14: Verarbeitungsbereich von Glas: Minimum ($\eta_{Ep} = 10^{6,6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) und Maximum ($\eta_{Ap} = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) der Verarbeitungstemperatur sind für das NW-zu-NB-Verhältnis für (a) Eu^{3+} -dotierte LiB- und (b) Eu^{3+} -dotierte LiAlB-Glasproben aufgetragen. Abbildung in Anlehnung an Figure 4 aus [15].

einem Viskositätswert von $\eta_{Ep} = 10^{6,6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Das Maximum der Temperatur im Verarbeitungsbereich wird als Verarbeitungspunkt (Ap) bezeichnet und liegt bei einem Viskositätswert von $\eta_{Ap} = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [55, 124]. Nach diesem Bereich beginnt das Aufschmelzen des Glases bei einer Viskosität von $\eta = 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bis $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Die Berechnung mit einer einzelnen DSC-Kurve in diesem Bereich weicht erheblich von den realen Werten ab [122]. Da allerdings die experimentellen Werte für die Viskosität für diese Arbeit nicht erfasst werden können, bietet die Berechnung hier nur einen Richtwert.

Die eingefärbte Fläche in Abbildung 4.14 entspricht dem Glasverarbeitungsbereich, aufgetragen gegenüber der Temperatur für Eu^{3+} -dotiertes LiB- und LiAlB-Glas. Der Fehler ergibt sich aus der allgemeinen Fehlerfortpflanzung. Die Werte für die minimalen und maximalen Temperaturen, die den Verarbeitungsbereich eingrenzen, sind für alle untersuchten Proben in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die unterschiedlichen Dotierungen verhalten sich im Rahmen des Fehlers sehr ähnlich, weshalb nur die Eu^{3+} -dotierte Serie gezeigt wird. Obwohl Gleichung (4.2) nur eine Näherung für die Viskosität darstellt, ist die Kausalität im Arbeitsbereich gewahrt. Die minimale Temperatur $T(\eta_{Ep})$ befindet sich immer oberhalb der Glastemperatur, während die maximale Temperatur $T(\eta_{Ap})$ geringer ist als die Kristallisationstemperatur.

In Abbildung 4.14 ist zudem der Arbeitsbereich in Abhängigkeit zum NW-zu-NB-Verhältnis dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Arbeitsbereich deutlich von der Lithiumkonzentration abhängt. Für die Eu^{3+} -dotierte LiB-Glasserie steigt die minimale und maximale Temperatur bis zu einem NW-zu-

NB-Verhältnis von 1 : 4 mit steigender Lithiumkonzentration an. Bei weiterer Erhöhung des Lithiumanteils verringert sich der Temperaturbereich wieder, wie in Abbildung 4.14 (a) zu erkennen ist. Abbildung 4.14 (b) zeigt die Eu^{3+} -dotierte LiAlB-Glasserie. Daraus ergibt sich, dass die minimalen und maximalen Temperaturen mit Erhöhung der Lithiumkonzentration fast linear abnehmen. Für beide Glassysteme ist hingegen zu erkennen, dass die Gläser mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 die geringsten minimalen und maximalen Temperaturen im Arbeitsbereich zeigen. Jedoch liegen diese Werte für die LiAlB-Proben 10°C unterhalb der LiB-Proben.

Der Viskositätsverlauf für Boratglas ist typisch für eine relativ fragile Schmelze [123]. Das Verhalten der LiB-Gläser wird von Shelby [55] erklärt durch die Veränderung der Dissoziation der Boroxolgruppen unter Einfluss von steigenden Temperaturen. Das Maximum in der isokomen Darstellung (siehe Abbildung 4.14) des Arbeitsbereichs entsteht durch die Umwandlung der BO_3 zu BO_4 -Gruppen, die das Netzwerk mit steigender Lithiumkonzentration stärken. Die bei weiterer Zunahme der NW-Konzentration entstehenden nicht-bindenden Sauerstoffe schwächen das Netzwerk wieder [55]. Aus vorangegangenen Forschungsergebnissen ergibt sich für reines LiB-Glas ein Maximum zwischen 25 mol% und 33 mol% [55, 125]. Bei allen Proben liegt das Maximum allerdings bei etwa 20 mol%, mit Ausnahme der Tb^{3+} -dotierten Gläser (etwa 25 mol%). Dies spricht weiter für ein Abdampfen von Bor beim Herstellungsprozess. Die LiAlB-Proben sollten denselben isokomen Verlauf im Verarbeitungsbereich zeigen wie LiB-Glas, da geringe Mengen von $\text{Al}_2\text{O}_3 < 20 \text{ mol}\%$ kaum Einfluss auf den Verlauf oder die Temperatur haben sollten [55, 74]. Diese Diskrepanz der Literatur gegenüber kann nicht erklärt werden.

Tabelle 4.4: Glasübergangsendtemperatur (T_g^{end}) zur Viskositätsberechnung für die verschiedenen Proben. Der Viskositätsbereich ist charakterisiert durch die Temperatur am Lilliton-Erweichungspunkt $T(\eta_{\text{Ep}})$ und am Arbeitspunkt $T(\eta_{\text{Ap}})$.

Serie	Dotierung	NW-zu-NB-Verhältnis	T_g^{end} / °C	$T(\eta_{\text{Ep}})$ / °C	$T(\eta_{\text{Ap}})$ / °C
Lithium-Boratglas (LiB)	Tb ₄ O ₇	1:6	503	512	537
		1:5	501	507	522
		1:4	520	526	541
		1:3	528	532	542
		1:2	512	515	524
	Eu ₂ O ₃	1:6	507	515	533
		1:5	520	526	539
		1:4	529	533	545
		1:3	525	530	541
		1:2	500	505	515
	Dy ₂ O ₃	1:6	469	476	492
		1:5	511	516	529
		1:4	500	529	540
		1:3	522	527	536
		1:2	500	504	514
	Basis	1:6	485	494	516
		1:5	503	510	526
		1:4	524	529	543
1:3		523	528	539	
Lithium-Aluminium-Boratglas (LiAlB)		Tb ₄ O ₇	1:6	528	544
	1:5		515	525	549
	1:4		515	521	537
	1:3		513	518	530
	1:2		488	491	500
	Eu ₂ O ₃	1:6	531	543	571
		1:5	517	524	541
		1:4	514	519	532
		1:3	503	508	520
		1:2	483	488	500
	Dy ₂ O ₃	1:6	517	527	553
		1:5	511	518	536
		1:4	511	516	529
		1:3	501	506	518
		1:2	476	480	491
	Basis	1:6	509	519	546
		1:5	505	514	535
		1:4	510	517	533
1:3		503	509	522	
1:2		492	494	507	



Abbildung 4.15: Mit den SE Tb^{3+} -, Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierte LiB- (links) und LiAlB-Gläser (rechts) unter UV-Anregung mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6.

4.4 Optische Eigenschaften der LiB- und LiAlB-Glasserien

Ein optischer Aktivator im lumineszierenden Glassystem sorgt bei Anregung im ultravioletten bis blauen Spektralbereich für die Konversion des Lichts. Die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Seltenen Erden kombiniert mit LiB- und LiAlB-Glas besitzen diese Eigenschaften. Dafür müssen die Ionen Tb^{3+} , Eu^{3+} und Dy^{3+} in die Glasmatrix integriert werden. Die Quanteneffizienz, welche das Verhältnis von emittierter Strahlung zur absorbierten Strahlung angibt, dient hierbei als eine wichtige Größe zur Quantifizierung der Leuchteigenschaften. Das heißt, bei einer QE von 100% werden genauso viele Photonen durch die SE absorbiert, wie mit geringerer Energie wieder emittiert werden. Jedoch können die angeregten Zustände mit einer von der Glasmatrix abhängigen Wahrscheinlichkeit auch nichtstrahlend mithilfe von Phononen und anderen weniger bedeutenden Prozessen relaxieren. Da dabei kein Photon im sichtbaren Spektrum emittiert wird, führt dies zu einer Verringerung der QE. Unter Anregung einer UV-Lampe lassen sich die unterschiedlichen Farbeindrücke der dotierten Gläser ausmachen. In Abbildung 4.15 weisen die LiB- und LiAlB-Gläser mit Tb^{3+} - einen grünlichen, mit Eu^{3+} - einen rötlichen und mit Dy^{3+} -Dotierung einen weißlichen Farbeindruck auf. Dies zeigt bereits, dass sich die Emission der SE untereinander erheblich unterscheidet. Die Konzentration der SE in den Glassystemen beträgt für Tb^{3+} -dotierte Gläser 0,5 mol%, für Eu^{3+} -dotierte Gläser 1,0 mol% und für Dy^{3+} -dotierte Gläser 0,5 mol%. Die optischen Eigenschaften der undotierten Gläser werden nicht untersucht.

Am Anfang des Abschnitts werden die Untersuchungen zum Transmissionsvermögen und zur Photolumineszenz der mit SE dotierten LiB- und

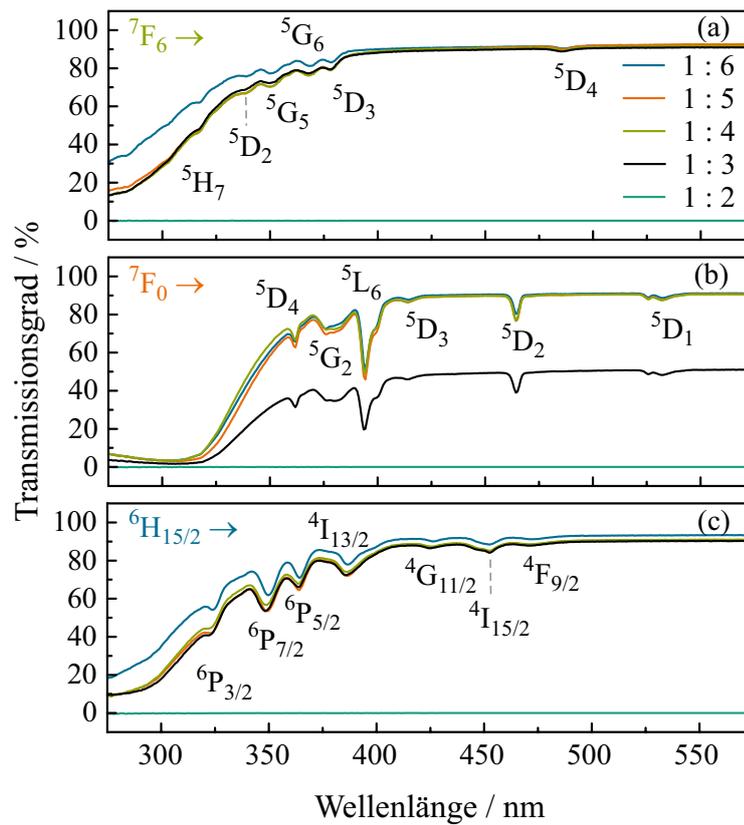


Abbildung 4.16: Transmissionsgrad in Abhängigkeit von den verschiedenen NW-zu-NB-Verhältnissen für (a) Tb^{3+} -, (b) Eu^{3+} - und (c) Dy^{3+} -dotierte LiAlB-Gläser. Die dazugehörigen Elektronenübergänge sind gekennzeichnet.

LiAlB-Gläser vorgestellt. Alle Messungen werden im Quanteneffizienzmessplatz durchgeführt, um den experimentellen Fehler gering zu halten. Die QE-Messungen geben einen Aufschluss über den Einfluss des NW-zu-NB-Verhältnisses auf die Effizienz des Leuchtstoffes. Eine Übersicht der mit SE dotierten LiB- und LiAlB-Gläser ist in Tabelle 4.1 und die verwendeten Chemikalien für die Gläser sind in Tabelle A.1 und A.2 zu finden.

4.4.1 Transmissionsvermögen

Die Absorptionslinien der SE für die LiB- und LiAlB-Gläser sind durch die Messung des Transmissionsvermögens aufgenommen. In Abbildung 4.16 wird das Transmissionsvermögen für die verschiedenen Netzwerkverhältnisse für die LiAlB-Glasmatrix vorgestellt. Sie stehen dabei exemplarisch auch für die LiB-Glasmatrix. Im Wellenlängenbereich von 275 nm bis 400 nm steigt das Transmissionsvermögen auf das maximale Transmissionsvermögen von 91 % an. In den Kurven sind Minima zu erkennen, die durch die Absorption des Anregungslichtes der SE erklärt werden. Die Eu^{3+} -Probe mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 zeigt ein um 40 % reduziertes Transmissionsvermögen, da die Probe teilkristallin ist. Für alle spontan kristallisierten Proben (NW-

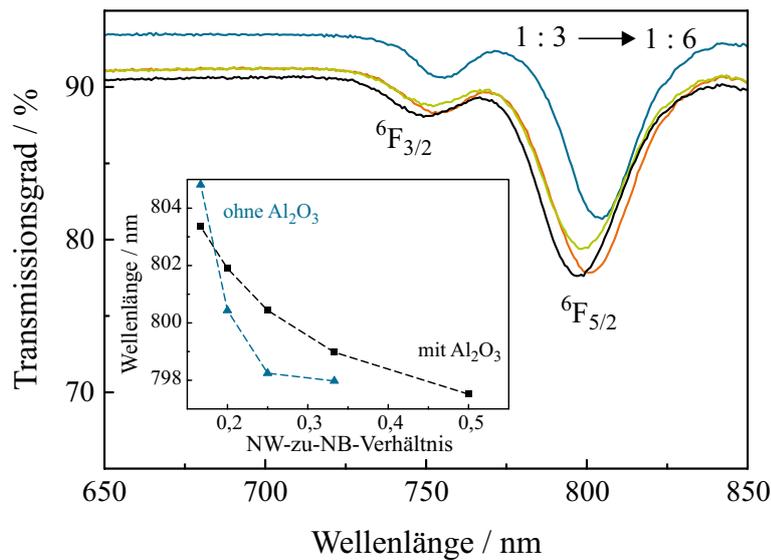


Abbildung 4.17: Transmissionsgrad in Abhängigkeit von den verschiedenen NW-zu-NB-Verhältnissen für die Dy^{3+} -dotierten LiAlB-Proben im nahinfraroten Spektralbereich. Der Einschub zeigt die Wellenlängenverschiebung der ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ -Absorption in Abhängigkeit vom NW-zu-NB-Verhältnis für LiB- und LiAlB-Proben. Die dazugehörigen Elektronenübergänge sind gekennzeichnet.

zu-NB-Verhältnis 1 : 2) ist kein Transmissionsvermögen zu messen. Die Tb^{3+} - und Dy^{3+} -Proben (NW-zu-NB-Verhältnis 1 : 2) zeigen jedoch eine verschobene Glasabsorption, welches vermutlich auf leichte Verschmutzungen bei der Herstellung, beispielsweise durch Barium, zurückzuführen ist [43].

Im Wellenlängenbereich bis 400 nm werden aufgrund der intrinsischen Absorption von Elektronen in die Leitungsbandverteilung angehoben, sodass das Glas nicht mehr in diesem Wellenlängenbereich transparent ist [17, 107]. Die Transparenz von Boratglas erstreckt sich von 400 nm bis 4000 nm [126]. Die Glasabsorption überlagert teilweise die extrinsische Absorption der SE. Die Tb^{3+} -dotierten Proben in Abbildung 4.16 (a) zeigen die für Tb^{3+} typischen Übergänge vom Grundzustand ${}^7\text{F}_6$ zu den Anregungszuständen ${}^5\text{H}_7$ (317 nm), ${}^5\text{D}_2$ (337 nm), ${}^5\text{G}_5$ (353 nm), ${}^5\text{G}_6$ (367 nm), ${}^5\text{D}_3$ (378 nm) und ${}^5\text{D}_4$ (486 nm).

Die Absorptionslinien der Eu^{3+} -Ionenübergänge beginnen vom Grundzustand ${}^7\text{F}_0$ (Abbildung 4.16 (b)). Die angeregten Zustände sind ${}^5\text{D}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) mit den dazugehörigen Wellenlängen 531 nm, 464 nm, 414 nm und 363 nm. Außerdem ist die Absorption von ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{G}_2$ und ${}^5\text{H}_4$ mit den Wellenlängen 396 nm, 382 nm und 319 nm zu sehen. Der ${}^5\text{L}_6$ -Übergang sticht durch seine hohe Absorption hervor [76, 127].

Für Dysprosium sind die Absorptionslinien im Transmissionsspektrum den Übergängen vom Grundzustand ${}^6\text{H}_{15/2}$ zu den angeregten Zuständen ${}^6\text{P}_{3/2}$ (326 nm), ${}^6\text{P}_{7/2}$ (352 nm), ${}^4\text{P}_{5/2}$ (366 nm), ${}^4\text{I}_{13/2}$ (388 nm), ${}^4\text{G}_{11/2}$ (428 nm), ${}^4\text{I}_{15/2}$ (452 nm) und ${}^4\text{F}_{9/2}$ (486 nm) zuzuordnen (Abbildung 4.16 (c)) [128].

Im nahinfraroten Spektralbereich können für die Dy^{3+} -dotierten LiAlB-Proben noch zwei weitere Übergänge von ${}^6\text{H}_{15/2}$ auf ${}^6\text{F}_{3/2}$ und ${}^6\text{F}_{5/2}$ ausgemacht werden, wie in Abbildung 4.17 gezeigt. Beide Übergänge verschieben sich mit Veränderung der Lithiumkonzentration. Im Einschub von Abbildung 4.17 ist die Wellenlängenverschiebung des prominenteren Übergangs ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ für die unterschiedlichen Konzentrationen im LiB- und LiAlB-Glassystem aufgetragen. Die Reduzierung des Lithiumanteils im Glas verschiebt die Absorption zu größeren Wellenlängen und die Wellenlänge ändert sich dabei um maximal 7 nm. Die benötigte Energie zur Absorption verringert sich also mit sinkender Lithiumkonzentration. Anscheinend koppeln diese Zustände besonders gut an das Kristallfeld und könnten in zukünftigen Experimenten möglicherweise quantitative Aussagen über das Kristallfeld ermöglichen.

4.4.2 Quanteneffizienz und Emissionsspektrum

Im Folgenden werden die Quanteneffizienz und Emissionsspektren untersucht. Die mit SE dotierten LiB- und LiAlB-Glassysteme werden hierbei für verschiedene NW-zu-NB-Verhältnisse im Bereich von 1 : 6 bis 1 : 2 betrachtet. In Abbildung 4.18 sind exemplarisch die Quanteneffizienzen und die normierte Photolumineszenz der SE-Ionen Tb^{3+} , Eu^{3+} und Dy^{3+} für die LiAlB-Gläser mit dem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 abgebildet.

Abbildung 4.18 (a) zeigt die QE (schwarz) und das Photolumineszenzspektrum (grün) der Emission für das Tb^{3+} -dotierte Glas bei einer Anregungswellenlänge von 378 nm. Die beobachteten Übergänge stimmen mit den Absorptionslinien der Transmissionsmessung überein (siehe Abschnitt 4.4.1). Die höchste QE für das Tb^{3+} -dotierte Glas beträgt etwa 44 % bei einer Anregungswellenlänge von 486 nm und entspricht dem Übergang ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$. Die Elektronen werden aus dem Grundzustand ${}^7\text{F}_6$ in den angeregten Zustand ${}^5\text{D}_3$ gebracht, von dem sie nichtstrahlend auf das angeregte Niveau ${}^5\text{D}_4$ relaxieren. Zu erkennen sind im Emissionsspektrum die Übergänge vom angeregten Zustand ${}^5\text{D}_4$ zu den Grundzuständen ${}^7\text{F}_6$ (489 nm), ${}^7\text{F}_5$ (542 nm), ${}^7\text{F}_4$ (587 nm) und ${}^7\text{F}_3$ (622 nm) [76]. Die Intensität des Übergangs von ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ist der dominante und führt für das Auge sichtbar zu dem grünlichen Farbeindruck der Emission.

Abbildung 4.18 (b) zeigt die QE (schwarz) und das Photolumineszenzspektrum (orange) der Emission bei einer Anregungswellenlänge von 396 nm für die Eu^{3+} -dotierten Gläser bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2. Die QE entspricht den typischen Absorptionslinien von Eu^{3+} -Übergänge beginnend vom Grundzustand ${}^7\text{F}_0$. Das Maximum der QE liegt hier bei 74 % beim Übergang ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, welcher der Wellenlänge 396 nm entspricht. Vom Grundzustand werden die Elektronen bei dieser Anregung auf das Niveau ${}^5\text{L}_6$ gepumpt, um von dort nichtstrahlend in mehreren Schritten nach ${}^5\text{D}_0$ zu relaxieren. Von diesem Energieniveau relaxiert das System weiter unter Aussendung eines Photons auf die Grundzustände ${}^7\text{F}_0$ (578 nm), ${}^7\text{F}_1$ (591 nm), ${}^7\text{F}_2$ (613 nm), ${}^7\text{F}_3$ (653 nm) und ${}^7\text{F}_4$ (702 nm) zurück.

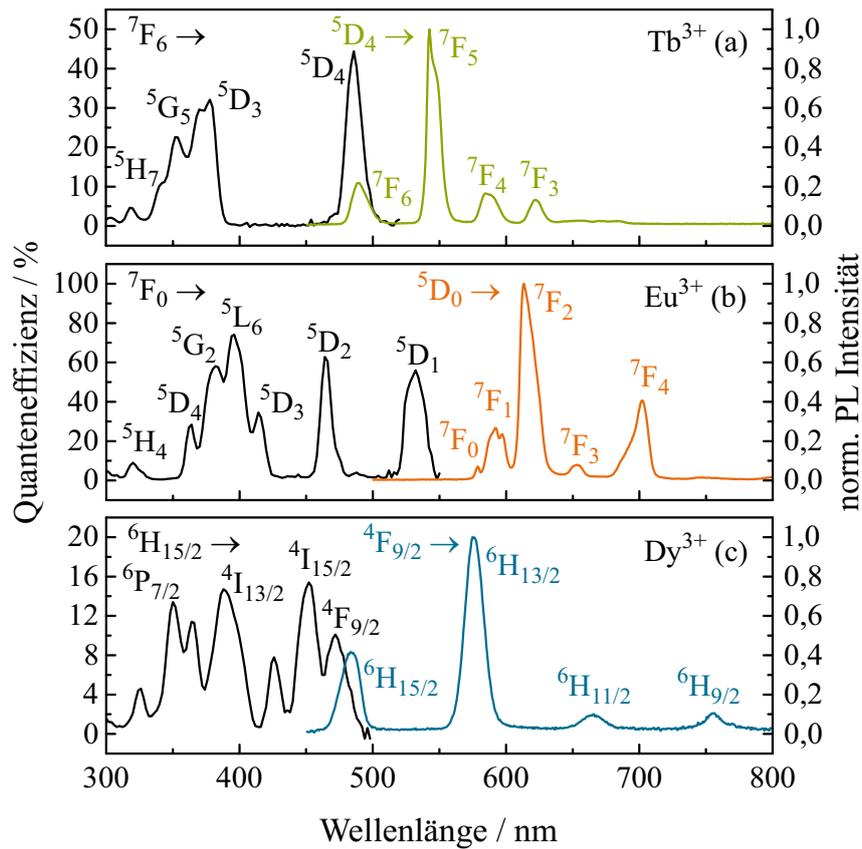


Abbildung 4.18: Quanteneffizienz und Photolumineszenz für LiAlB-Gläser mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Emissionsspektren wurden für eine Anregungswellenlänge von (a) 378 nm (Tb^{3+}), (b) 396 nm (Eu^{3+}) und (c) 388 nm (Dy^{3+}) aufgenommen. Die dazugehörigen elektronischen Übergänge sind gekennzeichnet. Abbildung in Anlehnung an Figure 5 aus [15].

Die dominanteste Emissionslinie ist die des Übergangs ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, welcher zum Großteil zum rötlichen Farbeindruck für das menschliche Auge beiträgt. In der Literatur wird bei einer geraden Anzahl an Elektronen das folgende Emissionsverhalten erwartet: Ausgehend von $J = 0$ im angeregten Zustand sind die Übergänge in den Grundzustand mit ungeradem ΔJ von geringer Intensität [57], wobei J den Gesamtdrehimpuls und ΔJ die Änderung des Gesamtdrehimpulses beschreibt. Dies passt auch zu den beobachteten Emissionen im LiB- und LiAlB-Glassystem.

Abbildung 4.18 (c) zeigt die Quanteneffizienz (schwarz) und das Photolumineszenzspektrum (blau) der Emission bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm für Dy^{3+} -dotiertes Glas. Die Übergänge des Dy^{3+} -Ions sind in der Quanteneffizienz analog zur Absorption im Transmissionsspektrum zu erkennen. Die Anregung erfolgt vom Grundzustand ${}^6H_{15/2}$. Bei Dy^{3+} -dotierten Gläsern ist die höchste Quanteneffizienz bei der Wellenlänge 388 nm zu finden, welche dem Übergang von ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ entspricht. Bei dem gezeigten Glas liegt der Wert bei 15 % und ist damit der geringste von allen untersuchten Gläsern. Die scharfen Emissionslinien (blau) gehören zu den Übergängen vom angeregten Zustand ${}^4F_{9/2}$ in die Grundzustände ${}^6H_{15/2}$ (484 nm), ${}^6H_{13/2}$ (575 nm), ${}^6H_{11/2}$ (666 nm) und ${}^6H_{9/2}$ (756 nm). Vom Grundzustand werden die Elektronen auf das Niveau ${}^4I_{15/2}$ angeregt und relaxieren nichtstrahlend nach ${}^4F_{9/2}$. Im Emissionsspektrum sind zwei starke Übergänge zu beobachten: die Übergänge ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ und ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$. Hinzu kommen die zwei schwachen Übergänge ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ und ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Der weißliche Farbeindruck (siehe Abbildung 4.15) entsteht hauptsächlich durch eine Kombination aus dem gelblichen ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ Übergang, dem bläulichen ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ Übergang und dem violetten Anregungslicht.

Emission in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler

Um herauszufinden, ob die Netzwerkveränderung des Glases Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat, können neben dem Transmissionsvermögen (siehe Abschnitt 4.4.1) die Intensitäten der Übergänge gezielt untersucht werden. Die Emissionsübergänge sind im Termschema in Abbildung 4.19 zur Übersicht aufgeführt. Die SE-Ionen Tb^{3+} , Eu^{3+} und Dy^{3+} sind durch die nicht vollständig gefüllte $4f$ -Schale von den äußeren $5s$ - und $5p$ -Schalen abgeschirmt und reagieren somit weniger empfindlich auf das Kristallfeld. Diese $4f$ -Schale ist optisch aktiv, sodass die strahlenden Übergänge innerhalb dieser Schale zustande kommen, ohne eine Änderung der Parität zu benötigen. Für den magnetischen Dipolübergang (MD) gilt jedoch die Auswahlregel $\Delta l = 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$ (ohne $0 \rightarrow 0$). In den SE können aber auch elektrische Dipolübergänge nachgewiesen werden. Die elektrischen Dipolübergänge sind durch die Laport-Auswahlregel (die Drehimpulsquantenzahl $\Delta l = \pm 1$, Gesamtdrehimpulsquantenzahl $\Delta J \leq 2l$ mit $l = 3$) eigentlich verboten. Durch das Kristallfeld werden erzwungene elektrische Dipolübergänge (ED) erlaubt und Zustände mit unterschiedlicher Parität mischen sich mit Zuständen in der $4f$ -Schale. Dadurch wird ein Einfluss des Kristallfeldes der Glasmatrix hauptsächlich auf die ED-Übergänge erwartet.

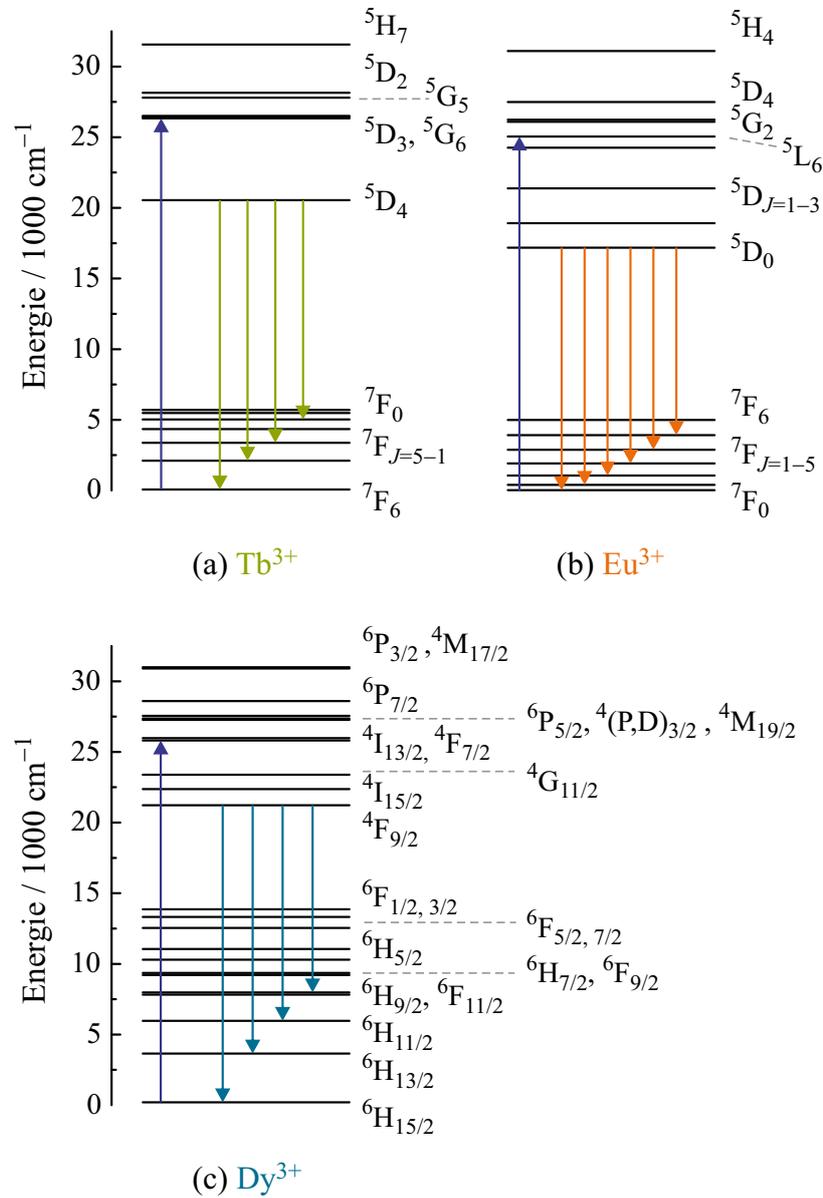


Abbildung 4.19: Termschema der Ionen (a) Tb^{3+} , (b) Eu^{3+} und (c) Dy^{3+} mit den Übergängen für die Emission im LiAlB-Glas.

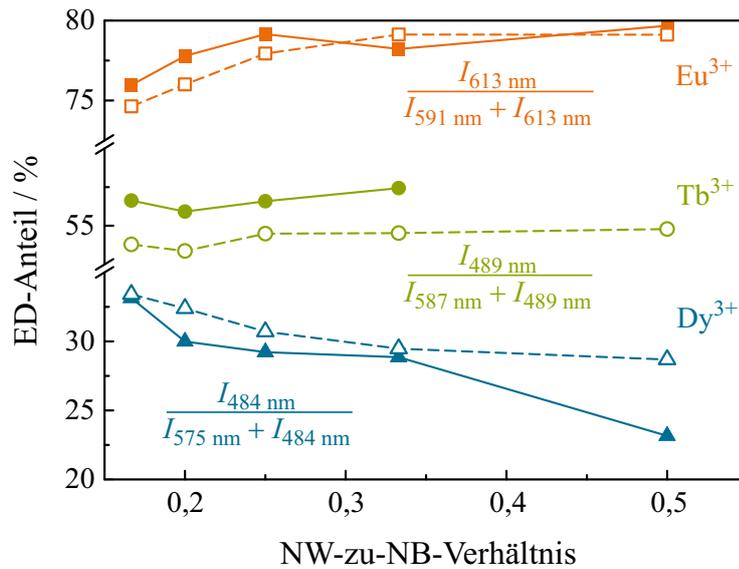


Abbildung 4.20: Der Vergleich der Intensitäten der elektromagnetischen und magnetischen Dipolübergänge, berechnet nach Gleichung (4.3) für Tb^{3+} , Eu^{3+} und Dy^{3+} im (gefüllte Symbole) LiB- und (ungefüllte Symbole) LiAlB-Glassystem. Die Linien dienen der Übersicht.

Um den Einfluss des Kristallfeldes für die LiB- und LiAlB-Proben zu sehen, werden die Peakintensitäten I_{ED} und I_{MD} ausgewertet nach:

$$\text{ED-Anteil} = \frac{I_{\text{ED}}}{I_{\text{MD}} + I_{\text{ED}}}. \quad (4.3)$$

Darüber hinaus werden die Emissionsspektren mit der Anregungswellenlänge 378 nm (Tb^{3+} -Proben), 396 nm (Eu^{3+} -Proben) und 388 nm (Dy^{3+} -Proben) verwendet.

Wie aus Abbildung 4.19 (a) hervorgeht, sind die Übergänge im Tb^{3+} -Emissionsspektrum zum überwiegenden Teil magnetische Dipolübergänge. Der einzige im LiB- und LiAlB-Glassystem sichtbare ED-Übergang ist ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$. Für die unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse ist in Abbildung 4.20 der ED-Anteil für die Intensität $I_{\text{ED}, 489 \text{ nm}}$ von ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ und die Intensität $I_{\text{MD}, 587 \text{ nm}}$ von ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ aufgetragen. Die LiB-Proben (gefüllte Kreise) zeigen einen Datenpunkt weniger, da kein Licht durch die spontan kristallisierten Proben (NW-zu-NB Verhältnis von 1:2) emittiert wird. Der Anteil an ED-Emission zum Spektrum ist nahezu linear für alle unterschiedlichen Lithiumkonzentrationen. Die Werte für LiB- und LiAlB-Glas unterscheiden sich um 3 %, wobei die LiAlB-Proben immer einen geringeren ED-Anteil an Intensität aufweisen. Da die Hauptintensitäten der Tb^{3+} -Emission von den magnetischen Dipolübergängen kommen, wird nur ein geringer signifikanter Einfluss auf die Emission für die unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse festgestellt. Demnach ist die Emission von Tb^{3+} -Proben sehr stabil gegenüber Netzwerkveränderungen.

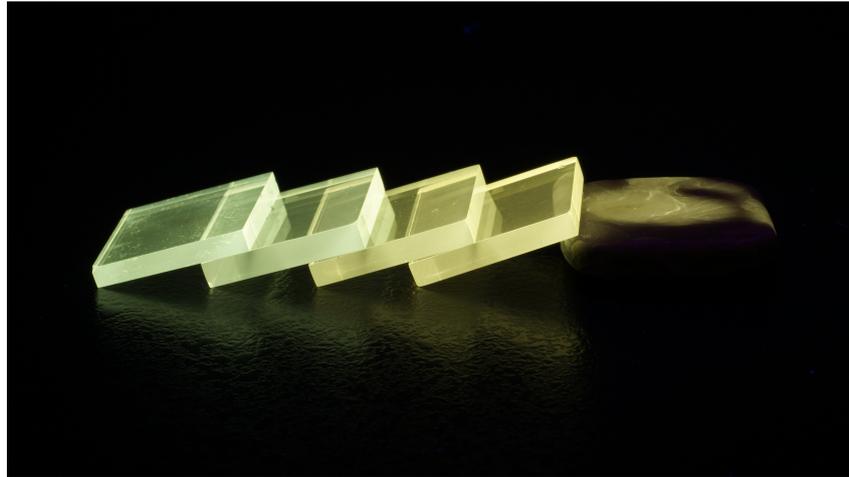


Abbildung 4.21: Anregung der Dy^{3+} -dotierten LiB-Glasserie mit UV-Licht. Von links nach rechts 1:6, 1:5, 1:4, 1:3, 1:2 NW-zu-NB-Verhältnis. Abbildung aus [79].

Im Gegensatz zu Terbium mit seinen MD-Übergängen zeichnet sich Europium durch zwei intensive ED-Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{J=2,4}$ aus. Diese besitzen aufgrund der geringen Symmetrie eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber dem MD-Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (siehe Abbildung 4.19 (b)) [129]. Der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ist hypersensitiv und sollte daher sehr sensibel auf die Veränderungen im Kristallfeld reagieren [127]. Das gesamte Emissionsspektrum wird somit von ED-Übergängen dominiert. Der Vergleich der Intensität $I_{\text{ED}, 613 \text{ nm}}$ des Übergangs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ und der MD-Übergangsintensität $I_{\text{MD}, 591 \text{ nm}}$ spiegelt dies mit seinen Werten zwischen 75 % und 80 % für LiB- und LiAlB-Gläser in Abbildung 4.20 wider. Für die unterschiedlichen NW-Konzentrationen ist ein Anstieg der relativen Intensität bei einer Erhöhung der Lithiumkonzentration von 1:6 auf 1:4 festzustellen. Die aluminiumhaltigen Proben liegen hier geringfügig niedriger. Die Reduktion der ED-Intensität deutet auf eine Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit für ED-basierte Übergänge aufgrund der veränderten Glasmatrix hin. Durch eine weiter steigende Lithiumkonzentration verändert sich der ED-Anteil an der Intensität jedoch kaum.

Das Termschema in Abbildung 4.19 (c) für Dysprosium ist sehr komplex. Der Übersichtlichkeit halber werden nicht alle Zustände aufgelistet und nur die hier relevanten aufgezeichnet. Ein vollständiges Termschema kann beispielsweise in [128] nachgeschlagen werden. Der im gelben Spektralbereich liegende Übergang ist ein MD-Übergang ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (Intensität $I_{\text{MD}, 575 \text{ nm}}$), wohingegen im blauen Spektralbereich ein erzwungener ED-Übergang mit der Intensität $I_{\text{ED}, 484 \text{ nm}}$ (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) vorliegt [49, 58]. Der ED-Anteil am Spektrum (siehe Abbildung 4.20) steigt mit sinkender Lithiumkonzentration an, sodass der Maximalwert bei 34 % bei einer 1:6 Zusammensetzung ist. Die Werte der LiAlB-Proben liegen oberhalb der LiB-Proben. Der ED-Übergang reagiert besonders sensitiv auf das Glasnetzwerk. Die Veränderung der Glasnetzwerkstruktur (siehe Abschnitt 4.2.2) scheint die Übergangswahrscheinlichkeit für den erzwungenen ED-Übergang zu erhöhen. Da die beiden Übergänge einen

Hauptanteil am Emissionsspektrum haben, kann dies auch in der Farbmischung für das menschliche Auge wahrgenommen werden. Die Farbverschiebung wird in Abbildung 4.21 für die LiB-Serie unter UV-Anregung gezeigt. Die Proben werden von leicht grüngelblich mit steigendem Lithiumanteil immer gelblicher.

Zusammenfassend reagieren die Emissionen der Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierten Glasserie mit Intensitätsveränderungen im PL-Spektrum auf die unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse von 1:6 bis 1:4. Wobei sich dies bei Dy^{3+} -dotiertem Glas in einem sichtbareren Shift des Farbeindrucks ausdrückt. Damit hat die Umstrukturierung des Netzwerkes durchaus Einfluss auf die Emission. Die Tb^{3+} -dotierten Glasserien verhalten sich erwartungsgemäß konstant.

Quanteneffizienz in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler

In Abbildung 4.22 sind die Quanteneffizienzwerte in Abhängigkeit vom NW-zu-NB-Verhältnis für die (links) LiB- und die (rechts) LiAlB-Proben dargestellt. Als Anregungswellenlängen sind immer die beiden intensivsten Übergänge der SE-Ionen Tb^{3+} , Eu^{3+} und Dy^{3+} gewählt, deren Werte in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind. Bei allen LiB-Proben mit einem 1:2 NW-zu-NB-Verhältnis fällt der QE-Wert stark ab, da die Proben auskristallisiert sind und keine Transmission gemessen wird (siehe Abschnitt 4.1.1 und 4.4.1).

Die QE-Werte für die Tb^{3+} -dotierte Glasserie sind aus den beiden Banden mit der höchsten QE ausgewertet, welche die Absorption von ${}^7\text{F}_6$ nach ${}^5\text{D}_3$ und ${}^5\text{D}_4$ mit den Wellenlängen 378 nm und 486 nm widerspiegeln. Im Falle der LiB-Probenserie ist im Rahmen der Messungenauigkeit die QE bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 zu 1:3 stabil bei etwa 60 % (486 nm) und 50 % (378 nm). Für die Tb^{3+} -dotierte LiAlB-Serie sind die QE-Werte niedriger als für die LiB-Proben. Dieser Unterschied ist für niedrige Lithiumkonzentrationen am deutlichsten zu erkennen und beträgt für die 486-nm und 378-nm Anregung etwa 15–20 %. Die QE-Werte verhalten sich bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 bis 1:3 im Rahmen der Messgenauigkeit stabil. Allerdings zeigen die Proben bei einem 1:2 NW-zu-NB-Verhältnis eine signifikante Verringerung der QE für beide Anregungswellenlängen.

Die QE-Werte für die Eu^{3+} -dotierte Serie werden in Abbildung 4.22 (b) für die Anregungswellenlängen 396 nm und 382 nm gezeigt. Für die 396-nm Anregung bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 bis 1:4 der LiB-Proben liegen die QE-Werte konstant bei 90 %. Außerdem ist festzustellen, dass das NW-zu-NB-Verhältnis von 1:3 bereits teilkristallin ist, wodurch die QE reduziert wird. Dasselbe Verhalten wird ebenfalls für die 382-nm Anregung beobachtet, wobei die QE-Werte um etwa 15–20 % geringer sind als die für 396-nm Anregung. Für die LiAlB-Proben ist zu erkennen, dass die Quanteneffizienzwerte geringfügig reduziert sind im Vergleich zu der LiB-Glasserie. Eine Tendenz zu wesentlich geringeren Werten wie bei Tb^{3+} kann nicht beobachtet werden. Allerdings fällt auf, dass innerhalb der Serie das Glas mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:2 einen bis zu 11 %-Punkte geringeren QE-Wert hat als die lithiumärmeren Konzentrationen.

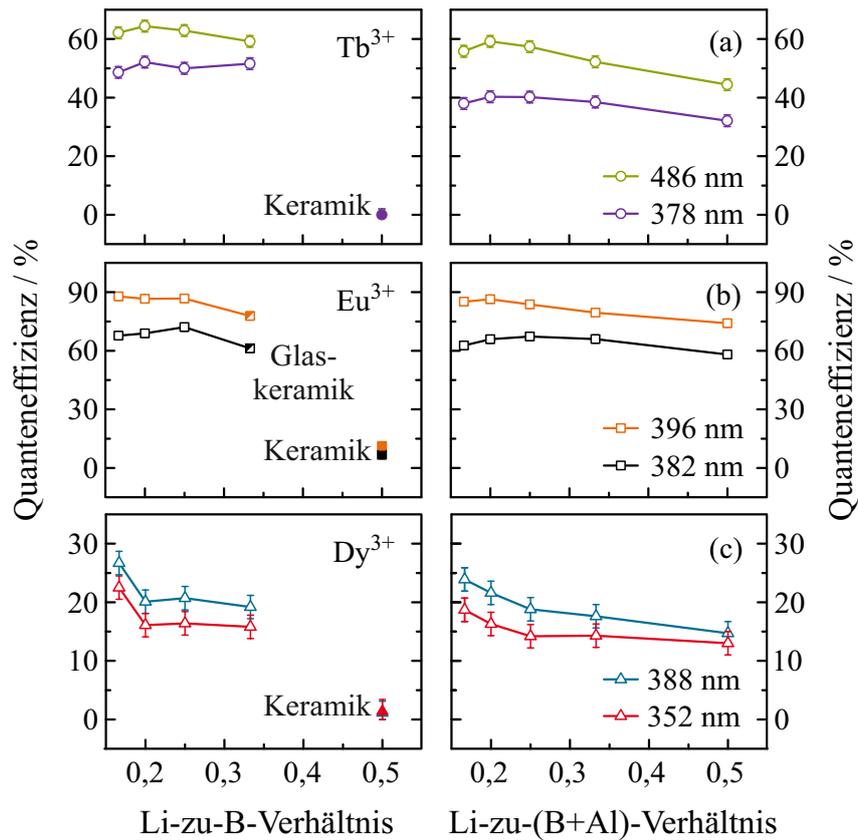


Abbildung 4.22: Quanteneffizienz versus NW-zu-NB-Verhältnis für die (links) LiB-Serie und die (rechts) LiAlB-Serie. Die QE-Werte für (a) Tb^{3+} , (b) Eu^{3+} und (c) Dy^{3+} sind bei den im Bild beschriebenen Wellenlängen bestimmt worden. Abbildung in Anlehnung an Figure 6 aus [15].

Tabelle 4.5: Quanteneffizienzwerte für die Tb³⁺-, Eu³⁺- und Dy³⁺-dotierten LiB- und LiAlB-Proben.

Serie NW-zu-NB- Verhältnis		Tb ³⁺ -dotiert		Eu ³⁺ -dotiert		Dy ³⁺ -dotiert	
		QE / %		QE / %		QE / %	
		378 nm	486 nm	382 nm	396 nm	352 nm	388 nm
LiB-Glas	1 : 6	49	62	68	88	23	27
	1 : 5	52	64	69	87	16	20
	1 : 4	50	63	72	87	16	21
	1 : 3	52	59	61	78	16	19
	1 : 2	0	0	7	11	1	1
LiAlB-Glas	1 : 6	38	56	63	85	19	24
	1 : 5	40	59	66	86	16	22
	1 : 4	40	57	67	84	14	19
	1 : 3	39	52	66	80	14	18
	1 : 2	32	44	58	74	13	15

Abbildung 4.22 (c) zeigt analog die Ergebnisse für die Dy³⁺-dotierte Glasserie. Für beide Quanteneffizienzen in Abhängigkeit vom NW-zu-NB-Verhältnis ergibt sich, dass die höchsten Werte für die niedrigste Lithiumkonzentration erreicht werden. Diese beträgt im Maximalfall bei den LiB-Proben $QE_{388\text{ nm}} = 27\%$ bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6. Für höhere Li-Konzentrationen sinken die Werte auf etwa 20 % (388 nm) und 15 % (352 nm) für die Dy³⁺-dotierten LiB-Gläser. Die QE-Werte der Dy³⁺-dotierten LiAlB-Serie ähneln den Quanteneffizienzen der LiB-Serie. Auch hier sind ähnlich der Eu³⁺-dotierten Glasserie geringe Veränderungen bei den QE-Werten (in Abhängigkeit vom NW) im Rahmen der Messgenauigkeit festzustellen. Der Unterschied zwischen den Verhältnissen 1 : 6 und 1 : 2 liegt bei bis zu 10 %-Punkten.

Die Unterschiede in den Quanteneffizienzen zwischen den SE im Boratglas werden mit den Verlusteffekten im Emissionsprozess erklärt [57, 58]. Da die Konzentrationen der SE im Glasnetzwerk gering sind, ist der dominierende Verlusteffekt, wie bei dotiertem Barium-Boratglas [43], der MPR-Prozess. Mit Tabelle 5.4 und Gleichung (2.1) ergibt sich für Dy³⁺-Ionen im Glas eine MPR-Rate von $1,9\text{ s}^{-1}$, wogegen die MPR-Raten bei Tb³⁺-Ionen bei $2,1 \cdot 10^{-12}\text{ s}^{-1}$ und Eu³⁺-Ionen bei $1,8 \cdot 10^{-8}\text{ s}^{-1}$ liegen. Dies erklärt die geringe QE der Dy³⁺-Glasproben im Vergleich zu den Tb³⁺- und Eu³⁺-dotierten Gläsern. An der QE der Tb³⁺-Ionen und Eu³⁺-Ionen ist jedoch zu erkennen, dass diese einfache Betrachtung unvollständig ist, da die 90 % QE für Eu³⁺ sonst nicht erklärt werden kann. Für eine quantitative Betrachtung müssen alle Verlustprozesse gegenüber der Lumineszenz-Rate verglichen werden.

Die Änderung der Quanteneffizienz mit unterschiedlichen NW-Verhältnissen ähnelt der Änderung des Intensitätenverhältnisses der elektromagnetischen und magnetischen Dipolübergänge in Abhängigkeit vom NW. Wenn sich die Wahrscheinlichkeit der hypersensitiven Übergänge bei gleichbleibender Absorption

ändert, könnte dieses zu der Veränderung der QE führen. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass die Netzwerkveränderung auch Einfluss auf die Verlusteffekte beim Emissionsprozess hat. Ob nun nur einer oder beide Effekte für die Veränderung der QE in Abhängigkeit von der Li-Konzentration verantwortlich sind, kann ohne eine Gesamtbetrachtung des Systems nicht abschließend geklärt werden [130].

Zusammenfassend ist der folgende Trend für alle Proben unabhängig von der Dotierung zu erkennen: Bei einem 1 : 6 NW-zu-NB-Verhältnis ist die Umwandlung von absorbierten Photonen in emittierte Photonen am effizientesten und die Quanteneffizienz am höchsten. Außerdem ist zu bemerken, dass durch die Zuführung von Aluminium ins Glassystem die Quanteneffizienz grundsätzlich reduziert wird.

4.5 Diskussion der LiB- und LiAlB-Gläser als Leuchtstoff

In diesem Kapitel sind die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften von LiB- und LiAlB-Gläsern als Matrixmaterial für die optische Aktivierung durch die Seltenen Erden Terbium, Europium und Dysprosium gezeigt worden. Die Zusammensetzung der Proben wird variiert über das Verhältnis des Netzwerkwandlers Li_2O und des Netzwerkbildners B_2O_3 . Für den Einsatz der beiden Glassysteme als Leuchtstoff müssen die Anforderungen wie Stabilität gegen Umwelteinflüsse, eine intensive Emission im sichtbaren spektralen Bereich, eine hohe Lichtausbeute und eine hohe Quanteneffizienz erfüllt sein. In vorangegangenen Arbeiten ist veranschaulicht worden, dass Boratglas das Potential hat, diese Anforderungen zu erfüllen [11, 12, 43, 47, 48, 72, 131]. Durch nicht-strahlende Relaxation ist die Quanteneffizienz jedoch bei einem 1 : 2 LiAlB-System nicht optimal [12, 43]. Um die Quanteneffizienz positiv zu beeinflussen, wird hier der Ansatz verfolgt, die optischen Eigenschaften über die Variation der Netzwerkstruktur zu steuern.

Durch Röntgenbeugung an den unterschiedlichen Glasserien wurde bewiesen, dass es sich bei den Materialsystemen um Glas ohne Fernfeldordnung handelt. Ausnahmen bilden die Eu^{3+} -dotierte LiB-Probe mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 und alle LiB-Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2. Diese Glasproben sind opak und weisen charakteristische Röntgenbeugungsreflexe auf, die die Entglasung zeigen. Diese Proben sind also teilkristallin. Die Nahfeldstruktur und die unterschiedlichen Gruppen im Netzwerk sind abhängig vom NW-Anteil im Glassystem und somit von der Lithiumkonzentration. Die Nahfeldstruktur bei geringen Lithiumkonzentrationen ist bestimmt durch die BO_3 -Gruppen. Boroxol besteht aus einem Ring von BO_3 -Gruppen, der in der Raman-Spektroskopie bis zu einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 4 nachgewiesen werden kann. Durch die planare Struktur und die schwachen Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Ebenen ist das Glasnetzwerk mit BO_3 -Anteil instabiler als das Netzwerk mit einer Lithiumkonzentration zwischen 25 mol%

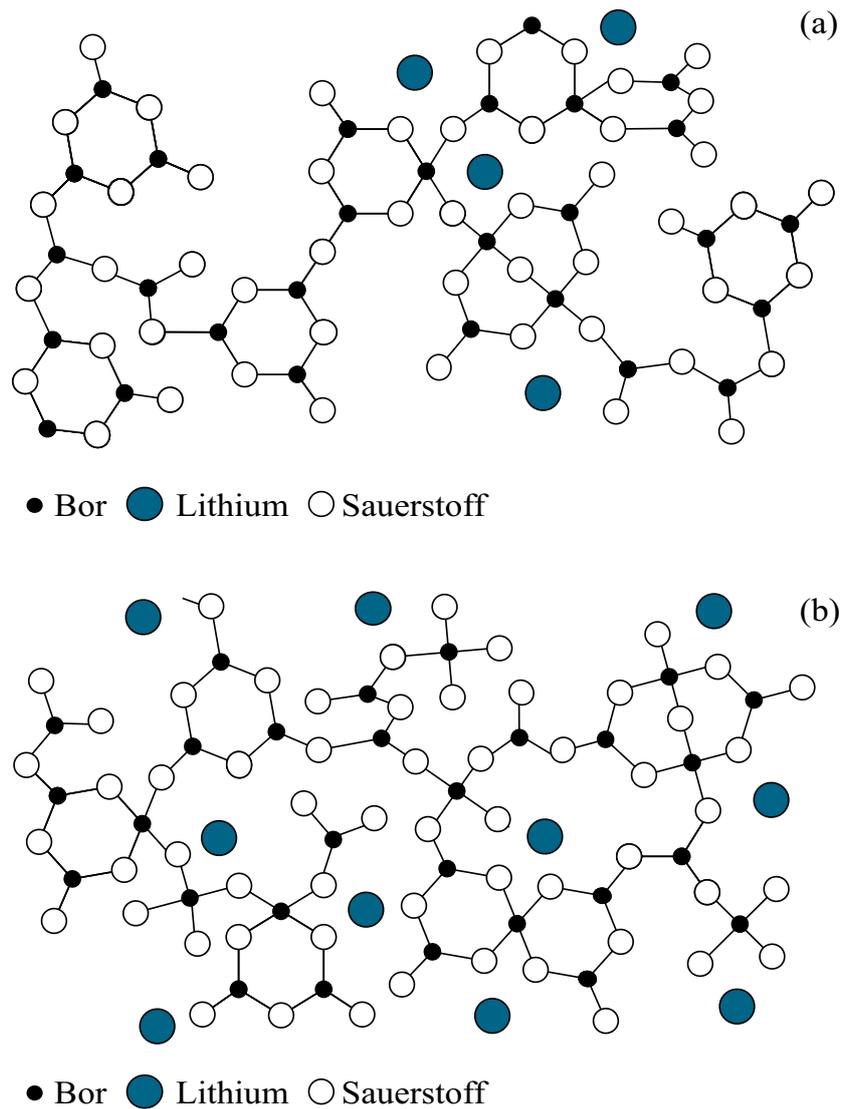


Abbildung 4.23: Schematische Abbildung der Nahfeldstruktur von LiB-Glas mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 (a) und 1 : 2 (b).

und 33 mol% durch die stärkeren kovalenten Bindungen von BO_4 -Gruppen [17, 55]. In Abbildung 4.23 (a) ist das Glasnetzwerk auf Grundlage der in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse [64, 65, 113] für ein undotiertes LiB-Glas mit Boroxol, Tri- und Tetraborateinheiten und Diborat skizziert. Mit steigender Lithiumkonzentration wandeln sich die BO_3 -Gruppen zu BO_4 -Gruppen um, die durch die zusätzliche Bindung das Netzwerk stabiler und kompakter machen [17, 55, 65, 74]. Dies ist in Abbildung 4.23 (b) schematisch für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 dargestellt. Die Umwandlung der Netzwerkstruktur wird mit der Anwesenheit der Boroxolgruppen, deren Intensität bis zu einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 4 nachgewiesen werden kann, an den dotierten LiB-Proben bestätigt. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur

Publikation von Kuppinger *et al.* [68], die Boroxol im Netzwerk bis zu einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 erwarten. Eine systematische Verschiebung der erwarteten Gruppe ist vermutlich durch ein Abdampfen von Bor während des Herstellungsprozesses erklärbar. Da keine Messergebnisse des undotierten Glassystems vorliegen, kann der Einfluss der SE auf die Netzwerkstruktur nicht abgeschätzt werden. Des Weiteren werden in allen Proben BO_4 -Gruppen nachgewiesen, deren Anzahl mit zunehmender Lithiumkonzentration relativ zum Boroxol steigt. Für eine korrekte Vorhersage der Struktur muss eine zusätzliche kalibrierte Raman-Spektroskopiemessung an undotierten Gläsern durchgeführt werden.

Die Netzwerkumstrukturierung hat Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Die Glasübergangstemperatur ist am geringsten mit etwa 440°C für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 beim LiB-Glassystem, da das Netzwerk durch die BO_3 -Gruppen nicht über genügend Stabilität verfügt [17, 55, 65]. Das Maximum der Glasübergangstemperaturen liegt hier zwischen 1 : 4 und 1 : 3 NW-zu-NB-Verhältnis, unabhängig von der Dotierung mit der SE. In vorhergegangenen Experiment wird ein Maximum bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 festgestellt [116]. Die Kristallisationstemperatur sinkt mit steigender Lithiumkonzentration fast linear von maximal 680°C bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 auf minimal 530°C bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2. Dies liegt möglicherweise an den sich bildenden Kristallphasen. Wenn diese vierfach koordiniertes Bor beinhalteten, das Netzwerk aber hauptsächlich aus BO_3 -Gruppen besteht, muss zwangsläufig mehr Energie zur Kristallbildung aufgewandt werden. Durch zukünftige XRD-Studien der Kristallphasen kann dies näher untersucht werden. Für die Glasverarbeitung ergibt sich für die LiB-Gläser ein Verarbeitungsbereich von etwa 20°C für die unterschiedlichen Dotierungen, der sein Maximum zwischen 1 : 4 und 1 : 3 NW-zu-NB-Verhältnis erreicht. Zusammenfassend stimmt der Verlauf der charakteristischen Temperaturen mit der Literatur überein, allerdings um eine systematische Verschiebung hin zu niedrigeren NW-Konzentrationen. Dies bekräftigt die Vermutung, dass Bor während des Herstellungsprozesses abdampft, da dies auch bei den undotierten Glasproben beobachtet wird.

Die optischen Eigenschaften werden über die Emission der SE-dotierten Glasserien bestimmt: Die Tb^{3+} -dotierten Gläser weisen den intensivsten Übergang bei ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ bei einer Wellenlänge von 542 nm auf. Das System ist durch den dominanten MD-Übergang, welcher weitestgehend unabhängig vom Kristallfeld ist, sehr stabil gegenüber den Netzwerkänderungen, was in den PL-Messungen bestätigt werden konnte. Die Eu^{3+} -dotierten Gläser zeigen die höchste Intensität bei ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (613 nm). Dadurch, dass der Übergang ein ED-Übergang ist, welcher stark auf eine Änderung des Kristallfeldes reagiert, sinkt seine Intensität anteilig gegenüber den MD-Übergängen im Emissionsspektrum bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 6. Für Europium-dotiertes Glas scheint ein kompakteres Netzwerk die Hauptemission zu begünstigen. Die Emission von Dysprosium-dotiertem Glas setzt sich hauptsächlich aus einem blauen und gelben Anteil zusammen. Der im blauen Spektralbereich (484 nm) liegende Übergang ist ein MD-Übergang ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, wohingegen der im

gelben Spektralbereich bei 575 nm ein ED-Übergang (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) ist. Der ED-Übergang ist hypersensitiv gegenüber dem Kristallfeld [58], weshalb der Intensitätsanteil des Übergangs ansteigt und auch zu einem für das menschliche Auge sichtbaren Farbunterschied von grüngelb (1:6) zu gelbweiß (1:3) führt.

Die SE-dotierten LiB-Gläser zeigen hinsichtlich ihrer QE, dass es möglich ist, die Effizienz durch die Veränderung des NW-zu-NB-Verhältnisses zu steigern, wenn die Lithiumkonzentration im System reduziert wird. Die höchsten QE-Werte liegen immer bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6, unabhängig von der Anregungswellenlänge: Die QE-Werte liegen für Tb³⁺-dotierte LiB-Probe für den effizientesten Übergang (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$) mit der Wellenlänge 486 nm bei 62 %. Die QE-Werte liegen für Eu³⁺-dotiertes LiB-Glas für den effizientesten Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ mit der Wellenlänge 396 nm bei 88 %. Dies ist der höchste Wert aller gezeigten dotierten Gläser. Die höchste QE bei Dy³⁺-dotierten Gläsern ist 27 % bei der Wellenlänge 388 nm und ist damit die niedrigste maximale QE der gesamten Glasserien. Dies ist der Übergang ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Um die Steigerung der QE zu erklären, muss die Anzahl der emittierten Photonen bei gleichbleibender Absorption steigen. Untersuchungen an Dy³⁺-dotiertem LiAlB-Glas [71] zeigen, dass für unterschiedliche NW-Verhältnisse keine nennenswerten Veränderungen im Absorptionskoeffizienten festzustellen sind. Demnach führt eine höhere Anzahl an BO₃-Gruppen zu einer höheren Photonenausbeute. Ob dies an der damit bedingten Änderung des Kristallfelds und/oder an der Reduzierung der Verlusteffekte, wie MPR oder Kreuzrelaxation liegt, kann mit den hier verwendeten Methoden nicht abschließend geklärt werden.

Für LiAlB-Glas kann der Einfluss von Aluminium im Netzwerk theoretisch durch zusätzliche AlO-Vibrationen nachgewiesen werden [66]. Die Ramanpektren zeigen jedoch keine zusätzlichen Ramanbänder, sodass die identifizierten Strukturgruppen mit dem LiB-Netzwerk vergleichbar bleiben. Die Glasübergangstemperatur folgt dem Trend der LiB-Gläser. Grundsätzlich kann hier aber vermerkt werden, dass Aluminium die Glasübergangstemperatur senkt. Diese Beobachtung deckt sich mit der Literatur [74]. Eine Ausnahme bildet hier nur die 1:6 Glasserie, die AlO₄-Gruppen stärken das Netzwerk und zeigen dadurch eine höhere Glasübergangstemperatur. Das bedeutet allerdings auch, dass die obere Grenze der Temperaturstabilität des LiAlB-Glassystems geringer ist als die des LiB-Glassystems. Sowohl Kristallisations- als auch Schmelztemperatur sinken mit steigendem Lithiumverhältnis. Interessanterweise konnte für ein 1:5 NW-zu-NB-Verhältnis keine Kristallisation festgestellt werden. Dies spricht für eine außergewöhnliche Glasbildungsfähigkeit. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht geklärt. Die höchsten Temperaturen sind für ein 1:6 NW-zu-NB-Verhältnis festgestellt worden, die niedrigste bei einem 1:2 NW-zu-NB-Verhältnis. Im Gegensatz zum LiB-Netzwerk, in dem die Maxima der Glasübergangstemperatur und des Verarbeitungsbereichs aufgrund der höchsten Konnektivität zwischen 1:4 und 1:3 (NW-zu-NB-Verhältnis) zu finden sind, folgt LiAlB diesem Trend im Verarbeitungsbereich nicht.

Das Transmissionsvermögen und die Emission werden nicht von der Anwesenheit von Aluminium im Netzwerk beeinflusst. Ganz anders sieht es jedoch bei

der Quanteneffizienz aus. Obwohl die Quanteneffizienz auch hier für die Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 immer am höchsten liegt, bleiben die QE-Werte immer unterhalb der LiB-Serien. Der Vergleich zwischen dem besten QE-Wert der LiB-Gläser (bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6) mit dem schlechtesten Wert der LiAlB-Proben (bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2) zeigt, dass die QE-Werte der LiAlB-Proben in der Regel 10 % unterhalb der LiB-Proben liegen.

Zusammenfassend ist das Leuchtstoffsystem auf Basis von LiB- dem LiAlB-Glas in der Effizienz und in der Temperaturstabilität überlegen. Allerdings kann die LiB-Glas-Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen aufgrund von Glaskorrosion nicht mehr garantiert werden. Die geringeren NW-Konzentrationen verbessern die Quanteneffizienz. Deswegen ist ein Mittelweg auf Kosten von Effizienz und zu Gunsten von chemischer Langzeitstabilität das 1 : 6 LiAlB-Glassystem.

5 | Glaskeramiken

Für einen guten Lichtkonverter ist neben einer hohen Quanteneffizienz auch eine hohe Lichtausbeute erforderlich. Bei der Anwendung von photolumineszierendem Glas als Lichtkonverter ist die Absorption des Anregungslichtes entscheidend für die Lichtausbeute. Aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten, z. B. liegt dieser für Dy^{3+} -dotiertes LiAlB-Glas bei $0,47 \text{ cm}^{-1}$ (386 nm) [71], wird im Glas kaum Licht absorbiert und fast das gesamte Licht transmittiert. Trotz der hohen Quanteneffizienz der SE in Boratglas (siehe Abschnitt 4.4.2) ergibt sich nur eine geringe Lichtausbeute mit einem Lichtstrom von 2,74 lm für ein Eu^{3+} -dotiertes LiAlB-Glas [16]. Die nächste Herausforderung besteht also darin, die Lichtausbeute zu steigern. Die gezielte Kristallisation des Boratglases zu einer Glaskeramik ermöglicht zusätzliche Streuung durch Streuzentren. Dies führt idealerweise zu einer Verlängerung des optischen Weges im Glas für das einfallende (Anregungs-)Licht. Durch den längeren optischen Weg werden mehr Photonen absorbiert und somit auch emittiert, d. h. die Lichtausbeute steigt. Bei vollständiger Kristallisation des Glases zu einem polykristallinen Festkörper reduziert sich das Transmissionsvermögen auf Null, wie an den auskristallisierten Proben in Abschnitt 4.4.1 gezeigt wird. Deswegen ist die Kontrolle über den Kristallisationsprozess durch die Charakterisierung des thermokinetischen Verhaltens für die Entwicklung einer Glaskeramik wichtig. Durch schrittweises Tempern des Glases können erste Einblicke in den Kristallisationsprozess gewonnen werden. Allerdings handelt es sich um eine Momentaufnahme, sodass das gesamte thermokinetische Verhalten zur Kristallisation und Entstehung der Glaskeramik nicht genau vorhergesagt werden kann. Deshalb bieten sich thermische Analysemethoden an, in denen Echtzeitaufnahmen der Phasentransformation gemacht werden können, wie beispielsweise DSC und *In-situ*-XRD. Eine wichtige Kenngröße ist das temporäre und thermische Verhalten der integrierten und normierten Röntgenreflexe [132].

Im Folgenden wird die Kristallisationstendenz auf Grundlage der Glasbildungsfähigkeit und der Glasstabilität der unterschiedlichen LiB- und LiAlB-Gläser untersucht. Das LiAlB-Glassystem wird kontrolliert einer Temperaturbehandlung unterzogen. Dieses Tempern findet sowohl isotherm als auch dynamisch statt. Die Kristallite werden daraufhin analysiert; es wird die Aktivierungsenergie und die Größe der Kristallite bestimmt. Zusätzlich werden die optischen Streueigenschaften vermessen, um eine Grundlage für optisch aktivierte LiAlB-Glaskeramiken zu schaffen.

5.1 Die Kristallisationstendenz von LiB- und LiAlB-Glas

Für die Herstellung einer Glaskeramik aus Boratglas muss zuerst ein Glassystem gefunden werden, welches sich zum Kristallisieren eignet. Wie in Abschnitt 4.3.2 dargestellt, zeigen einige Gläser keine nachweisbare Kristallisation. Deswegen beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Kristallisationstendenz der Lithium- und Lithium-Aluminium-Boratgläser aus Kapitel 4. Die Grundlage dafür bietet die bereits vorangegangene thermische Untersuchung über DSC bei einer Heizrate von 5 K/min. Die untersuchten Gläser sind in Tabellen 4.1 und 4.3 aufgeführt. Hierbei werden zur Einschätzung der Kristallisationsfähigkeit die Glasbildungsfähigkeit (GFA, engl. *glass-forming ability*) [133–135] und die Glasstabilität (GS, engl. *glass stability*) [118, 119, 135, 136] durch unterschiedliche relative, empirische Verhältnisse untersucht. Die Glasbildungsfähigkeit beschreibt die Fähigkeit einer Schmelze, „einfach“ zum Glas zu erstarren, welches wiederum assoziiert wird mit langsamen Kristallisationsraten. Die Glasstabilität beschreibt also die Resistenz des Glases gegenüber Kristallisation während der Temperung. Für die mit Tb^{3+} -, Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierten Glassysteme und das Basisglassystem sind die Werte für das Turnbull-Verhältnis, den Hrubý-Parameter H_r und den Saad-Parameter S in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Fehler ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung.

5.1.1 Das Turnbull-Verhältnis

Einer der ersten Parameter zur Evaluierung der Glasstabilität und Glasbildungsfähigkeit wurde 1969 von Turnbull *et al.* [135] definiert:

$$T_R = \frac{T_g}{T_m}. \quad (5.1)$$

Hier ist T_g der Beginn des Glasübergangs und T_m der Beginn des Schmelzvorgangs. Dieser Parameter beruht auf der Annahme, dass die Nukleationsrate in einer unterkühlten Schmelze invers proportional zur Viskosität ist. Turnbull adaptierte auf Grundlage der JMAK-Theorie dieses Kriterium von Kauzmann [136] zur Vermeidung von Nukleationsereignissen in der unterkühlten Schmelze. Das Verhältnis besagt, dass eine Schmelze mit $T_R > 2/3$ sehr einfach unterkühlt werden kann, um dann in einen glasigen Zustand überzugehen. In Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1 ist der Quotient in Abhängigkeit der unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse für die LiB- und LiAlB-Gläser aufgetragen.

Es ist für das LiB-Glassystem zu erkennen, dass sich für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 bis 1:2 die meisten Werte im Bereich von 0,75 bis 0,69 befinden. Der Fehler beträgt dabei durch Fehlerfortpflanzung maximal $\pm 0,02$. Die Quotienten für die jeweiligen Dotierungen scheinen bis auf ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1:3 nahe beieinander zu liegen, ohne einen Trend zu zeigen, welcher von der verwendeten SE-Dotierung abhängt.

Tabelle 5.1: Die Werte für das Turnbull-Verhältnis, den Hrubý-Parameter H_r und den Saad-Parameter S für die mit Tb^{3+} -, Eu^{3+} -, Dy^{3+} -dotierten und undotierten LiB- und LiAlB-Gläser bei einer Heizrate von 5 K/min. Die Fehler ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung.

Serie	Dotierung	NW-zu-NB-Verhältnis	T_R	H_r	S / K
Lithium-Boratglas (LiB)	Tb_4O_7	1:6	0,73	4,59	9,35
		1:5	0,75	3,51	7,66
		1:4	0,73	0,94	3,25
		1:3	0,74	0,67	1,80
		1:2	0,71	0,23	0,28
	Eu_2O_3	1:6	0,72	2,04	6,02
		1:5	0,74	1,11	3,63
		1:4	0,72	0,68	2,70
		1:3	0,69	0,39	1,17
		1:2	0,70	0,20	0,39
	Dy_2O_3	1:6	0,74	4,57	10,74
		1:5	0,72	1,10	2,68
		1:4	0,67	0,65	2,39
		1:3	0,67	0,32	1,18
		1:2	0,70	0,20	0,48
	Basis	1:6	0,70	1,16	7,73
		1:5	0,73	0,47	1,48
		1:4	0,72	0,45	1,44
		1:3	0,77	0,48	1,00
Lithium-Aluminium-Boratglas (LiAlB)	Tb_4O_7	1:6	–	–	–
		1:5	–	–	–
		1:4	0,78	2,35	5,96
		1:3	0,75	0,86	3,08
		1:2	0,78	0,98	0,94
	Eu_2O_3	1:6	–	–	14,81
		1:5	0,69	–	–
		1:4	0,72	1,21	5,51
		1:3	0,71	0,72	2,98
		1:2	0,77	1,13	1,31
	Dy_2O_3	1:6	–	–	20,27
		1:5	–	–	–
		1:4	0,72	1,25	6,82
		1:3	0,71	0,91	1,41
		1:2	0,76	0,99	1,40
	Basis	1:6	–	–	–
		1:5	–	–	–
		1:4	0,71	1,25	5,09
		1:3	0,72	0,85	2,95
		1:2	0,75	1,17	1,08

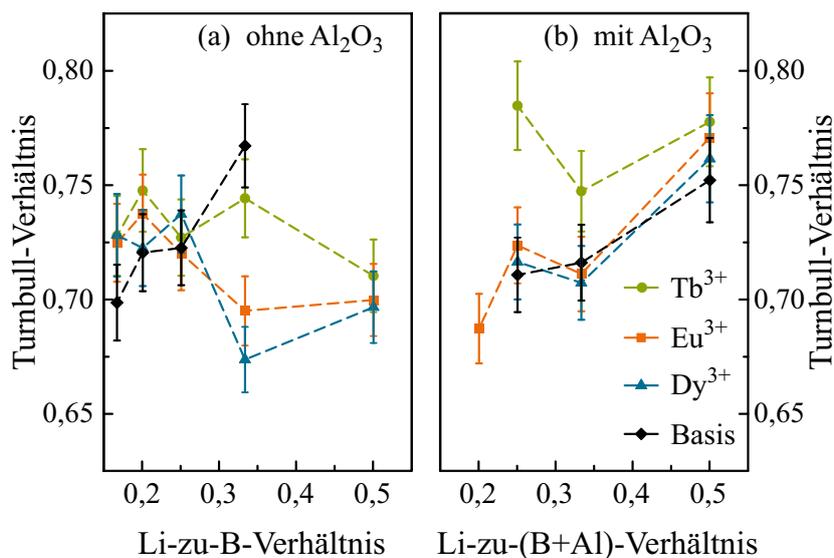


Abbildung 5.1: Das Turnbull-Verhältnis für (a) LiB- und (b) LiAlB-Gläser mit unterschiedlichem NW-zu-NB-Verhältnis. Die gestrichelten Linien dienen nur als Hilfslinien.

Die Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 3 zeigen für Eu³⁺ und Dy³⁺ geringere Werte, wohingegen das Basisglas ohne Dotierung mit zunehmender Lithiumkonzentration fast linear ansteigt.

Für die LiAlB-Proben liegt T_R im Bereich von 0,69 bis 0,78 und nimmt mit steigender Lithiumkonzentration tendenziell zu. Für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 6 und 1 : 5 existieren keine messbaren Schmelztemperaturen. Hier wird ebenfalls kaum ein Unterschied zwischen den SE-Dotierungen deutlich und im Vergleich zu den LiB-Proben liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich.

Die Betrachtung $T_R > 2/3$ trifft für alle untersuchten Proben zu, auch für die Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2, die bei der Herstellung direkt auskristallisiert sind. Da dieses Verhältnis nicht nur mit der Glasstabilität, sondern auch mit der Glasbildungsfähigkeit in Verbindung gebracht wird, zeigt, dass die spontan auskristallisierten Proben mit einer zu geringen Kühlrate hergestellt worden sind. In der Publikation von Zanotto *et al.* [120] werden die Kristallisationsmechanismen unterschiedlicher Oxidglassysteme ausgewertet und ein Zusammenhang mit der bevorzugten Kristallisationsart durch das Turnbull-Verhältnis hergestellt. Durch die empirischen Ergebnisse an Oxidssystemen wird im Bereich $T_R = 0,4$ bis $T_R = 0,6$ eine homogene Kristallinität erwartet. Hier findet Volumen kristallisation statt. Die heterogene Kristallisation, welche in den meisten Fällen der Oberflächenkristallisation entspricht, wird oberhalb dieses Bereichs [120, 137] ausgemacht. In diesem Zusammenhang ergibt sich für Glasproben, dass es sich beim Kristallisationsmechanismus in

LiB- und LiAlB-Gläsern um heterogene Kristallisation handeln muss. Da das Turnbull-Verhältnis mit zwei berücksichtigten Temperaturpunkten zur Auswertung nur einen eingeschränkten Eindruck zur Glasstabilität vermittelt, sind weitere empirische Parameter entwickelt worden, die im Folgenden beschrieben werden.

5.1.2 Glasstabilität: Hrubý- und Saad-Parameter

Bei Einbeziehung der Kristallisationstemperatur können die Glassysteme besser differenziert werden. Die Analyse durch Hrubý geht von der Frage aus, wie stabil das Glassystem beim Erwärmen gegenüber Kristallisation ist [26, 118]. Aufgrund der starken Abhängigkeit des Hrubý-Parameters H_r von der Glaspräparation und der Messmethode ist dieser Parameter wesentlich sensibler als das Turnbull-Verhältnis [26]. Ein hoher H_r -Wert bedeutet eine hohe Fähigkeit, beim Abkühlen zum Glas zu erstarren und eine höhere Stabilität gegen Kristallisation bei Erwärmung des Materials aufzuzeigen. Der Hrubý-Parameter H_r [118] ist definiert durch:

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (5.2)$$

Hier ist T_x der Beginn der Kristallisation, T_g der Beginn des Glasübergangs und T_m der Beginn des Aufschmelzprozesses. Ist die Differenz $T_x - T_g$ klein, wird dies interpretiert als hohe Kristallisationstendenz der im Glas vorhandenen Strukturgruppen und die Differenz $T_m - T_x$ ist indirekt proportional zur Kristallisationstendenz [118].

In Abbildung 5.2 (a) ist der Hrubý-Parameter in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration für die LiB- und LiAlB-Proben aufgetragen. Für die LiB-Gläser ist zu erkennen, dass der Hrubý-Parameter mit steigender Lithiumkonzentration abfällt. Der höchste Hrubý-Parameter liegt bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 bei etwa 4,6 (für die Tb³⁺ und Dy³⁺-dotierten Proben). Der Wert für das undotierte Glas liegt hingegen bei etwa 1,2.

In Abbildung 5.2 (b) ist für die LiAlB-Proben zu erkennen, dass der Hrubý-Parameter für die unterschiedlichen Proben im selben Bereich liegt, sodass sich kein Unterschied für die dotierten Gläser ergibt. Da in den DSC-Kurven keine Kristallisation oder Schmelzprozesse beobachtet werden, können für das NW-zu-NB-Verhältnis von 1:6 und 1:5 keine H_r -Werte berechnet werden. Im Vergleich zu den LiB-Proben verhält sich der H_r -Wert relativ konstant für ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1:4 und 1:3. Auffallend ist, dass die H_r -Werte der LiAlB-Proben höher sind als die ihres LiB-Proben-Pendants.

Ein weiterer charakteristischer Parameter ist der Saad-Parameter S . Dieser bietet gegenüber dem Hrubý-Parameter den Vorteil, die Schmelztemperatur in die Berechnung nicht mit einzubeziehen. Die Schmelztemperatur ist in einer DSC-Kurve mit dem höchsten Fehler belastet. Das ist zum einen auf die abnehmende Sensibilität des Messgerätes und zum anderen auf die Kombination

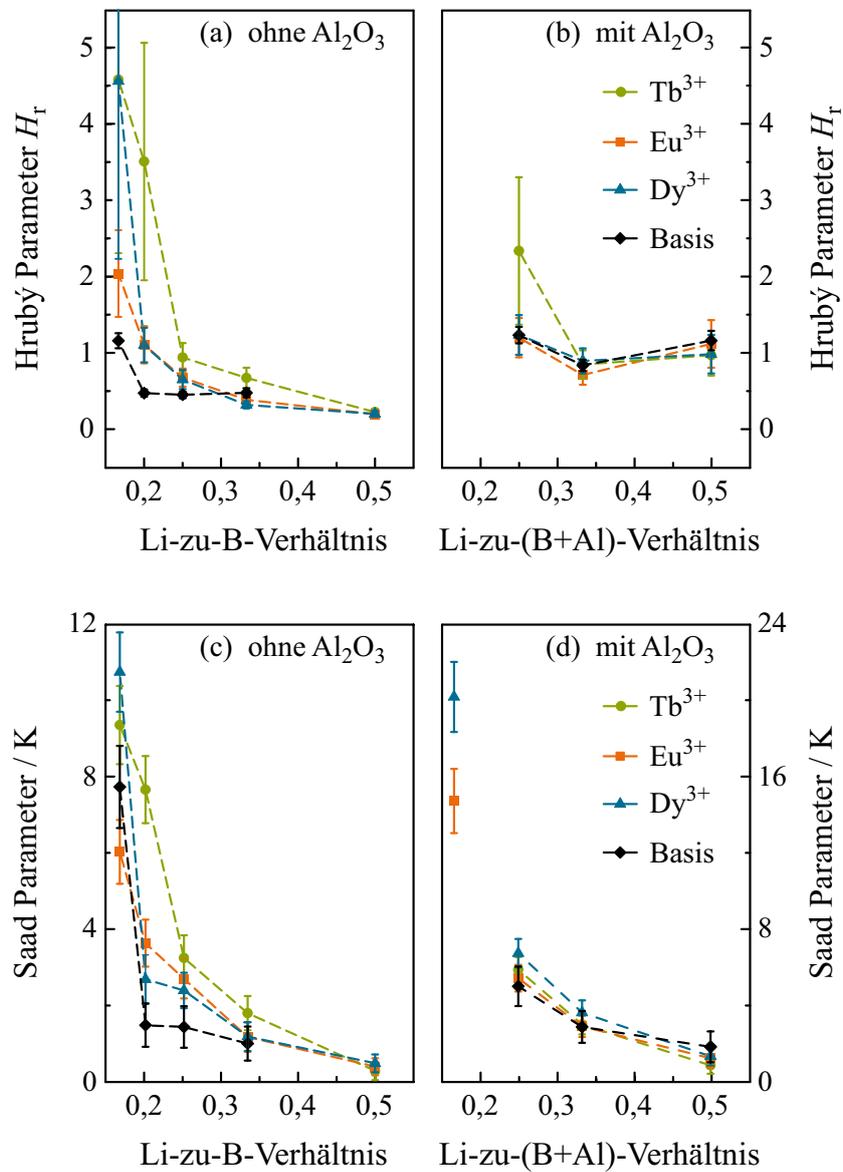


Abbildung 5.2: (a,b) Hruby-Parameter und (c,d) Saad-Parameter für unterschiedliche NW-zu-NB-Verhältnisse an Tb^{3+} -, Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierten LiB- und LiAlB-Proben. Die gestrichelten Linien dienen nur als Hilfslinien.

von Abdampfen und Schmelzen beziehungsweise das Ende der Kristallisation zurückzuführen. Der Saad-Parameter ist definiert durch [119]:

$$S = \frac{(T_x - T_g)(T_p - T_x)}{T_g}. \quad (5.3)$$

Hierbei ist T_p die Peaktemperatur der ersten Kristallisation. Ein hoher Saad-Parameter spricht für eine gute Glasbildungsfähigkeit. Im Gegensatz zu dem Hrubý-Parameter berücksichtigt der Saad-Parameter die Peakbreite der Kristallisation im Glas. Eine schmale Kristallisationspeakbreite bedeutet zumeist eine hohe Aktivierungsenergie und damit eine hohe Kristallisationsrate [119].

In Abbildung 5.2 (c) ist der Saad-Parameter für das LiB-Glassystem in Abhängigkeit vom Lithiumanteil im Glas aufgetragen. Die Saad-Werte nehmen für alle Dotierungen mit Zunahme der Lithiumkonzentration bis zu einem Minimum von etwa 0,3 K im Rahmen des Fehlers ab. Auch hier kann durch die fehlende Kristallisation der Saad-Parameter bei den LiAlB-Proben (in Abbildung 5.2 (d) zu sehen) nicht berechnet werden. Des Weiteren ist eine deutliche Verringerung des Saad-Parameters mit steigender Lithiumkonzentration zu beobachten. Die Dotierung hat auch hier keinen feststellbaren Einfluss auf den Saad-Parameter innerhalb der Serien. Im Vergleich zu den LiB-Proben sind die Parameterwerte der LiAlB-Proben fast um das Doppelte größer.

Durch die Berechnung des Hrubý- und des Saad-Parameters wird ersichtlich, dass für die gezeigten LiB-Proben mit steigender Lithiumkonzentration die Fähigkeit, zu einem Glas zu erstarren, stark abnimmt. Dies erklärt auch, warum die Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 während des Herstellungsprozesses auskristallisiert sind. Die Prozesskontrolle in der Glasherstellung hat für diese Gläser nicht ausgereicht. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung von Nascimento *et al.* [26] unterstützt. Seine experimentellen Ergebnisse weisen auf eine notwendige kritische Abkühlrate von 10^3 K/s für dieses Glassystem hin. Des Weiteren liegen die Literaturwerte bei $H_r = 0,14$ und $S = 0,77$ K [26]. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit den dotierten LiB-Gläsern überein.

Für die LiAlB-Gläser ist der Saad-Parameter der aussagekräftigste, da die Hrubý-Werte fast konstant verlaufen. Der Saad-Parameter zeigt einen klaren Trend, dass mit verringerter Lithiumkonzentration die Fähigkeit der Schmelze zur Glasbildung besser wird. Dazu passt auch die Beobachtung der in Abschnitt 4.3.2 besprochenen extremen Glasbildungsfähigkeit des 1 : 5 und des 1 : 6 LiAlB-Glases. Gleichzeitig bedeutet dies aber auch, dass die LiAlB-Proben im Vergleich zu den LiB-Gläsern leicht stabiler gegenüber Kristallisation für verschiedene Lithiumkonzentrationen sind.

Zusammenfassend lassen sich die Gläser mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 am leichtesten kristallisieren. Da aber die LiB-Gläser bei der Herstellung bereits spontan auskristallisieren, wird im Folgenden die Herstellung der Glaskeramiken anhand des LiAlB-Glassystems mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 untersucht.

Tabelle 5.2: Temperaturen der untersuchten LiAlB-Gläser für den Beginn des Glasüberganges (T_g), für den Beginn der Kristallisation (T_x), für die Peaktemperaturen der Kristallisation ($T_{p1;2}$) und für den Beginn des Schmelzprozesses T_m . Außerdem sind das Turnbull-Verhältnis, der Hruby-Parameter H_r und der Saad-Parameter S aufgelistet für eine DSC-Heizrate von 10 K/min.

Glas	T_g / °C	T_x / °C	T_{p1} / °C	T_{p2} / °C	T_m / °C	T_R	H_r	S / K
LiAlB-1	466	601	611	657	705	0,76	1,29	1,90
LiAlB-2	475	589	598	628	706	0,76	0,97	1,35

5.2 Kontrollierte Kristallisation unter isothermen Bedingungen

Zur Glaskeramikerstellung werden LiAlB-Gläser mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:2 untersucht. Hierbei handelt es sich um ein Basisglas, welches zweimal hergestellt wird. Die genaue Zusammensetzung der beiden Gläser sowie die Auflistung der verwendeten Chemikalien sind in den Tabellen 4.1 und A.3 zu finden. Die Gläser für die Glaskeramikerstellung sind als Quader hergestellt worden. Die LiAlB-Gläser werden bei einer Entspannungstemperatur von 450 °C ausgegossen und über den Zeitraum von 6 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend werden die Gläser in Scheiben von 10,0 mm × 10,0 mm × 1,8 mm gesägt und poliert. Auf diese Weise liegen für die Analyse des Kristallisationsverhaltens jeweils 5 identische Proben vor. Tabelle 5.2 fasst die charakteristischen Temperaturen und die Glasstabilität zusammen. Während die Parameter der Glasstabilität und die Schmelztemperatur (T_m) der untersuchten Proben eine gute Übereinstimmung zeigen, wird eine signifikante Abweichung für den Beginn des Glasübergangs (T_g), den Beginn der Kristallisation (T_x) und die Peaktemperaturen (T_{p1} und T_{p2}) beobachtet. Es wird vermutet, dass diese Abweichung entweder auf die geringe Statistik oder auf Verunreinigungen des zur Herstellung verwendeten Boroxid zurückzuführen ist. Das Boroxid in Probe LiAlB-1 hat eine Reinheit von 99 %, während das Boroxid in Probe LiAlB-2 eine Reinheit von 99,98 % aufweist. Da es sich bei der Glasstabilität um einen relativen untersuchten Parameter handelt, kann im weiteren Verlauf ohne einen Vergleich getempelter Glaskeramiken mit anderen Lithiumkonzentrationen keine Aussage getroffen werden, inwiefern die Auswahl des Prototyps tatsächlich zutrifft.

Für die Herstellung einer auf LiAlB-Glas basierenden Glaskeramik (LiAlB-1 Probe) wird eine Temperatur, nur wenige Kelvin oberhalb des Glasübergangs, verwendet. Getempert wird isotherm bei 500 °C und 510 °C für unterschiedliche Dauern in einer XRD-Hochtemperatur-Kammer. Die Temperzeiten liegen für 500 °C bei 120 min, 400 min, 840 min und für 510 °C bei 800 min. Die nach dem

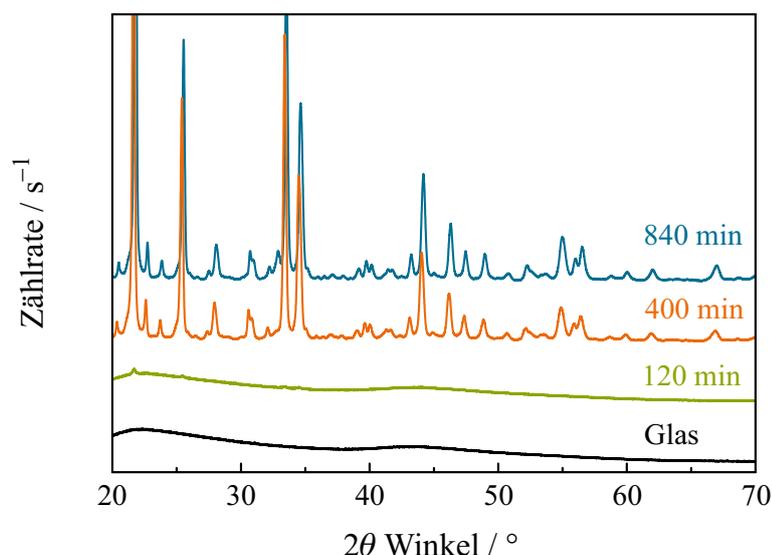


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramme von getemperten LiAlB-Gläsern. Die Gläser wurden bei 500 °C mit unterschiedlichen Zeiten getempert. Das ungetemperte Referenzglas dient zum Vergleich. Die Kurven sind mit einem konstanten Offset eingezeichnet. Abbildung in Anlehnung an Figure 5. a aus [138].

Ende des Temperprozesses aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Als Referenz dient das Diffraktogramm des ungetemperten Referenzglassystems. Eine Untergrundkorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die Messung der Referenzprobe (schwarz) weist zwei für Boratgläser typische Maxima bei 22° und 44° auf (siehe Abschnitt 4.1.1) [110]. Nach einer Temperaturbehandlung von 500 °C für 120 min ist neben dem Glasuntergrund ein Reflex bei einem Winkel von 21,6° festzustellen. Die für 400 min getemperte Probe zeigt eine steigende Intensität dieses Reflexes. Durch weitere Reflexe entsteht ein detaillierteres Diffraktogramm und der Glasuntergrund wird gleichzeitig schwächer. Nach insgesamt 840 min ist keine weitere Veränderung in der Intensität oder der Reflexanzahl mehr zu beobachten.

Das Diffraktogramm der unterschiedlich getemperten LiAlB-Proben zeigt, dass durch eine entsprechende Temperaturbehandlung Kristallite in der Glasmatrix erzeugt werden können. Die 120 min getemperte Probe zeigt eine teilkristalline Probenstruktur, da sowohl Glasuntergrund als auch Reflexe durch eine kristalline Struktur ausgemacht werden können. Mit fortschreitender Temperzeit von 400 min bis 840 min zeigen die Diffraktogramme bis auf eine leichte Erhöhung der Reflexintensität keine weiteren Veränderungen. Die Reflexintensität läuft durch die vollständige Auskristallisation der von der XRD erfassten Probenschicht in eine Sättigung.

5.2.1 Phasenidentifikation

Die Reflexpositionen und Intensitätsverhältnisse werden mit der PDF2-Datenbank (ICCD) und unter Zuhilfenahme der Analysesoftware „HighScore“ [141] verglichen. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für die strukturellen Daten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (PDF # 40-05-05 [139]), wie in Abbildung 5.4 gezeigt. Hier ist beispielhaft die LiAlB-1-Probe mit einer Tempertemperatur von 500°C und einer Temperzeit von 840 min dargestellt. Die Kristallphase des $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ lässt sich mit der Raumgruppe $I4_1cd$ des tetragonalen Kristallsystems beschreiben. In Abbildung 5.4 (unten) ist ein 3D-Modell des Kristallgitters dargestellt. Die grün gefärbten Atome entsprechen Sauerstoff, die schwarzen Bor und die blauen Lithium. In Tabelle A.4 sind die kristallographischen Daten zusammengefasst.

Der dominierende Reflex des $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Kristalls bei $21,6^\circ$ entspricht der (112)-Ebene. Dieser Reflex ist bei der Kristallwachstumsbeobachtung bereits bei 120 min als erstes zu sehen (siehe Abbildung 5.3). Durch den Vergleich mit den strukturellen Daten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sind die weiteren Hauptreflexe $25,3^\circ$ und $33,3^\circ$ den Ebenen (202) und (213) zuzuordnen. Die mit Kreuzen gekennzeichneten Reflexe können nicht auf das $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Kristallsystem zurückgeführt werden. Bei der zusätzlichen Kristallphase konnte eine Übereinstimmung mit dem Kristallsystem $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ (PDF # 01-0705-9479 [142]) erzielt werden (siehe Abbildung 5.5 und Tabelle A.4). Der intensivste Reflex des $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ -Kristallsystems liegt bei $25,3^\circ$ in der (002)-Ebene, welcher allerdings von den (202)-Ebenen der $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Kristallphase überdeckt wird. Die mit Kreuzen gekennzeichneten Reflexe bei $28,0^\circ$ und $31,1^\circ$ lassen sich den (022)- und (230)-Reflexen von $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ zuordnen. Der Kristallanteil der Phase in der Glaskeramik scheint allerdings nach 840 min Temperzeit nicht hoch zu sein, da die Reflexe im Vergleich zur Hauptphase eine weitaus geringere Intensität aufweisen. Des Weiteren ist eine leichte Verschiebung der experimentellen Reflexe im Vergleich mit den Literaturwerten zu beobachten, was darauf hindeutet, dass die Gitterparameter verändert sind. Genauere Informationen könnten möglicherweise durch die Rietveld-Methode [104, 143] erlangt werden. In der Publikation von He *et al.* [144] wird das Komposit $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ untersucht. Das dort beschriebene Phasendiagramm gibt Aufschluss über die zu erwartenden Kristallphasen: LiB_3O_5 , $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ und $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$. Die untersuchten LiAlB-Gläser weisen jedoch nur $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ -Kristalle und die Hauptphase $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ auf.

5.2.2 Kristallwachstumseigenschaften

Durch *In-Situ*-XRD ist es möglich, den Wachstumsprozess der Kristalle während des Tempervorgangs zu beobachten. Dies macht es möglich, den Kristallisationsanteil der Proben für die spätere Anwendung gezielt einzustellen und anzupassen. Zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erfolgt die Messung und Auswertung nur am Reflex der (112)-Ebene der $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Phase bei $21,6^\circ$. Dieser Reflex weist zum einen die höchste Intensität auf, zum anderen ist dieser nur minimal von der $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ -Kristallphase überlagert.

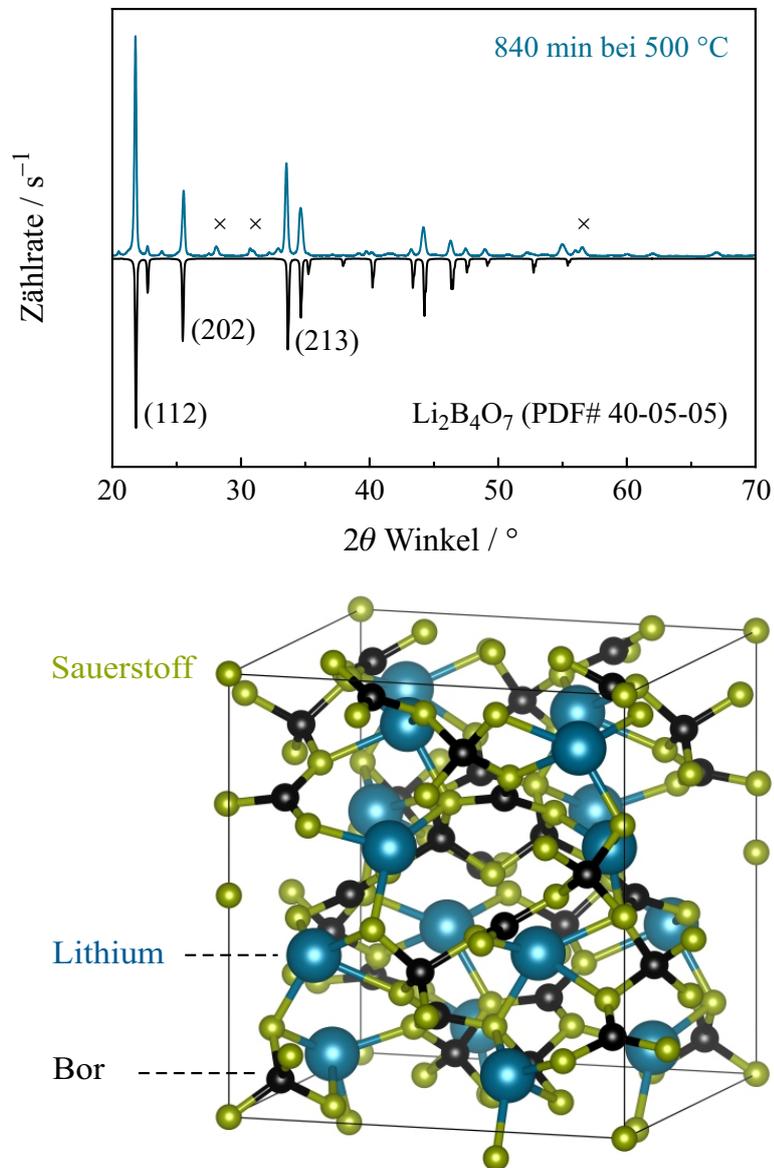


Abbildung 5.4: (oben) Raumtemperatur-Röntgendiffraktogramm einer bei 500 °C und 840 min getemperten Glasprobe. Das Literaturprofil (PDF # 40-05-05) [139] ist zum Vergleich gezeigt. Die Kreuze markieren weitere Reflexe, die nicht durch das Literaturprofil erklärt werden können. Abbildung in Anlehnung an Figure 5. b aus [138]. (unten) Simulation des entstandenen Kristalls Li₂B₄O₇. Die Simulation wurde mit dem Programm VESTA [140] erstellt.

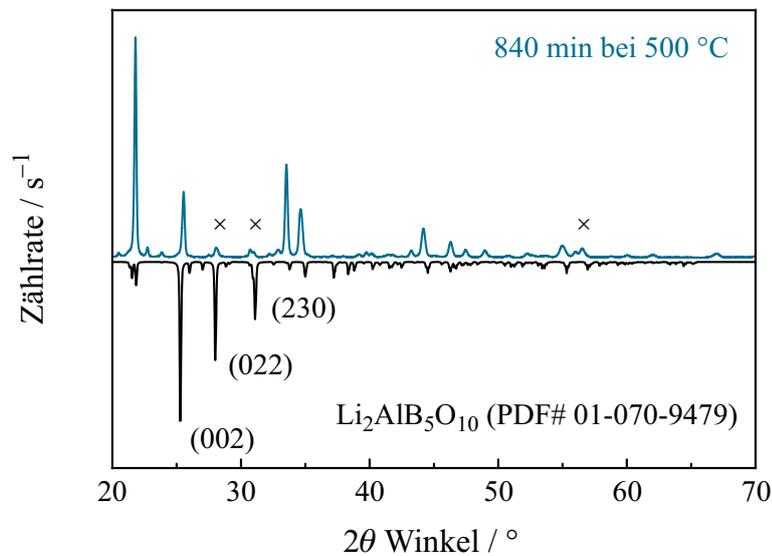


Abbildung 5.5: Raumtemperatur-Röntgendiffraktogramm einer bei 500 °C und 840 min getemperten Glasprobe. Das Literaturprofil PDF # 01-0705-9479 [142] ist zum Vergleich gezeigt. Die Kreuze markieren noch weitere Reflexe, die nicht durch das Literaturprofil erklärt werden können.

Für die Analyse des Kristallisationsverhaltens wird die Fläche unter dem Reflex der (112)-Ebene in Abhängigkeit der Temperzeit bestimmt und anschließend auf das Maximum normiert. Der Glasuntergrund wird hierbei jeweils abgezogen. Die integrierte Fläche entspricht dem umgewandelten Kristallanteil [132] und ist in Abbildung 5.6 (a) für eine Tempertemperatur von 500 °C und in Abbildung 5.7 (a) für eine Tempertemperatur von 510 °C gezeigt. Zusammen mit der FWHM des Reflexes kann die Kristallitgröße während des Wachstums für den (112)-Reflex der Hauptphase mit dem Scherrer-Verfahren (Gleichung (3.4)) näherungsweise bestimmt werden. Die FWHM wird über eine Pearson-VII-Kurvenanpassung ermittelt, die robust gegenüber Formkorrekturen des Reflexes, wie z. B. asymmetrischen Reflexen durch Mikrostress, ist. Hier wird als Scherrer-Formfaktor der Wert $K = 0,94$ für kubische Partikel verwendet. Durch den Standardfehler des Fits und mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung kann die Unsicherheit der Kristallitbestimmung abgeschätzt werden. Die Kristallitgrößen für den beobachteten Wachstumsprozess sind für eine Tempertemperatur von 500 °C in Abbildung 5.6 (b) und für eine Tempertemperatur von 510 °C in Abbildung 5.7 (b) gezeigt.

Die normierten Intensitäten zeigen für beide Temperaturen einen S-förmigen Verlauf. Für die Proben mit einer Temperaturbehandlung bei 500 °C (Abbildung 5.6) ist die Kristallisation der Proben ab einer Temperzeit von 80 min erkennbar. Danach steigt die integrierte Intensität stetig bis zum einem Zeitpunkt von 540 min an. Ab diesem Zeitpunkt bleibt die integrierte Intensität konstant und eine Sättigung tritt ein. Das Wachstumsverhalten ist somit dabei unabhängig von der maximalen Temperzeit, wie an den zusätzlichen Messungen

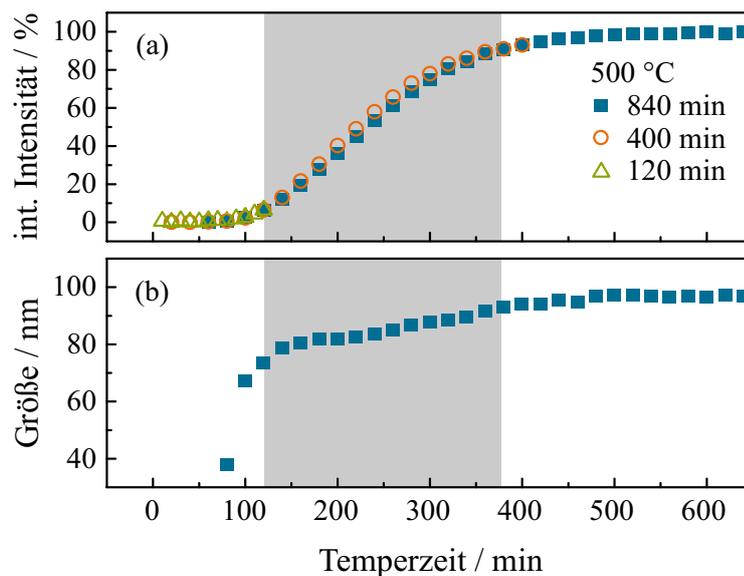


Abbildung 5.6: Die normierte integrierte Intensität (a) des Reflexes bei $2\theta = 22,6^\circ$, ermittelt über die Temperzeit der LiAlB-Glaskeramiken mit einer Temperzeit von 180 min, 290 min, 400 min und 840 min bei 500°C . Die dazugehörige ermittelte Kristallitgröße (b) in Abhängigkeit von der Temperzeit. Der grau hinterlegte Bereich markiert 10 % bis 90 % Kristallisationsanteil. Der Fehler der Kristallitgröße liegt zwischen 5 nm und 7 nm.

mit einer maximalen Temperzeit von 400 min (Kreise in Abbildung 5.6 (a)) und 120 min (Dreiecke in Abbildung 5.6 (a)) erkennbar ist. Bei der Kristallitgröße fällt auf, dass die Größe zwischen 80 min und 120 min von 37 nm auf das Doppelte anwächst, während die integrierte Intensität erst 10 % des Maximums erreicht hat. Bei etwa 90 % der integrierten Peakintensität sind die Kristalle etwa 90 nm groß (grauer Bereich). Für eine längere Temperzeit bleibt die Kristallitgröße bei 100 nm. In Abbildung 5.7 (a) ist für eine Tempertemperatur von 510°C zu erkennen, dass die ersten Anzeichen von Kristallisation sich bereits nach einer Temperzeit von 20 min zeigen. Die integrierte Intensität des Reflexes erreicht hier eine Sättigung bei einer Temperzeit von 115 min. Nach einer Temperzeit von 20 min lässt sich eine Kristallitgröße von 46 nm ermitteln. Bei 10 % der integrierten Peakintensität hat sich die Größe auf 85 nm fast verdoppelt. Bei etwa 90 % (bei 90 min) der integrierten Peakintensität liegt die Kristallitgröße bei 104 nm. Im Bereich der Sättigung liegt der Wert bei 120 nm.

Durch den Vergleich des Kristallisationsverhaltens beider Temperaturen wird deutlich, dass durch eine Erhöhung von 10°C der Kristallisationsprozess wesentlich beschleunigt werden kann. Bei 500°C ist 50 % der maximal integrierten Intensität nach 230 min erreicht, während dies für 510°C bereits nach 55 min erreicht wird. Das Kristallwachstum zeigt in der ersten Phase bis 10 % der integrierten Peakintensität jeweils eine Verdoppelung der Kristallitgröße. Obwohl danach die Peakintensität steil ansteigt, ist nicht mehr viel Kristallwachstum zu verzeichnen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Anzahl der

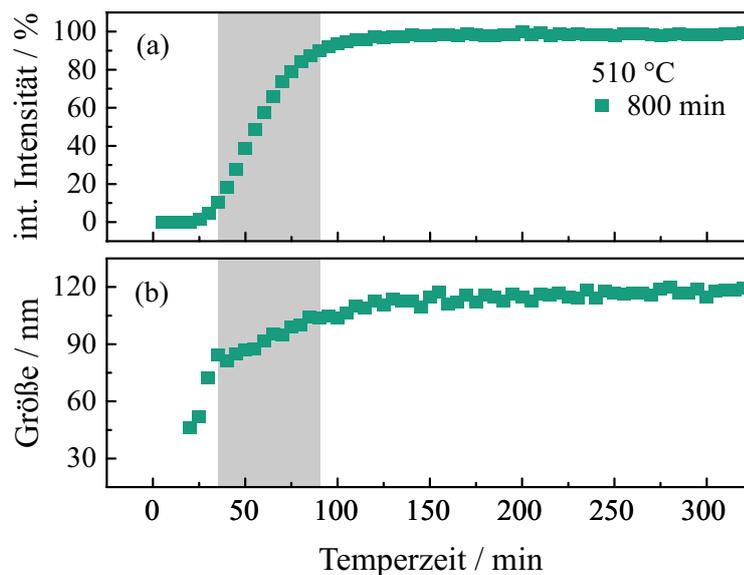


Abbildung 5.7: Die normierte integrierte Intensität des dominanten Reflexes bei $2\theta = 22,6^\circ$, ermittelt über die Temperzeit der LiAlB-Glaskeramiken mit einer Gesamttemperzeit von 800 min bei 510°C . Die dazugehörige ermittelte Kristallitgröße (b) in Abhängigkeit von der Temperzeit. Der grau hinterlegte Bereich markiert 10 % bis 90 % Kristallisationsanteil. Der Fehler der Kristallitgröße liegt zwischen 5 nm und 7 nm.

Kristalle sich mit längerer Temperzeit erhöht, da die Peakintensität proportional zur Kristallanzahl verläuft. Die untere und obere Grenze der Kristallitgröße ist durch das Auflösungsvermögen der XRD begrenzt, weshalb vor allem die Kristallitgröße von 120 nm nicht als feste obere Grenze angesehen werden kann.

Der Verlauf der integrierten Intensität als Kristallvolumenanteil folgt der Theorie der Keimbildung und des Kristallitwachstums. Das Glassystem bildet unter Temperatureinfluss am Anfang Keime, weshalb keine Intensität nachgewiesen werden kann. Ab einem kritischen Keimradius wachsen die Keime zu Kristallen, was zu einer Steigerung des Kristallvolumenanteils führt. Das System läuft in die Sättigung, sobald die Diffusion der Atome in eine kristalline Matrix abgeschlossen ist und so ein Gleichgewichtszustand erreicht wird [17, 86]. Der Prozess läuft bei höheren Temperaturen früher ab, da dem Glassystem mehr thermische Energie zur Verfügung steht.

5.2.3 Optische Eigenschaften

Zur Optimierung der Lichtausbeute in einem mit SE dotierten Glassystem ist es notwendig, die optischen Eigenschaften genau zu kennen. Das Streu- und Transmissionsvermögen geben Aufschluss über die gewünschte Erhöhung der optischen Weglänge.

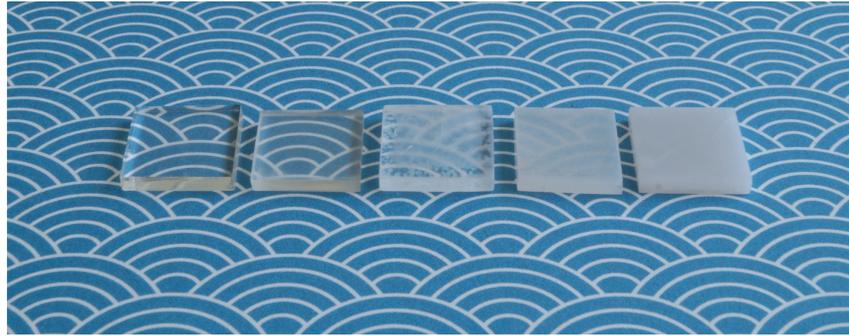


Abbildung 5.8: Für die bei 500 °C getemperten Proben zeigt sich ein immer größer werdendes Streuverhalten: von links nach rechts Referenzglas und mit 120 min, 290 min, 400 min und 840 min getemperten Glaskeramiken.

Bei den getemperten Proben werden die Streueigenschaften bereits sichtbar; mit steigender Kristallinität erhöht sich auch die Streuung merklich (siehe Abbildung 5.8). Von links nach rechts in Abbildung 5.8 befinden sich das Glas und die Glaskeramiken, die bei einer Temperatur von 500 °C für 120 min, 290 min, 400 min und 840 min getempert worden sind. Die 290 min-Glaskeramik besitzt dieselbe Komposition, stammt aber aus einer anderen Probenserie. Während der Untergrund für das Glas und die Probe mit 120 min Temperzeit noch sehr gut erkennbar ist, reduziert sich die Transparenz der Proben mit steigender Temperzeit bis hin zur vollständigen Opazität im Falle der 840 min-Probenserie.

Totales und diffuses Transmissionvermögen

Als begleitende Analyse wurde das wellenlängenabhängige direkte und diffuse Transmissionsvermögen des Glases und der Glaskeramiken bestimmt. Das totale Transmissionsvermögen $T_{\text{total}} = T_{\text{direkt}} + T_{\text{diffus}}$ setzt sich aus dem direkten Transmissionsvermögen T_{direkt} und dem diffusen Transmissionsvermögen T_{diffus} zusammen.

Abbildung 5.9 zeigt das totale (durchgezogene Linie) und das diffuse Transmissionsvermögen (gestrichelte Linie) für die bei 500 °C getemperten Glaskeramiken (120 min, 400 min und 840 min). Außerdem wird zum Vergleich das Grundglas (schwarze durchgezogene Linie) gezeigt.

Im spektralen Bereich von etwa 300 nm bis 800 nm ist das totale Transmissionsvermögen konstant und liegt für das ungetemperte Referenzglas bei etwa 90 %. Das diffuse Transmissionsvermögen (Streuung) hingegen liegt bei 1 %. Tabelle 5.3 zeigt exemplarisch für eine Wellenlänge von 550 nm die prozentuale Verschiebung von der direkten zur diffusen Transmission mit zunehmender Temperdauer. Die Glasprobe zeigt: im spektralen Bereich von etwa 200 nm bis 300 nm sinkt das totale und diffuse Transmissionsvermögen aufgrund der Glasabsorption im UV-Bereich auf annähernd null ab. Nach 120 min Temperzeit verringert sich das totale Transmissionsvermögen der Glaskeramik auf 85 %

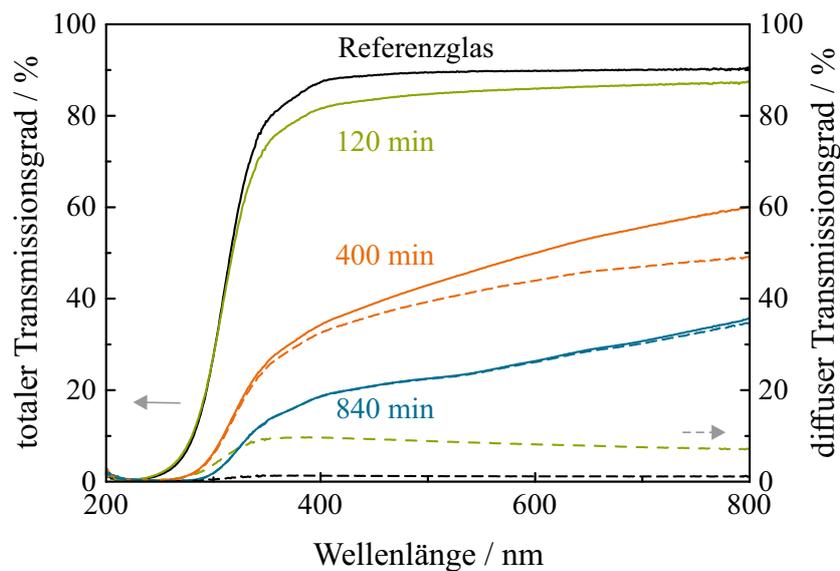


Abbildung 5.9: Das totale Transmissionsvermögen (durchgezogene Linien) und das diffuse Transmissionsvermögen (gestrichelte Linien), aufgetragen für das ungetemperte Referenzglas und für die Glaskeramiken mit der Gesamttemperaturzeit von 180 min, 290 min, 400 min und 840 min bei 500 °C. Abbildung in Anlehnung an Figure 5. d aus [138].

(550 nm), wobei der Kurvenverlauf dem des Referenzglases ähnelt. Die Intensität des gestreuten Lichts erhöht sich auf etwa 8 %. Nach 400 min und 840 min Temperaturzeit zeigen sich deutliche Unterschiede zum unbehandelten Glas: Das totale Transmissionsvermögen liegt bei jeweils 47 % und 24 % bei einer Wellenlänge von 550 nm. Der Kurvenverlauf zeigt im Bereich 300 nm bis 800 nm einen Anstieg sowohl für das totale als auch für das diffuse Transmissionsvermögen. Die Streuung liegt für 400 min Temperaturzeit etwas unterhalb der Kurve für das totale Transmissionsvermögen. Bei der Probe mit der Temperaturzeit von 840 min besteht das totale Transmissionsvermögen fast vollständig aus Streuung. Der Vergleich der Glaskeramiken untereinander zeigt, dass die 120 min-Glaskeramik die geringste Streuung aufweist. Die entstandenen Kristallite haben hier einen geringen Einfluss auf das Transmissionsvermögen. Dieses Resultat ist konsistent mit den Ergebnissen der XRD, die einen Kristallvolumenanteil von etwa 6 % zeigen (siehe Abschnitt 5.2). Nach 400 min Temperaturzeit nimmt das totale Transmissionsvermögen gegenüber der 120 min-Glaskeramik stark ab. Das direkte Transmissionsvermögen trägt kaum noch zum totalen Transmissionsvermögen bei. Der Streuanteil hat sich hier durch größere und höchstwahrscheinlich höhere Anzahl an Kristalliten deutlich erhöht, da der Kristallisationsanteil bei 93 % liegt. Das totale Transmissionsvermögen ist im Vergleich zum Glas wesentlich geringer, da durch die Kristallite auch Rückwärtsstreuung entsteht, die den Transmissionsgrad reduziert. Die Glaskeramik mit der Temperaturzeit von 840 min zeigt kein direktes Transmissionsvermögen mehr, da hier der Kristallvolumen-

Tabelle 5.3: Totales, direktes und diffuses Transmissionsvermögen bei einer Wellenlänge von 550 nm.

Transmissions- vermögen	Referenz- glas	500 °C	500 °C	500 °C	510 °C
		120 min	400 min	840 min	800 min
total	90	85	47	24	16
diffus	1	8	41	24	16
direkt	89	77	6	0	0

anteil bei 100 % liegt. Die 510 °C getemperte Probe verhält sich ähnlich (siehe Tabelle 5.3).

Die Streuung in Glaskeramiken verläuft auf Basis von Mie- und/oder Rayleigh-Streuung mit einem $1/\lambda^4$ -Verhalten [145]. Rayleigh-Streuung gilt, sofern die Wellenlänge des Lichtes wesentlich größer ist als die Partikelgröße und der Brechungsindex von Kristall und Glas ähnlich sind. Der Brechungsindex von LiB-Glas liegt im optischen Bereich bei etwa 1,5 [146] und für LiB_4O_7 bei 1,6 [147]. Die gemittelte Kristallgröße D der Proben ist mit etwa 100 nm wesentlich kleiner als die Wellenlänge $\lambda = 550$ nm. Bei der 120 min-Glaskeramik wird die Streuung im langwelligen Spektralbereich geringer (siehe Abbildung 5.9), was auf das $1/\lambda^4$ -Verhalten der Rayleigh-Streuung hindeutet. Da die Partikelgröße allerdings eine gemittelte Größe ist, beschränkt auf die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in der XRD-Messung (siehe Abschnitt 5.4) und es aufgrund der Rückstreuung und Selbstabsorption nur an dieser einzelnen Probe untersucht werden konnte, reicht die einzelne Betrachtung der Transmission nicht aus, um den Streuprozess genau zu charakterisieren. Die Ermittlung der Kristallitanzahl durch bildgebende Methoden (wie beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie) und Streusimulationen könnte hierbei wertvolle Hinweise liefern [24, 145]. Fest steht jedoch, dass der Kristallisationsanteil durch die Temperzeit direkten Einfluss auf die Streueigenschaften hat. Eine genauere Untersuchung des Kristallisationsprozesses folgt im Abschnitt 5.4.

Lichtmikroskopische Aufnahmen

In einem ersten Versuch, die Größe der entstandenen Kristallite über ein bildgebendes Verfahren abzuschätzen, wurden an den Glaskeramiken Untersuchungen mit einem Lichtmikroskop durchgeführt. Die Querschnitte der kristallisierten Proben¹ sind in Abbildung 5.10 für die bei 500 °C getemperten Proben für 400 min und 600 min zu sehen. Im Querschnitt sind für beide Proben zwei stark streuende Schichten zu erkennen, zwischen denen eine transparente Schicht liegt. Die Kontaktfläche zwischen Glas und XRD-Probenträger ist unten zu sehen. Nach einer Temperzeit von 400 min ist die streuende Schicht unten etwa 400 μm und oben 530 μm breit. Nach 600 min Temperzeit ist die transparente Schicht kaum noch zu erkennen und die Dicke der streuenden Schichten kann unten mit

¹Es handelt sich hierbei um LiAlB-Glaskeramiken, die nach der Temperaturbehandlung zerbrochen sind.

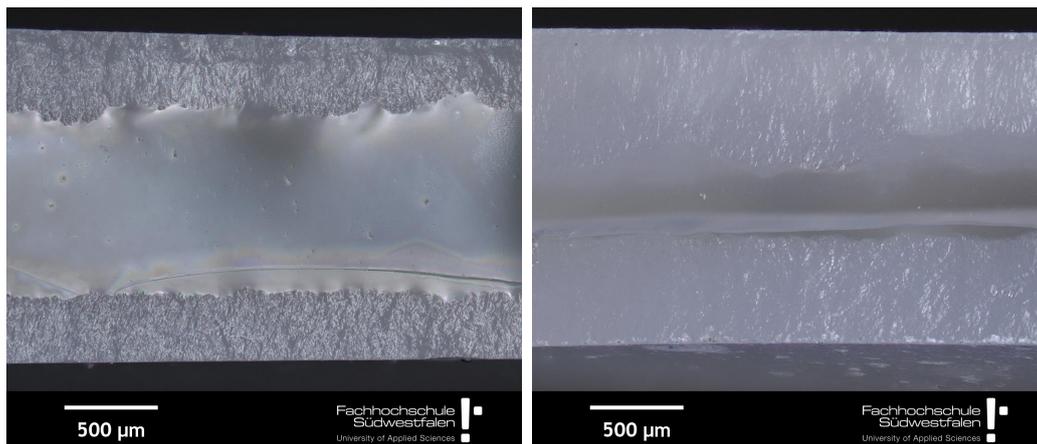


Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Querschnitt) der bei 500 °C getemperten LiAlB-Glaskeramiken mit 400 min (links) und 600 min (rechts) Temperaturzeit.

610 μm und oben mit 940 μm bestimmt werden. Die streuende Schicht (unten) zeigt jeweils eine geringere Schichtdicke.

Unter Berücksichtigung der XRD-Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der streuenden Schicht um Kristallite handelt, während die transparente Schicht noch glasig erscheint. Da sich die Schicht an den Außenrändern der Proben befindet, lässt sich heterogene Kristallisation vermuten, welche mit zunehmender Temperaturzeit immer weiter in das Glas hineinwächst. Die Proben sind trotz eines Kristallvolumenanteils von 90 % bis 100 % in der Röntgenbeugungsanalyse nicht vollständig auskristallisiert.

5.3 Kristallisation unter dynamischen Bedingungen

Um das thermokinetische Verhalten der Gläser während des Herstellungsprozesses zu beobachten, geben dynamische DSC-Messungen Aufschluss über die Aktivierungsenergie und das Kristallisationsverhalten der Phasen. Diese Analyse erfolgt ergänzend zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen.

5.3.1 Messungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie

Mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) ist es möglich, den Kristallvolumenanteil des gewählten Glassystems nicht-isotherm zu bestimmen. Hierzu wird die Probe LiAlB-2 verwendet und mit Heizraten zwischen 2,5 K/min und 25 K/min untersucht. In Tabelle 5.4 sind die Peaktemperaturen der Kristallisation sowie das integrierte Minimum ΔH (Enthalpie der Kristallisation) zusammengefasst. Zur Berechnung der Enthalpie der beiden Kristallisationspeaks wurden die Peaks mit einer Voigt-Fitfunktion entfaltet.

Tabelle 5.4: Probe LiAlB-2: Peaktemperaturen T_{p1} und T_{p2} sowie Enthalpie ΔH für unterschiedliche Heizraten. Der Fehler der Enthalpie liegt bei 3 %.

Heizrate / K/min	T_{p1} / °C	ΔH_{p1} J/g	T_{p2} / °C	ΔH_{p2} J/g
2,5	578	-255,9	596	-46,8
5	588	-252,7	609	-47,0
10	598	-247,8	628	-66,2
15	606	-292,0	638	-76,0
20	609	-251,1	647	-80,3
25	615	-314,1	654	-91,4

In Abbildung 5.11 (oben) ist in Abhängigkeit von Temperatur und Heizrate der Temperaturbereich gezeigt, in dem die Kristallisation für die Heizraten 2,5 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min und 25 K/min stattfindet. Beim undotierten LiAlB-Glas können zwei Kristallisationspeaks festgestellt werden. Für eine Heizrate von 2,5 K/min beginnt die Kristallisation bei 560 °C. Der dazugehörige erste Kristallisationspeak liegt bei 578 °C und der zweite bei einer Temperatur von 596 °C. Beide sind relativ schwach ausgeprägt. Mit steigender Heizrate verschieben sich die beiden Peaktemperaturen zu höheren Temperaturen und das exotherme Minimum ist stärker ausgeprägt. Für eine Heizrate von 25 K/min hat sich der erste Kristallisationspeak um 37 °C und der zweite um 58 °C im Vergleich zur DSC-Messung von 2,5 K/min verschoben. Die Reaktionsenergie verändert sich ebenfalls mit höheren Heizraten. Die integrierte Fläche vergrößert sich teilweise mit der Heizrate bis maximal -314 J/g für den ersten Kristallisationspeak und -91 J/g für den zweiten. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Enthalpie für den zweiten Peak stetig steigt. Idealerweise sollte die Kristallisation und dadurch auch die Enthalpien für beide Heizraten äquivalent sein. Beim Vergleich der Messungen für 15 K/min und 25 K/min fällt auf, dass die Enthalpiewerte für die erste Kristallisation im Rahmen des Fehlers nicht mehr übereinstimmen. Die zweite Kristallisation weicht noch mehr von diesem Ideal ab. Verschiedene externe und interne Faktoren können dabei eine Rolle spielen, zum Beispiel eine unbekannte dritte Kristallisationsphase, welche durch das Entfalten nicht berücksichtigt wird, oder eine tiegelabhängige Sensibilität [106].

In Abbildung 5.11 (unten) ist der Volumen kristallisationsanteil abhängig von der Temperatur für die erste und zweite Kristallisation dargestellt. Der Volumenanteil kann durch [148, 149]

$$x(T) = \frac{1}{\Delta H} \int_{T'}^T \frac{1}{\Phi} \left(\frac{dH}{dt} \right) dT \quad (5.4)$$

berechnet werden. Hierbei ist ΔH äquivalent zur totalen Peakfläche, Φ die Heizrate und H die Enthalpie. Die Volumen kristallisation ist in Abbildung 5.11 (unten) für unterschiedliche Heizraten aufgetragen und zur besseren Darstellung sind die Kurven normiert. Der Kristallisationsanteil zeigt einen S-förmigen

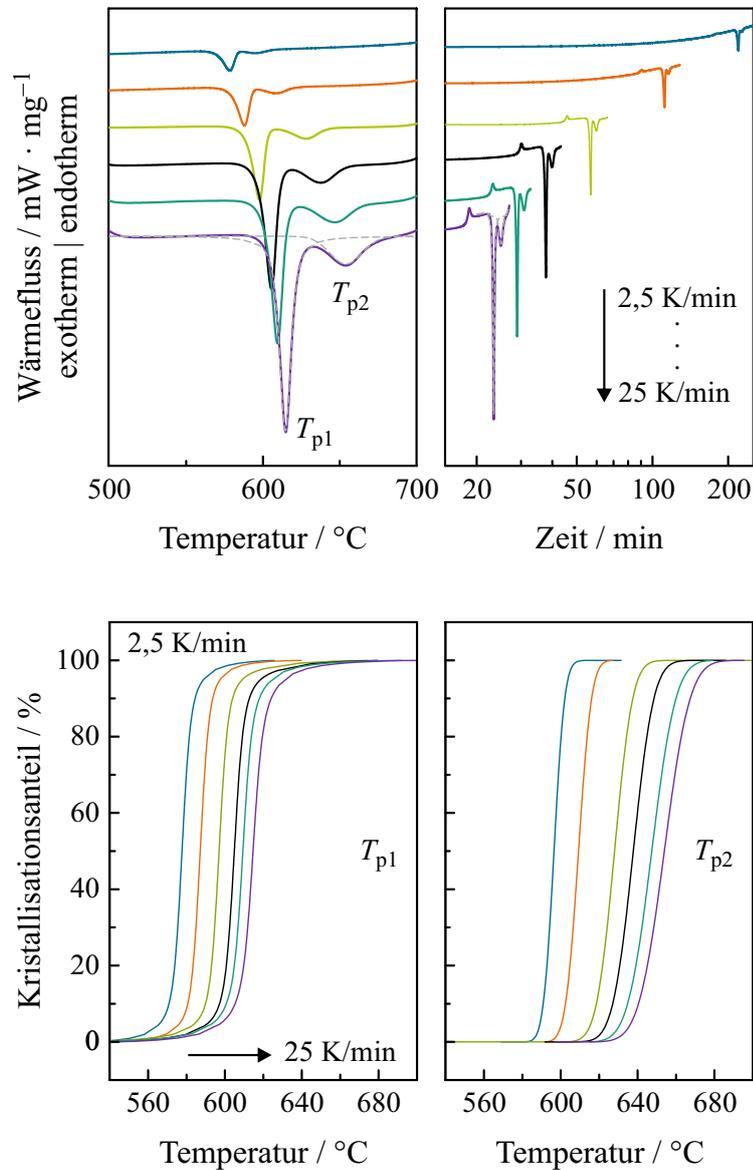


Abbildung 5.11: (oben) DSC-Kurven für das LiAlB-Glassystem, gemessen mit unterschiedlichen Heizraten. Die Kurven sind links gegenüber der Temperatur und rechts gegenüber der Zeit aufgetragen. (unten) Kristallisationsvolumenanteil für die beiden Kristallphasen, bestimmt für Heizraten von 2,5 K/min (blau) bis 25 K/min (violett).

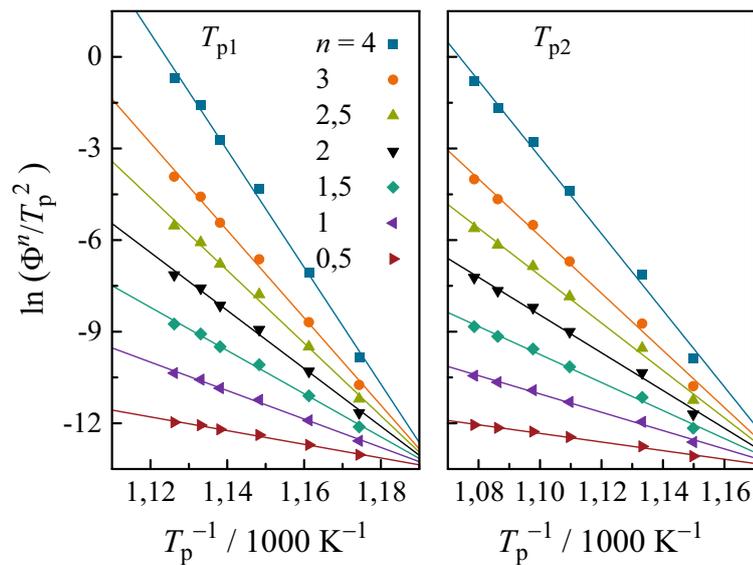


Abbildung 5.12: Inverse Kristallisationspeaktemperatur, aufgetragen für unterschiedliche Avrami-Exponenten n in der Gleichung (2.7).

Verlauf. Für den ersten Kristallisationspeak ist 10 % Volumen kristallisation bei einer Temperatur von 570 °C und für den zweiten Kristallisationspeak bei einer Temperatur von 590 °C erreicht (2,5 K/min). Ein Volumenanteil von 90 % wird bei einer Temperatur von 585 °C für die erste Kristallisation und bei einer Temperatur von 602 °C erreicht. Es ist zu erkennen, dass sich mit höheren Heizraten der Kristallwachstumsbereich zu höheren Temperaturen hin verschiebt.

Aktivierungsenergie und Kristallwachstumsparameter

Die Aktivierungsenergie E_a lässt sich über die Kristallisationskinetik mithilfe der Gleichung (2.7) und einer linearen Regression der Form

$$y = -(m \cdot 1,05 \cdot E_a/R) x + x_0 \quad (5.5)$$

mit $x = 1/T_p$ und $y = \ln(\Phi^n/T_p^2)$ ermitteln. Da über das Kristallisationsverhalten Informationen fehlen, wird der Avrami-Exponent n für alle bekannten Fälle betrachtet, wobei n nur positive Werte ≤ 4 annehmen kann (siehe Abbildung 5.12). Die Aktivierungsenergie für den ersten und zweiten Kristallisationspeak ist mit dem dazu passenden Morphologieindex m in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Nur mit den bekannten Größen n und m können die möglichen Kristallwachstumsprozesse reduziert und die richtige Aktivierungsenergie bestimmt werden. Es ist anzunehmen, dass das Glassystem vor der Wärmebehandlung keine Kristallisationskeime besitzt. Mit dieser Annahme lässt sich die Tabelle 2.2 auf den Teil beschränken, in dem die Kristallisation mit zunehmender Anzahl

Tabelle 5.5: Aktivierungsenergie E_a für den ersten und zweiten Kristallisationspeak in LiAlB-Glas. Die Energiewerte sind angegeben in kJ/mol. Der Fehler der Aktivierungsenergie liegt bei 3 % für Peak 1 und bei 4 % für Peak 2.

		Morphologieindex, m					
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	
Peak 1	Avrami-Exponent	0,5	354				
		1,0		368			
		1,5	1118		373		
		2,0		750		375	
		2,5			627		
		3,0				505	297
		4,0					505
Peak 2	Avrami-Exponent	0,5	223				
		1,0		237			
		1,5	726		242		
		2,0		488		244	
		2,5			409		
		3,0				370	227
		4,0					330

von Keimen geschieht. Damit ist das Keimwachstum invers proportional zur Wurzel der Heizrate $\Phi^{-0,5}$. Zusätzlich kann das mit einer Kristallwachstumsrate $\propto t^{-0,5}$ geschehen. Hierbei gilt, dass $n = m + 1$ ist. Ausgenommen hiervon ist die Oberflächenkristallisation, bei der $n = m = 1$ gilt. Bei LiB-Glas ist von Nascimento *et. al* [26] Oberflächenkristallisation festgestellt worden. Unter Annahme einer Oberflächenkristallisation würde sich bei LiAlB-Glas damit eine Aktivierungsenergie von 368 ± 11 kJ/mol für den ersten Kristallisationspeak und 237 ± 10 kJ/mol für den zweiten Kristallisationspeak ergeben. Allgemein ist die Aktivierungsenergie für den ersten Kristallisationspeak höher als für den zweiten. Für andere Glassysteme, wie z. B. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ [150] oder $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O-SiO}_2$ [101] ergeben sich zumindest die gleichen Größenordnungen. Eine genauere Bestimmung erfolgt in Abschnitt 5.4.

5.3.2 Dynamische *In-situ*-XRD

Mit *In-situ*-XRD kann bei einer festen Heizrate das Diffraktogramm auch dynamisch gemessen werden. Allerdings ist es aufgrund des dynamischen Prozesses nötig, die XRD-Messzeit so gering wie möglich zu halten. Dies geschieht über einen eingeschränkten Winkelbereich. Hierbei wird der (112)-Reflex der $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Phase beobachtet, da dieser das intensivste Signal besitzt, wie bei den isothermen Betrachtungen des Systems ersichtlich ist (siehe Abschnitt 5.2). Die Auswertung erfolgt analog zu Abschnitt 5.2. Der Probensatz ist mit Heizraten von 1,0 K/min, 2,5 K/min und 5,0 K/min getempert worden. Der Verlauf der normierten integrierten Intensität ist ab einer Temperatur von 400 °C, welche

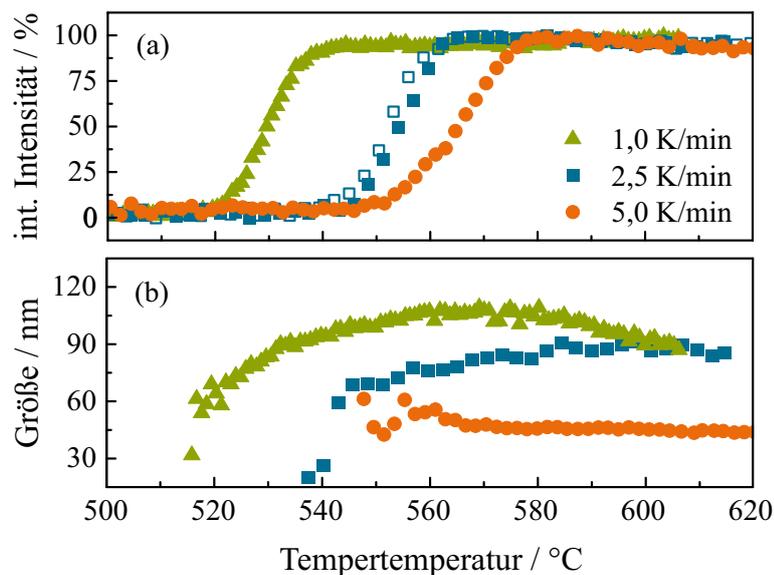


Abbildung 5.13: (a) Normierte, integrierte Intensität des (112)-Reflexes für die Heizraten von 1,0 K/min, 2,5 K/min und 5,0 K/min und (b) die dazugehörige ermittelte Kristallitgröße. Der Fehler der Kristallitgröße beträgt zwischen 5 nm und 9 nm.

noch unterhalb des Beginns des Glasübergangs (475 °C) liegt, und bis zum Ende des in der DSC beobachteten Kristallisationsprozesses aufgetragen, um eine vollständige Kristallisation zu einer Keramik zu ermöglichen.

Abbildung 5.13 (a) zeigt das Temperaturverhalten der integrierten Intensität des (112)-Reflexes für die untersuchten Heizraten. Grundsätzlich ist erkennbar, dass sich mit größeren Heizraten die Kurven des Kristallisationsanteils zu höheren Temperaturen hin verschieben. Der Temperaturunterschied beträgt zwischen 1,0 K/min und 5,0 K/min bis zu 40 °C. Hierbei zeigt die Probe mit einer Heizrate von 1,0 K/min bereits bei 523 °C 10 % Kristallisation. Mit steigender Heizrate verschiebt sich dies um 30 °C. Der Kristallvolumenanteil liegt bei 538 °C bei 90 % für eine Heizrate von 1,0 K/min (siehe Tabelle 5.6). Für eine Heizrate von 2,5 K/min sind zwei Proben getempert worden, um die Reproduzierbarkeit des Glasherstellungsprozesses zu überprüfen. Beide Kurven stimmen im Rahmen des Temperaturfehlers überein.

Abbildung 5.13 (b) zeigt die Kristallitgröße für die drei untersuchten Heizraten. Die Größe der Kristallite wird mit der Scherrer-Gleichung (3.4) bestimmt. Die Kristallitgröße ist mit steigender Heizrate allgemein kleiner bis zu einem 100 %-igen Kristallisationsanteil. Für eine Heizrate von 1,0 K/min kann ein Wachstum der Kristallitgröße D von $D_{10\%} = 70$ nm bis zu einem Maximum von 100 nm beobachtet werden. Die maximale Kristallitgröße liegt im Bereich von 100 % Kristallisationsanteil bei 569 °C. Mit steigender Temperatur sinkt die Kristallitgröße jedoch wieder. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die zweite Phase auf Kosten der ersten anfängt, Kristalle zu bilden und diese wachsen. Bestärkt wird diese Vermutung dadurch, dass dies erst im höheren

Tabelle 5.6: Tempertemperatur und Kristallitgröße bei 10 % und 90 % Kristallisationsanteil. Der Fehler der Kristallitgröße beträgt 8 nm.

Heizrate / K/min	$T_{10\%}$ / °C	$D_{10\%}$ / nm	$T_{90\%}$ / °C	$D_{90\%}$ / nm
1,0	523	70	538	94
2,5	546	70	562	78
5,0	553	48	578	45

Temperaturbereich geschieht. Allerdings ist es auch nicht auszuschließen, dass der Mikrostress auf die Probe erhöht wird, welcher zu einer Verbreiterung der FWHM führt [104]. Die Kristallitgröße für eine Heizrate von 2,5 K/min wächst ebenfalls im Bereich von 100 % Kristallisationsanteil noch auf 90 nm an. Bei einer Heizrate von 5,0 K/min liegt die Kristallitgröße bei etwa 45 nm.

5.4 Diskussion der Kristallisation in LiAlB-Glas

Für die Anwendung von lumineszierendem Glas als Lichtkonverter wird versucht, mithilfe von Streuzentren die Lichtausbeute zu erhöhen. Dazu sollen Kristalle in der Glasmatrix als Streuzentren dienen, um die mittlere Weglänge des Lichtes signifikant zu erhöhen. Um aus den vorgestellten Glassystemen (Abschnitt 4.1) eine geeignetes NW-zu-NB-Verhältnis für einen Demonstrator zu identifizieren, wird die Glasstabilität (GS) betrachtet. Nach Hrubý [118] ist eine hohe Glasstabilität äquivalent zu einer hohen Stabilität gegenüber Kristallisation. Diese inverse Relation zwischen Glasstabilität und Kristallisationsvermögen wird bei der Temperung ausgenutzt. Experimentell kann dies anhand der phänomenologischen Methode von Hrubý [118] und Saad [119], welche die Glasstabilität abbildet [26, 137], belegt werden. Für die unterschiedlichen NW-zu-NB-Verhältnisse der LiB- und LiAlB-Gläser werden die Temperaturen der DSC-Messungen zur Berechnung der Hrubý- und Saad-Parameter herangezogen. Für das LiB-Glassystem zeigen beide Parameter, dass mit zunehmender Lithiumkonzentration die Glasstabilität sinkt. Somit liegen bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 die niedrigsten Hrubý- und Saad-Werte bei etwa $H_r = 0,20$ und $S = 0,40$ K. Dies entspricht einer reduzierten Glasstabilität und erklärt die spontane Kristallisation bei der Herstellung der LiB-Proben mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2. Die LiAlB-Proben zeigen für den Hrubý-Parameter im Rahmen des Fehlers ein konstantes Verhalten bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 4, wohingegen der Saad-Parameter mit geringer werdender Lithiumkonzentration annähernd linear abfällt. Die Glasstabilität in Abhängigkeit vom NW-zu-NB-Verhältnis ist damit nicht eindeutig geklärt. Deutlich wird jedoch, wenn das LiB- und LiAlB-Glassystem miteinander verglichen werden, dass die Glasstabilität für LiAlB-Glas höher liegt. Für die LiAlB-Gläser mit dem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 5 und 1 : 6

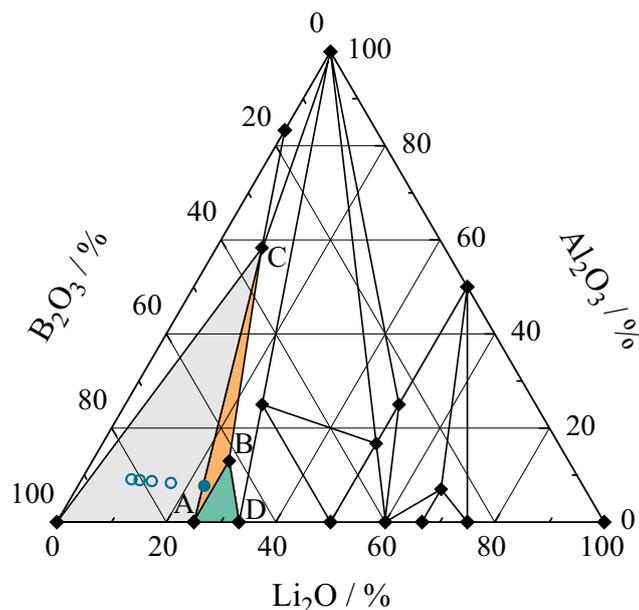


Abbildung 5.14: Phasendiagramm für undotiertes LiAlB-Glas nach He *et al.* [144]. Die blauen Kreise entsprechen den nominell verwendeten NW-zu-NB-Verhältnissen von 1 : 6 bis 1 : 3 (ungefüllt) und 1 : 2 (gefüllt). Die Punkte markieren die Kristallphasen: (A) $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$, (B) LiB_3O_5 , (C) $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$, (D) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

wird eine extreme Glasbildungsfähigkeit [120] vermutet. Dies spiegelt sich in der empirischen Glasstabilitätsbestimmung wider. Aufgrund der mangelnden Kristallisation, $T_x \rightarrow \infty$, divergieren der Hrubý- und der Saad-Parameter.

Zur Bestimmung der Kristallisationsfähigkeiten wird das LiAlB-Glassystem mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 getempert und auf Grundlage des JMAK-Modells [91–95], das den Ablauf einer Kristallisation oder Phasenumwandlung im amorphen Festkörper beschreibt, charakterisiert.

Durch die isotherme Behandlung werden Kristallkeime gebildet, die, sofern die Kristallwachstums- und die Nukleationsrate sich überlagern, wachsen [86]. Durch die XRD-Messungen mit unterschiedlichen Temperzeiten kann eine Kristallphasenanalyse durchgeführt werden. Dazu werden sowohl die Diffraktogramme der kristallisierten Proben als auch die zeitliche Veränderung analysiert. Das Phasendiagramm in der Publikation von He *et al.* [144] zeigt, dass bei nomineller Komposition die zu erwartenden Kristallphasen (B) LiB_3O_5 , (C) $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ und (A) $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ sind, so wie in Abbildung 5.14 dargestellt. Die blauen ungefüllten Kreise entsprechen den NW-zu-NB-Verhältnissen von 1 : 6 bis 1 : 3 für das undotierte LiAlB-Glassystem. Anhand des Diffraktogramms der kristallisierten Proben werden Übereinstimmungen mit der $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Phase (PDF # 40-05-05 [139]) und der $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ -Phase (PDF # 01-0705-9479 [142]) gefunden. Im Phasendiagramm (siehe Abbildung 5.14) liegen diese Phasen im grünen Dreieck bei einer Lithiumkonzentration von etwa 25 at.% bis 35 at.%, welches leicht über dem erwarteten Wert von 23 at.% des NW-zu-NB-Verhältnisses von 1 : 2 liegt (gefüllter Kreis). Die Diskrepanz ist durch Abdampfen von Bor während des Herstellungsprozesses erklärbar, da es eine

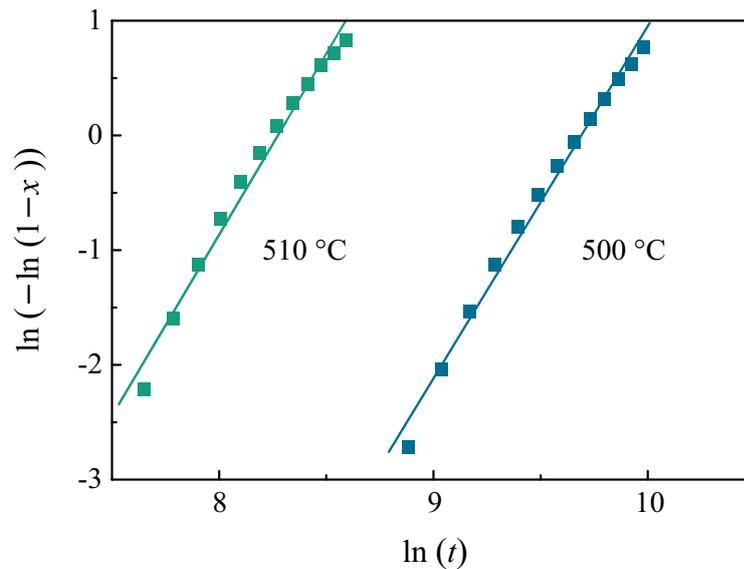


Abbildung 5.15: Bestimmung des Avrami-Exponenten n mit der Gleichung (2.3b) für isotherme *In-situ*-XRD-Messungen. Die Gerade stellt eine lineare Anpassung dar.

Verschiebung der relativen Lithiumkonzentration zu höheren Werten bewirkt. Durch eine massenspektroskopische Analyse kann über die tatsächliche Lithiumkonzentration im Glas Klarheit geschaffen werden [17].

Eine zeitaufgelöste Analyse der Diffraktogramme zeigt, dass zuerst der (112)-Röntgenreflex der $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Kristallphase sichtbar ist, während der (022)-Reflex der $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ -Phase erst bei einer längeren Temperzeit aufgelöst werden kann. Ein Vergleich mit dem Kristallisationsprozess in der DSC-Messung, die zwei exotherme Minima und damit zwei Kristallisationen aufweist, lässt vermuten, dass es sich bei dem ersten exothermen Minimum um die Kristallisation in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ handelt.

Durch die isothermen Betrachtung kann mit der JMAK-Theorie über Kristallisationsanteil und Avrami-Exponenten die Kristallisationsart bestimmt werden. Der Kristallisationsanteil wird hier durch *In-situ*-XRD-Messungen ermittelt. Für isotherme Bedingung kann gezeigt werden, dass bei einer Temperatur von 500 °C ein Kristallisationsanteil von 90 % nach 380 min Temperzeit erreicht wird, während bei 510 °C dies bereits nach 90 min der Fall ist. Wichtig für die Betrachtung der *In-situ*-XRD-Messungen ist, dass eine 100 %-ige Kristallisation nicht die Umwandlung der gesamten Glasprobe in eine polykristalline Probe bedeutet. Die Berechnung der Eindringtiefe τ des Röntgenstrahls wird für die (112)-Ebene mithilfe von Gleichung (3.2) und (3.3) bestimmt. Der Massenabsorptionskoeffizient μ liegt für das verwendete LiAlB-Glassystem bei $10,53\text{ cm}^2/\text{g}$ [151]. Damit ist die Bestimmung des Kristallisationsanteils über die Intensität des (112)-Reflexes auf die Eindringtiefe $\tau = 181\text{ }\mu\text{m}$ beschränkt und erfasst keine tieferen Schichten. Eine Schicht aus Glas ist jedoch selbst nach 600 min Temperzeit noch bei einer Querschnittsaufnahme durch ein Mikroskop in tiefergelegenen Ebenen sichtbar.

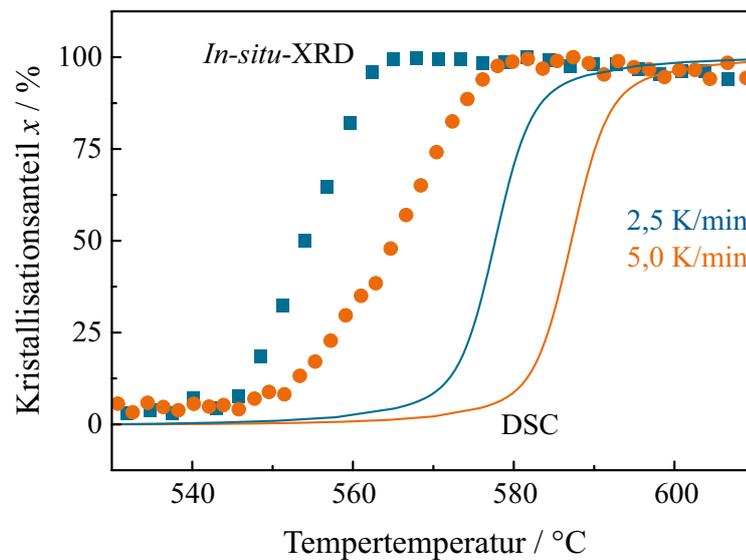


Abbildung 5.16: Vergleich des Kristallisationsanteils, berechnet durch die normierte Intensität des (112)-Beugungsreflexes und des ersten Kristallisationspeaks in der DSC.

Der Avrami-Exponent wird bestimmt mit Gleichung (2.3b). Die Auswertung der isothermen Daten ist in Abbildung 5.15 dargestellt für die Temperaturen 500 °C und 510 °C. Da Kristallite unter und über der Auflösungsgrenze nicht vom Kristallisationsanteil erfasst werden, sind nur die Daten für den linearen Fit verwendet worden, die zwischen 10 % und 90 % liegen. Damit ergibt sich ein Avrami-Exponent von $n_{500\text{ °C}} = 3,1 \pm 0,1$ und $n_{510\text{ °C}} = 3,2 \pm 0,1$. Beide Avrami-Exponenten stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Mit diesem experimentellen Ergebnis ergeben sich zwei Möglichkeiten des gesamten Kristallwachstums: Zum einen ein dreidimensionales Kristallwachstum mit $n = m = 3$ einer konstanten Anzahl von Keimen, zum anderen für $n = m + 1$ ein zweidimensionales Kristallwachstum mit zunehmender Anzahl von Keimen (siehe Tabelle 2.2 nach [101]). Letzteres erscheint wahrscheinlicher, da keine Prozessschritte unternommen worden sind, um in einem Zwei-Stufen-Verfahren Keime zu bilden (siehe Abschnitt 5). Die Umsetzung des JMAK-Modells für die dynamische DSC-Messung von Matusita *et al.* [100] ergibt Aktivierungsenergien, die beispielsweise für $n = m = 3$ bei der ersten Kristallphase bei -297 kJ/mol oder für $n = m + 1 = 3$ bei -505 kJ/mol liegen.

Für die dynamische Betrachtung ist der Kristallisationsanteil in Abbildung 5.16 für 2,5 K/min und 5,0 K/min zu sehen. Die XRD-Ergebnisse zeigen einen Offset von 23 °C. Es wird deutlich, dass die Glasplättchen in der XRD früher Kristallisation zeigen (z. B. $x_{50\%} = 564\text{ °C}$ für 5 K/min) als das Glaspulver in der DSC (z. B. $x_{50\%} = 587\text{ °C}$ für 5 K/min). Dieses Ergebnis ist eine überraschende Beobachtung, da im Methodenvergleich von Kim *et al.* [152] für $4\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ -Glas eine Übereinstimmung gezeigt wurde.

Eine mögliche Erklärung liefert eine von der Oberfläche beginnende, heterogene Kristallisation. Belegt wird dies durch das Turnbull-Verhältnis [120], welches beim hier untersuchten LiAlB-Glas einen Wert von 0,76 (siehe Tabelle 5.2) hat. Des Weiteren zeigt der Querschnitt der unterschiedlich lang getemperten Proben, dass die Kristallschicht in die Probe einwächst. Zusätzlich befürwortet die *In-situ*-XRD-Auswertung dies. Wenn die Kristallisation von der Oberfläche beginnt, bedeutet dies, dass die Historie der Probe erheblichen Einfluss auf den Kristallisationsprozess hat. Oberflächeneffekte wie Bearbeitung der Oberfläche oder Glaskorrosion könnten so zu ungewollter Keimbildung führen und das Kristallwachstum begünstigen [87, 88]. Da die XRD nur die obersten 10% der Probe im Kristallisationsanteil berücksichtigt, kann so die Verschiebung des Kristallisationsprozesses zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu den DSC-Messungen, welche das gesamte pulverisierte Probenvolumen wiedergeben, erklären.

In der Praxis spielt neben der Kristallisationsart und dem Kristallisationsanteil auch die Kristallitgröße eine Rolle für die Verwendung von Glaskeramiken als optimierte Lichtkonverter [16]. Mithilfe von Streulichtsimulationen kann eine optimale Kristallitgröße ermittelt werden [24]. Der hier gezeigte erste Schritt ist die Bestimmung der Kristallitgröße während des Wachstums. In den durchgeführten isothermen Messungen kann die ermittelte Kristallitgröße sowohl von der Temperzeit als auch von der Temperatur bedingt gesteuert werden. Eine erhöhte Temperatur führt hierbei zu größeren Kristallen, während eine geringere Temperatur und eine hohe Heizrate zu kleineren Kristallitgrößen führt. Eine positive Beeinflussung des Kristallwachstums kann somit durch eine Erhöhung der Temperatortemperatur erreicht werden.

Die Streuung der unterschiedlich lang getemperten Proben in Abschnitt 5.2.3 nimmt mit der Temperzeit zu, sodass der totale Transmissionsgrad sich einzig aus der Streuung zusammensetzt. Schlussendlich kann der Kristallisationsanteil mit identischen Proben reproduziert werden, welches trotz der unvollständigen Aufklärung des Kristallisationsprozesses ein Maß an Kontrolle über die Transmissionseigenschaften bietet. Für die Anwendung ist die 400 min-getemperte Glaskeramik die interessanteste Wahl für eine Dotierung mit den hier in Kapitel 4 vorgestellten Seltenen Erden. Diese hat den Vorteil, dass bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm bis 450 nm das Licht stark gestreut und damit die optische Weglänge des Anregungslichts erhöht wird, aber gleichzeitig die Photolumineszenz der hier behandelten SE (ab 480 nm) noch direkt transmittiert.

6 | Schlusswort und Ausblick

Bei der Entwicklung von neuartigen Lichtkonvertern auf Basis von Boratgläsern und Boratglaskeramiken sind vor allem die optischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Da das Glassystem viele seiner Eigenschaften an die Glaskeramik weitergibt, ist der erste Schritt eine ausführliche Charakterisierung dessen. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Lumineszenzeffizienz, die sich aus dem Zusammenspiel von Absorptionsvermögen und Lumineszenz-Quanteneffizienz (QE) ergibt, aber auch die Glasstabilität ist von Bedeutung. Im Rahmen der Arbeit wurde dabei insbesondere der Einfluss des Verhältnisses von Netzwerkwanler zu Netzworkebildner (NW-zu-NB) sowie die Beimischung von Aluminium auf die Quanteneffizienz und die Glasstabilität untersucht und optimiert. Des Weiteren schlossen sich Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten des Glases zu einer Glaskeramik an. Dabei wurde zusätzlich zu einer Struktur- und Phasenanalyse der Glaskeramik auch der Einfluss von Kristallen als Streuzentren auf die optische Weglänge untersucht.

Zur Charakterisierung der LiB- und LiAlB-Grundgläser wurden Messungen zur Bestimmung der Dichte sowie Röntgenbeugungs- und Ramanuntersuchungen durchgeführt. Mit steigender Lithiumkonzentration nimmt die Dichte des Glasnetzwerkes sowohl für LiB- als auch LiAlB-Gläser zu. Der glasartige Zustand der Proben wurde durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigt. Durch Ramanspektroskopie an LiB- und LiAlB-Gläsern konnten sowohl Boroxol-Gruppen als auch Di-, Tri- und Tetraborateinheiten in der Nahfeldstruktur nachgewiesen werden. Hierbei sinkt der Anteil an Boroxol-Gruppen mit steigender Lithiumkonzentration und ist ab einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:4 (Dy^{3+} -Dotierung) bzw. 1:3 (Tb^{3+} -Dotierung) nicht mehr nachweisbar. Der Vergleich von LiB- und LiAlB-Gläsern zeigt, dass die Beimischung von Aluminium ins Glasnetzwerk die Struktur des Glassystems verändert und eine Bildung von Boroxol-Gruppen begünstigt.

Mithilfe von DSC-Messungen wurden die charakteristischen Temperaturen des Glasübergangs, der Kristallisation und des Schmelzpunkts bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen und damit die obere Grenze der Temperaturstabilität liegen für alle untersuchten Glassysteme im Bereich von 430 °C und 490 °C mit einem Maximum bei einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:3 und 1:4. Der Aluminiumanteil im Glassystem reduziert die Glasübergangstemperatur um bis zu 5 %. Für die LiB- und LiAlB-Proben wurde beobachtet, dass die Kristallisationstemperatur mit zunehmender Lithiumkonzentration fast linear sinkt. Für die LiAlB-Gläser mit einem NW-zu-NB-Verhältnis von 1:5 und 1:6 konnte kein Kristallisations- oder Schmelzpunkt ermittelt werden.

Die Tb^{3+} -, Eu^{3+} - und Dy^{3+} -dotierten Glasproben wurden optisch mithilfe von Photolumineszenz, Transmission und QE-Messungen charakterisiert. Für

alle Glassysteme verbesserte sich die QE bei Verringerung der Lithiumkonzentration. Die Eu^{3+} -dotierten Gläser zeigten eine QE von fast 90 % (bei 396 nm), die Tb^{3+} -dotierten eine QE von etwa 62 % (bei 486 nm) und die Dy^{3+} -dotierten Gläser eine QE von etwa 27 % (388 nm). Die Photolumineszenz-Messungen zeigten, dass die Emission des erzwungenen elektrischen Dipol-Übergangs in den SE vom NW-zu-NB-Verhältnis nur geringfügig beeinflusst wird. Eine Ausnahme stellt allerdings Dy^{3+} dar: Hier wirkt sich die Verringerung der Lithiumkonzentration vorteilhaft für den elektrischen Dipol-Übergang (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) aus, welcher hypersensitiv auf das Kristallfeld und somit auch auf die Netzwerkveränderungen reagiert. Der Einfluss ist stark genug, um den Farbeindruck von gelb- zu grün-weißlich zu verschieben. Weiterführende Untersuchungen [71] zeigten, dass für unterschiedliche NW-Verhältnisse keine nennenswerten Veränderungen im Absorptionskoeffizienten festzustellen sind. Die Steigerung der QE ist daher wahrscheinlich durch eine Reduzierung der Verlusteffekte wie beispielsweise Multiphononenrelaxation begründet. Die Frage konnte in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht abschließend geklärt werden. Weiterführende Untersuchungen mithilfe von Kernspinresonanz (B^{10} Kernspinresonanz) oder Röntgenabsorptionsspektroskopie könnten Aufschluss über die Art, Anzahl und Entfernung von Liganden der Seltenen Erden geben. Außerdem kann aus Kombinationsmessung von XRD und Neutronenspektroskopie die Strukturformfunktion und somit der Bindungsabstand der BO-Gruppen bestimmt werden, wodurch das Netzwerk in 3D simuliert werden kann [17]. Die Zugabe von Aluminiumoxid erleichterte zwar die Glasherstellung und erhöhte die Glasstabilität, verringerte jedoch die QE deutlich: Der Vergleich der gemessenen QE der LiB- und LiAlB-Glasproben zeigt, dass LiAlB-Gläser eine bis zu 10 % geringere QE aufweisen.

Zudem wurde der Kristallisationsprozess untersucht. Ziel war es, durch Kristallisation im Glas Streuzentren für eine verbesserte Lichtausbeute zu generieren. Als Basis für die Herstellung einer entsprechenden Glaskeramik wurde ein optimiertes Glassystem aus den Voruntersuchungen der hergestellten LiB- und LiAlB-Proben gewählt. Bei der Auswahl spielte die inverse Beziehung zwischen Glasstabilität und Kristallisationstendenz [118] die entscheidende Rolle. Die Glasstabilität der Proben wurde anhand der Hrubý- und Saad-Parameter bestimmt, die beide mit zunehmender Lithiumkonzentration abnehmen. Aus diesem Grund wurde ein NW-zu-NB-Verhältnis von 1 : 2 als das vielversprechendste System eingestuft. Die Herstellung einer Glaskeramik für optische Anwendungen erfordert eine genaue Kontrolle über die im Glas ablaufenden Kristallisationsprozesse. Da das Kristallisationsverhalten von LiAlB-Gläsern weitestgehend unbekannt war, wurde zunächst ein einstufiger, isothermer Tempersschritt bei 500 °C oberhalb des Glasübergangs durchgeführt. XRD-Messungen zeigten für das undotierte LiAlB-Glassystem nach dem Tempern schmale Reflexe, die sich deutlich vom typischen Beugungsbild des Referenzglases unterscheiden.

Eine Phasenanalyse der kristallisierten LiAlB-Proben lieferte eine hohe Übereinstimmung mit den aus Datenbanken bekannten Phasen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$. Zeitabhängige isotherme Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten,

dass die Größe und der Anteil der erzeugten Kristallite im Glas mit der Temperatur einstellbar sind. Eine Erhöhung der Tempertemperatur von 10°C beschleunigte die Kristallisation der Probe derart, dass ein Kristallisationsanteil von 90 % bereits nach 90 min erreicht wurde. Bei der niedrigeren Tempertemperatur von 500°C waren hierfür fast 5 h nötig. Der Kristallisationsanteil wurde hierbei auf Grundlage des JMAK-Modells mit einem Avrami-Exponenten von $n = 3$ berechnet. Dies deutet auf ein zweidimensionales Kristallwachstum mit wachsender Anzahl von Keimen hin. Die Abhängigkeit des Kristallisationsanteils von der Heizrate konnte ebenfalls gezeigt werden. Der Kristallisationsprozess verlief umso langsamer, je geringer die Heizrate war. Dies zeigte sich sowohl in den DSC- als auch in den *In-situ*-XRD-Untersuchungen. Bei letzteren setzte das Kristallwachstum allerdings etwa 23°C früher ein. Die Kristallitgröße verringerte sich mit zunehmender Heizrate. Aus den DSC-Messungen wurde eine Aktivierungsenergie von -505 kJ/mol für einen Avrami-Exponenten von $n = 3$ und einem Morphologieindex von $m = 2$ bestimmt. Die Glaskeramiken konnten mit dem Temperofen und gleichzeitiger Kontrolle durch *In-situ*-XRD-Messungen reproduzierbar hergestellt werden. Eine optische Charakterisierung der untersuchten Proben zeigte, dass die Streueigenschaften monoton mit der Temperatur zunahm. Die erhoffte Zunahme der optischen Weglänge durch Kristallisation als Streuzentren konnte dadurch belegt werden.

Trotz der vielversprechenden Ergebnisse konnten nicht alle strukturellen Fragen mit den verwendeten Methoden aufgeklärt werden. Diese Arbeit soll daher als Motivation für zukünftige Experimente dienen, die das Verständnis des Kristallisationsprozesses und der Streueigenschaften in LiB- und LiAlB-Glas verbessern können. Ein möglicher Ansatzpunkt ist die mikroskopische Untersuchung mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops oder *In-situ*-Messungen durch ein Röntgenmikroskop. Diese beiden Methoden könnten bei der Bestimmung der Nukleationsrate und dem Kristallwachstum zu einem detaillierteren Bild verhelfen. Die Frage nach Keimanzahl sowie die Kategorisierung von homogenem oder heterogenem Wachstum könnte beantwortet werden. Auch ermöglichen beide Methoden eine zuverlässigere Bestimmung der Kristallitgrößen, welche für eine simulationsgestützte Optimierung der Streueigenschaften [24, 145, 153] und damit auch für den Wirkungsgrad der Lichtkonvertierung benötigt werden.

In dieser Arbeit wurden die Kristallite durch einen einstufigen Temperschnitt erzeugt. Eine Weiterführung wäre hierbei ein Zwei-Stufen-Prozess, bei dem zunächst bei niedriger Temperatur Keime erzeugt werden, die dann in einem nachfolgenden Temperschnitt bei höherer Temperatur zum Wachsen angeregt werden. Der Zwei-Stufen-Prozess erfordert jedoch genaue Kenntnis über das Nukleationsverhalten des Glassystems. Das Maximum der Nukleationstemperatur kann wiederum über DSC-Messungen bestimmt werden [96, 154]. Durch eine Sättigung der Keimanzahl und deren Einfluss auf den Avrami-Exponent kann zudem gezeigt werden, dass das unbehandelte Glas näherungsweise keimfrei ist [100]. Des Weiteren muss der Einfluss der Oberfläche auf die Kristallisationsprozesse geklärt werden. Zukünftige Experimente sollten unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten und Alterungsexperimente berücksichtigen. Die gezielte



Abbildung 6.1: Messaufbau für Lichtstrommessung mit einem Roboter-Goniophotometer. Das Eu^{3+} -LiAlB-Glas (links) und die Eu^{3+} -LiAlB-Glaskeramik (rechts) ist jeweils auf einer 391 nm-LED montiert, um die LED-Leuchtstoff-Kombination abzubilden. Nachzulesen in [16].

Bearbeitung der Oberfläche könnte eine thermische Zwei-Stufen-Temperung [18] zur Herstellung der Glaskeramik ersetzen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, in Bezug auf die Eignung der Glaskeramik als Lichtkonverter grundlegende Erfolge zu erzielen. In Abbildung 6.1 ist ein Eu^{3+} -LiAlB-Glas (links) und die getemperte Eu^{3+} -LiAlB-Glaskeramik (rechts) auf einer 391 nm-LED als Messaufbau für Lichtstrommessungen zu sehen. Erste Folgeexperimente zeigen bereits, dass eine optisch aktivierte Eu^{3+} -Glaskeramik die Lichtausbeute gegenüber dem Glaspendant verdoppelt [16].

Literaturverzeichnis

- [1] P. SCHLOTTER, R. SCHMIDT UND J. SCHNEIDER, *Luminescence conversion of blue light emitting diodes*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, **64**, 4; S. 417–418 (1997), doi:10.1007/s003390050498.
- [2] R. HEINZ, *Grundlagen der Lichterzeugung: von der Glühlampe bis zum Laser*, 4 Aufl. (2009), ISBN 978-3-937873-03-9.
- [3] E. F. SCHUBERT, *Light-Emitting Diodes*, 2 Aufl. (2006), doi:10.1017/CBO9780511790546.
- [4] N. NARENDRAN, Y. GU, J. P. FREYSSINIER, H. YU UND L. DENG, *Solid-state lighting: failure analysis of white LEDs*, Journal of Crystal Growth, **268**, 3–4; S. 449–456 (2004), doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.04.071.
- [5] R. ZHANG, H. LIN, Y. YU, D. CHEN, J. XU UND Y. WANG, *A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass*, Laser & Photonics Reviews, **8**, 1; S. 158–164 (2013), doi:10.1002/lpor.201300140.
- [6] K. C. YUNG, H. LIEM, H. S. CHOY UND Z. X. CAI, *Thermal investigation of a high brightness LED array package assembly for various placement algorithms*, Applied Thermal Engineering, **63**, 1; S. 105–118 (2014), doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.11.009.
- [7] S. FUJITA, S. YOSHIHARA, A. SAKAMOTO, S. YAMAMOTO UND S. TANABE, *YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development*, Proc. SPIE, **5941**; S. 1–7 (2005), doi:10.1117/12.614668.
- [8] H. LIN, T. HU, Y. CHENG, M. CHEN UND Y. WANG, *Glass Ceramic Phosphors: Towards Long-Lifetime High-Power White Light-Emitting-Diode Applications—A Review*, Laser & Photonics Reviews, **12**, 6; S. 1700344 (2018), doi:10.1002/lpor.201700344.
- [9] S. BACCARO, N. CATALLO, A. CEMMI UND G. SHARMA, *Radiation damage of alkali borate glasses for application in safe nuclear waste disposal*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **269**, 2; S. 167–173 (2011), doi:10.1016/j.nimb.2010.10.019.
- [10] F. STEUDEL, L.-M. REICHELT UND S. SCHWEIZER, *Luminescent borate glass: excitation power dependence and long-term stability*, in *Tagungsband der 119. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik e. V., DGAO-Proceedings 2018* (2018).

- [11] M. MUNGRA, F. STEUDEL, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Tm/Tb/Eu triple-doped lithium aluminoborate glass for white light generation*, Journal of Luminescence, **192**; S. 71–76 (2017), doi:10.1016/j.jlumin.2017.06.028.
- [12] F. STEUDEL, A. C. RIMBACH, S. LOOS, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Effect of induced crystallization in rare-earth doped lithium borate glass*, Radiation Measurements, **90**; S. 274–278 (2016), doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.046.
- [13] S. LOOS, F. STEUDEL, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ doped barium borate glasses*, Journal of Luminescence, **181**; S. 31–35 (2017), doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.066.
- [14] S. LOOS, M. MUNGRA, F. STEUDEL, B. AHRENS, R. L. LEONARD, J. A. JOHNSON UND S. SCHWEIZER, *Concentration-dependent luminescence and energy transfer in Tb³⁺/Eu³⁺ doped borate and fluorozirconate glasses*, Journal of Luminescence, **187**; S. 298–303 (2017), doi:10.1016/j.jlumin.2017.03.030.
- [15] A. C. RIMBACH, F. STEUDEL, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doped lithium borate and lithium aluminoborate glass: Glass properties and photoluminescence quantum efficiency*, Journal of Non-Crystalline Solids, **499**; S. 380–386 (2018), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.029.
- [16] J. STEINBRÜCK, A. C. RIMBACH, P. W. NOLTE, F. STEUDEL UND S. SCHWEIZER, *Luminescent glass-ceramic light converter for LED applications*, in *Tagungsband der 119. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik e. V., DGaO-Proceedings 2018* (2018).
- [17] J. D. MUSGRAVES, J. HU UND L. CALVEZ, Hg., *Springer Handbook of Glass* (2019), doi:10.1007/978-3-319-93728-1.
- [18] W. HÖLAND, *Glaskeramik* (2006), ISBN 978-3-7281-3706-7, doi:10.3218/3706-7.
- [19] J. DEUBENER, M. ALLIX, M. J. DAVIS, A. DURAN, T. HÖCHE, T. HONMA, T. KOMATSU, S. KRÜGER, I. MITRA, R. MÜLLER, S. NAKANE, M. J. PASCUAL, J. W. P. SCHMELZER, E. D. ZANOTTO UND S. ZHOU, *Updated definition of glass-ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, **501**; S. 3–10 (2018), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.
- [20] S. A. M. ABDEL-HAMEED, N. A. GHONIEM, E. A. SAAD UND F. H. MARGHA, *Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates*, Ceramics International, **31**, 4; S. 499–505 (2005), doi:10.1016/j.ceramint.2004.05.028.

- [21] P. PASCUTA, G. BORODI UND E. CULEA, *Influence of europium ions on structure and crystallization properties of bismuth borate glasses and glass ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, **354**, 52–54; S. 5475–5479 (2008), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.010.
- [22] E. R. SHAABAN UND S. H. MOHAMED, *Thermal stability and crystallization kinetics of Pb and Bi borate-based glasses*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **107**, 2; S. 617–624 (2012), doi:10.1007/s10973-011-1400-5.
- [23] W. A. PISARSKI, J. PISARSKA, M. MACZKA, R. LISIECKI, L. GROBELNY, T. GORYCZKA, G. DOMINIAK-DZIK UND W. RYBA-ROMANOWSKI, *Rare earth-doped lead borate glasses and transparent glass-ceramics: Structure-property relationship*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **79**, 4; S. 696–700 (2011), doi:10.1016/j.saa.2010.04.022.
- [24] Y.-H. KAO, Y. HU, H. ZHENG, J. D. MACKENZIE, K. PERRY, G. BOURHILL UND J. W. PERRY, *Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, **167**, 3; S. 247–254 (1994), doi:10.1016/0022-3093(94)90247-X.
- [25] S. M. LEE, Y. HWA JO, H. EUN KIM, B. MOHANTY, Y. SOO CHO UND A. FETEIRA, *Barium Neodymium Titanium Borate Glass-Based High k Dielectrics*, Journal of the American Ceramic Society, **95**, 4; S. 1356–1359 (2012), doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04966.x.
- [26] M. L. F. NASCIMENTO, L. A. SOUZA, E. B. FERREIRA UND E. D. ZANOTTO, *Can glass stability parameters infer glass forming ability?*, Journal of Non-Crystalline Solids, **351**, 40; S. 3296 – 3308 (2005), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013.
- [27] G. A. APPLEBY, C. M. BARTLE, G. V. M. WILLIAMS UND A. EDGAR, *Lithium borate glass ceramics as thermal neutron imaging plates*, Current Applied Physics, **6**, 3; S. 389–392 (2006), doi:10.1016/j.cap.2005.11.025.
- [28] J. BERTLING, R. BERTLING UND L. HAMANN, *Kunststoffe in der Umwelt* (2018), doi:10.24406/UMSICHT-N-497117.
- [29] G. LELONG, L. CORMIER, L. HENNET, F. MICHEL, J.-P. RUEFF, J. M. ABLETT UND G. MONACO, *Lithium borate crystals and glasses: How similar are they? A non-resonant inelastic X-ray scattering study around the B and O K-edges*, Journal of Non-Crystalline Solids, **472**; S. 1–8 (2017), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.012.
- [30] M. M. ELKHOLY, *Thermoluminescence of B₂O₃-Li₂O glass system doped with MgO*, Journal of Luminescence, **130**, 10; S. 1880–1892 (2010), doi:10.1016/j.jlumin.2010.05.002.

- [31] M. H. A. MHAREB, S. HASHIM, S. K. GHOSHAL, Y. S. M. ALAJERAMI, M. J. BQOOR, A. I. HAMDAN, M. A. SALEH UND M. K. B. A. KARIM, *Effect of Dy₂O₃ impurities on the physical, optical and thermoluminescence properties of lithium borate glass*, Journal of Luminescence, **177**; S. 366–372 (2016), doi:10.1016/j.jlumin.2016.05.002.
- [32] B. SANYAL, M. GOSWAMI, S. SHOBHA, V. PRAKASAN, S. P. CHAWLA, M. KRISHNAN UND S. K. GHOSH, *Synthesis and characterization of Dy³⁺ doped lithium borate glass for thermoluminescence dosimetry*, Journal of Non-Crystalline Solids, **475**; S. 184–189 (2017), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.016.
- [33] W. H. P. PERNICE UND H. BHASKARAN, *Photonic non-volatile memories using phase change materials*, Applied Physics Letters, **101**, 17; S. 171101 (2012), doi:10.1063/1.4758996.
- [34] Q. CHEN, C. ZHU UND G. A. THOUAS, *Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: bioactive glasses and elastomeric composites*, Progress in Biomaterials, **1**, 1; S. 2 (2012), doi:10.1186/2194-0517-1-2.
- [35] T. ZAMBANINI, R. BORGES, K. C. KAI UND J. MARCHI, *Bioactive Glasses for Treatment of Bone Infections*, in *Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses*, Kap. 14, S. 383–415 (Elsevier2019), doi:10.1016/b978-0-08-102196-5.00014-8.
- [36] L. WANG, N. J. LONG, L. LI, Y. LU, M. LI, J. CAO, Y. ZHANG, Q. ZHANG, S. XU, Z. YANG, C. MAO UND M. PENG, *Multi-functional bismuth-doped bioglasses: combining bioactivity and photothermal response for bone tumor treatment and tissue repair*, Light: Science & Applications, **7**, 1; S. 1–13 (2018), doi:10.1038/s41377-018-0007-z.
- [37] J. H. CAMPBELL, J. S. HAYDEN UND A. MARKER, *High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective*, International Journal of Applied Glass Science, **2**, 1; S. 3–29 (2011), doi:10.1111/j.2041-1294.2011.00044.x.
- [38] M. SESHADRI, V. DE CARVALHO DOS ANJOS UND M. J. V. BELL, *Luminescent Glass for Lasers and Solar Concentrators*, in *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications* (InTech2016), doi:10.5772/65057.
- [39] G. CHEN, J. A. JOHNSON, R. WEBER, S. SCHWEIZER, D. MACFARLANE, J. WOODFORD UND F. DE CARLO, *ZBLAN-based x-ray storage phosphors and scintillators for digital x-ray imaging*, Proc. SPIE, **5745**; S. 1351–1358 (2005), doi:10.1117/12.617082.
- [40] J. CHEN, G. AND JOHNSON, S. SCHWEIZER, J. WOODFORD, P. NEWMAN UND D. MACFARLANE, *Transparent BaCl₂:Eu²⁺ glass ceramic scintillator*, Proceedings of SPIE, Medical Imaging 2006: Physics of Medical Imaging,, **6142**; S. 61422X–1 (2006), doi:10.1117/12.654265.

- [41] J. FU, J. M. PARKER, R. M. BROWN UND P. S. FLOWER, *Compositional dependence of scintillation yield of glasses with high Gd_2O_3 concentrations*, J. Non-Cryst. Solids, **326** & **327**; S. 335 (2003), doi:10.1016/S0022-3093(03)00428-9.
- [42] J. FU, M. KOBAYASHI, S. SUGIMOTO UND J. M. PARKER, *Scintillation from Eu^{2+} in Nanocrystallized Glass*, Journal of the American Ceramic Society, **92**, 9; S. 2119–2121 (2009), doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03143.x.
- [43] F. STEUDEL, *Lumineszierende Gläser für Photovoltaik und Leuchtdioden*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2014).
- [44] S. LOOS, F. STEUDEL, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Optical properties of down-shifting barium borate glass for CdTe solar cells*, Optical Materials, **41**, 0; S. 143–145 (2015), doi:10.1016/j.optmat.2014.09.039.
- [45] Y. S. M. ALAJERAMI, S. HASHIM, W. M. S. W. HASSAN, A. T. RAMLI UND A. KASIM, *Optical properties of lithium magnesium borate glasses doped with Dy^{3+} and Sm^{3+} ions*, Physica B: Condensed Matter, **407**, 13; S. 2398–2403 (2012), doi:10.1016/j.physb.2012.03.033.
- [46] P. KAUR, S. KAUR, G. P. SINGH UND D. P. SINGH, *Sm^{3+} doped lithium aluminoborate glasses for orange coloured visible laser host material*, Solid State Communications, **171**; S. 22–25 (2013), doi:10.1016/j.ssc.2013.07.021.
- [47] D. D. RAMTEKE, V. Y. GANVIR, S. R. MUNISHWAR UND R. S. GEDAM, *Concentration Effect of Sm^{3+} Ions on Structural and Luminescence Properties of Lithium Borate Glasses*, Physics Procedia, **76**; S. 25–30 (2015), doi:10.1016/j.phpro.2015.10.005.
- [48] P. P. PAWAR, S. R. MUNISHWAR UND R. S. GEDAM, *Intense white light luminescent Dy^{3+} doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties*, Solid State Sciences, **64**; S. 41–50 (2017), doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.009.
- [49] S. KAUR, D. ARORA, S. KUMAR, G. SINGH, S. MOHAN, P. KAUR, KRITI, P. KAUR UND D. P. SINGH, *Blue-yellow emission adjustability with aluminium incorporation for cool to warm white light generation in dysprosium doped borate glasses*, Journal of Luminescence, **202**; S. 168–175 (2018), doi:10.1016/j.jlumin.2018.05.034.
- [50] K. MARISELVAM UND R. A. KUMAR, *Borate Glasses for Luminescence Applications - Potential Materials for White LEDs and Laser Sources*, Universal Journal of Chemistry, **4**, 2; S. 55–64 (2016), doi:10.13189/ujc.2016.040202.
- [51] W. VOGEL, *Glaschemie*, 3 Aufl. (1992), doi:10.1007/978-3-662-07499-2.
- [52] H. SCHOLZE, *Glass* (1991), doi:10.1007/978-1-4613-9069-5.

- [53] W. H. ZACHARIASEN, *The atomic arrangement in glass*, Journal of the American Chemical Society, **54**, 10; S. 3841–3851 (1932), doi:10.1021/ja01349a006.
- [54] G. N. GREAVES, *EXAFS and the structure of glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, **71**, 1-3; S. 203–217 (1985), doi:10.1016/0022-3093(85)90289-3.
- [55] J. E. SHELBY, *Introduction to glass science and technology*, 2 Aufl. (2005), doi:10.1039/9781847551160.
- [56] B. E. WARREN, *X-Ray Diffraction of Vitreous Silica*, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, **86**, 1; S. 349–358 (1933), doi:10.1524/zkri.1933.86.1.349.
- [57] B. HENDERSON UND G. F. IMBUSCH, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (1989).
- [58] G. BLASSE UND B. C. GRABMAIER, *Luminescent Materials* (1994), ISBN 978-3-540-58019-5, doi:10.1007/978-3-642-79017-1.
- [59] J. KROGH-MOE, *On the structure of boron oxide and alkali borate glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, **1**, 1; S. 26–31 (1960).
- [60] J. KROGH-MOE, *The structure of vitreous and liquid boron oxide*, Journal of Non-Crystalline Solids, **1**, 4; S. 269–284 (1969), doi:10.1016/0022-3093(69)90025-8.
- [61] B. P. DWIVEDI UND B. N. KHANNA, *Cation dependence of raman scattering in alkali borate glasses*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **56**, 1; S. 39–49 (1995), doi:10.1016/0022-3697(94)00130-8.
- [62] J. BISCOE UND B. E. WARREN, *X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass*, J. Am. Ceram. Soc., **21**, 8; S. 287–293 (1938), doi:10.1111/j.1151-2916.1938.tb15777.x.
- [63] W. MÜLLER-WARMUTH UND H. ECKERT, *Nuclear magnetic-resonance and Mössbauer spectroscopy of glasses*, Physics Reports, **88**, 2; S. 91–149 (1982), doi:10.1016/0370-1573(82)90113-2.
- [64] J. E. SHELBY, *Thermal Expansion of Alkali Borate Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **66**, 3; S. 225–227 (1983), doi:10.1111/j.1151-2916.1983.tb10023.x.
- [65] E. I. KAMITSOS UND G. D. CHRYSSIKOS, *Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies*, Journal of Molecular Structure, **247**; S. 1–16 (1991), doi:10.1016/0022-2860(91)87058-P.
- [66] A. K. YADAV UND P. SINGH, *A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy*, Royal Society of Chemistry Advances, **5**; S. 67583–67609 (2015), doi:10.1039/C5RA13043C.

- [67] D. WÄCHTER, *Wirkweise des Poliermittelträgers beim Polieren optischer Gläser*, Dissertation, TH Aachen (2017).
- [68] C. M. KUPPINGER UND J. E. SHELBY, *Viscosity and Thermal Expansion of Mixed-Alkali Sodium-Potassium Borate Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **68**, 9; S. 463–467 (1985), doi:10.1111/j.1151-2916.1985.tb15809.x.
- [69] N. SOGA, K. HIRAO, M. YOSHIMOTO UND H. YAMAMOTO, *Effects of densification on fluorescence spectra and glass structure of Eu^{3+} -doped borate glasses*, Journal of Applied Physics, **63**, 9; S. 4451–4454 (1988), doi:10.1063/1.340165.
- [70] M. BENGISU, *Borate glasses for scientific and industrial applications: a review*, Journal of Materials Science, **51**; S. 2199–2242 (2016), doi:10.1007/s10853-015-9537-4.
- [71] M. GRÜNE, A. C. RIMBACH, J. STEINBRÜCK UND S. SCHWEIZER, *Colour Shift of Dy^{3+} -doped lithium aluminoborate glass*, Journal of Luminescence, **223**; S. 117215 (2020), doi:10.1016/j.jlumin.2020.117215.
- [72] P. P. PAWAR, S. R. MUNISHWAR UND R. S. GEDAM, *Eu_2O_3 doped bright orange-red luminescent lithium alumino-borate glasses for solid state lighting*, Journal of Luminescence, **200**; S. 216–224 (2018), doi:10.1016/j.jlumin.2018.04.026.
- [73] I. W. DONALD, B. L. METCALFE, D. J. BRADLEY, M. J. C. HILL, J. L. MCGRATH UND A. D. BYE, *The preparation and properties of some lithium borate based glasses*, Journal of Materials Science, **29**; S. 6379–6396 (1994), doi:10.1007/BF00353994.
- [74] V. P. KLYUEV UND B. Z. PEVZNER, *The Influence of Aluminum Oxide on the Thermal Expansion, Glass Transition Temperature, and Viscosity of Lithium and Sodium Aluminoborate Glasses*, Glass Physics and Chemistry, **28**, 4; S. 207–220 (2002), doi:10.1023/A:1019954010719.
- [75] H. H. BINDER, *Kleines Lexikon der chemischen Elemente*, 2. Aufl. (2016), ISBN 978-3-86541-879-1.
- [76] G. H. DIEKE UND H. M. CROSSWHITE, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*, Applied Optics, **2**, 7; S. 675–686 (1963), doi:10.1364/AO.2.000675.
- [77] W. T. CARNALL, P. R. FIELDS UND K. RAJNAK, *Energy levels and intensities in the solution absorption spectra of trivalent lanthanides*, Technical report, Argonne National Lab., Ill. (1968), doi:10.2172/4813029.
- [78] J. B. GRUBER, B. ZANDI UND M. F. REID, *Spectra, energy levels, and transition line strengths for $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$* , Physical Review B, **60**, 23; S. 15643 (1999), doi:10.1103/PhysRevB.60.15643.

- [79] A. C. RIMBACH, F. STEUDEL, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Structural and optical properties of Dy³⁺-doped lithium borate glass*, Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, **59**, 2; S. 93–96 (2018), doi:10.13036/17533562.59.2.027.
- [80] J. M. F. VAN DIJK UND M. F. H. SCHUURMANS, *On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare earth ions*, Journal of Chemical Physics, **78**; S. 5317–5323 (1983), doi:10.1063/1.445485.
- [81] T. MIYAKAWA UND D. L. DEXTER, *Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids*, Physical Review B, **1**, 7; S. 2961–2970 (1970), doi:10.1103/PhysRevB.1.2961.
- [82] M. SHOJIYA, M. TAKAHASHI, R. KANNO, Y. KAWAMOTO UND K. KADONO, *Optical transitions of Er³⁺ ions in ZnCl₂-based glass*, Journal of Applied Physics, **82**, 12; S. 6259 (1997), doi:10.1063/1.366545.
- [83] L. A. RISEBERG UND H. W. MOOS, *Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals*, Physical Review, **174**, 2; S. 429–38 (1968), doi:10.1103/PhysRev.174.429.
- [84] I. KASHIF, A. ABD EL-MABOUD UND A. RATEP, *Effect of Nd₂O₃ addition on structure and characterization of lead bismuth borate glass*, Results in Physics, **4**; S. 1 – 5 (2014), doi:10.1016/j.rinp.2013.11.002.
- [85] S. D. STOOKEY, *Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice*, Industrial & Engineering Chemistry, **51**, 7; S. 805–808 (1959), doi:10.1021/ie50595a022.
- [86] W. HÖLAND UND G. H. BEALL, *Glass-Ceramic Technology*, second Aufl. (2012), ISBN 9781118265987, doi:10.1002/9781118265987.
- [87] K. MEYER, *Physikalisch-chemische Kristallographie* (1968), doi:10.1002/zfch.19690091233.
- [88] R. MÜLLER, S. REINSCH, G. VÖLKSCH UND K. HEIDE, *Nucleation sites at cordierite glass surfaces*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **100**, 9; S. 1438–1442 (1996), doi:10.1002/bbpc.19961000915.
- [89] G. TAMMANN, *Kristallisieren und Schmelzen: ein Beitrag zur Lehre der Änderung des Aggregatzustands* (1903).
- [90] J. GÖTZE UND M. GÖBBELS, *Einführung in die Angewandte Mineralogie* (2017), doi:10.1007/978-3-662-50265-5.
- [91] W. A. JOHNSON UND R. F. MEHL, *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **135**; S. 416–458 (1939).

- [92] K. BARMAK, *A Commentary on: "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth"*, Metallurgical and Materials Transactions B, **49**, 6; S. 3616–3680 (2018), doi:10.1007/s11663-010-9421-1.
- [93] M. AVRAMI, *Kinetics of Phase Change. I General Theory*, Journal of Chemical Physics, **7**, 12; S. 1103–1112 (1939), doi:10.1063/1.1750380.
- [94] M. AVRAMI, *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*, Journal of Chemical Physics, **8**, 2; S. 212–224 (1940), doi:10.1063/1.1750631.
- [95] M. AVRAMI, *Kinetics of Phase Change III: Granulation, Phase Change, and Microstructure*, Journal of Chemical Physics, **9**, 2; S. 177–184 (1941), doi:10.1063/1.1750872.
- [96] V. MARGHUSSIAN, *1 - Glass Crystallization*, in V. MARGHUSSIAN, Hg., *Nano-Glass Ceramics*, S. 1–62 (William Andrew Publishing, Oxford2015), doi:10.1016/B978-0-323-35386-1.00001-3.
- [97] S. ARRHENIUS, *Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, **4U**, 1; S. 96–116 (1889), doi:10.1515/zpch-1889-0408.
- [98] H. E. KISSINGER, *Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, **57**, 4; S. 2712 (1956).
- [99] H. E. KISSINGER, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry, **29**, 11; S. 1702–1706 (1957), doi:10.1021/ac60131a045.
- [100] K. MATUSITA, T. K. TAKAYUKI UND R. YOKOTA, *Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials*, Journal of Materials Science, **19**, 1; S. 291–296 (1984), doi:10.1007/BF02403137.
- [101] I. W. DONALD, *Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC*, Journal of Non-Crystalline Solids, **345–346**; S. 120–126 (2004), doi:10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.007.
- [102] W. L. BRAGG, *The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934), **89**, 613; S. 468–489 (1914), doi:10.1098/rspa.1914.0015.
- [103] A. THOMPSON, I. LINDAU, D. ATTWOOD, Y. LIU, E. GULLIKSON, P. PIANETTA, M. HOWELLS, A. ROBINSON, K. KIM, J. SCOFIELD, J. KIRZ, J. UNDDERWOOD, J. KORTRIGHT, G. WILLIAMS UND H. WINICK, *X-Ray Data Booklet*, Techn. Ber., Center for X-Ray Optics and Advanced Light Sources (2009), doi:10.2172/6359890.

- [104] A. LE BAIL, I. MADSEN, L. M. D. CRANSWICK, J. K. COCKCROFT, P. NORBY, A. D. ZUEV, A. FITCH, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, C. GIACOVAZZO, R. B. VON DREELE, P. SCARDI, N. C. POPA, R. ALLMANN, L. A. SOLOVYOV, B. HINRICHSEN, U. SCHWARZ, A. ALTOMARE, A. MOLITERNI, R. CALIANDRO, R. RIZZI, N. SCARLETT UND M. JANSEN, *Powder Diffraction: Theory and Practice* (2008), ISBN 978-0-85404-231-9, doi:10.1039/9781847558237.
- [105] P. SCHERRER, *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen., **2**; S. 98–100 (1918).
- [106] G. W. EHRENSTEIN, G. RIEDEL UND P. TRAWIEL, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2 Aufl. (2003), ISBN 978-3-446-22340-0.
- [107] S. HUNKLINGER, *Festkörperphysik*, 2 Aufl. (2009), doi:10.1524/9783486596410.
- [108] S. S. SØRENSEN, H. JOHRA, J. C. MAURO, M. BAUCHY UND M. M. SMEDSKJAER, *Boron anomaly in the thermal conductivity of lithium borate glasses*, Physical Review Materials, **3**; S. 075601 (2019), doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.075601.
- [109] H. DOWEIDAR, G. M. EL-DAMRAWI, Y. M. MOUSTAFA UND R. M. RAMADAN, *Density of mixed alkali borate glasses: A structural analysis*, Physica B: Condensed Matter, **362**, 1–4; S. 123–132 (2005), doi:10.1016/j.physb.2005.02.001.
- [110] B. E. WARREN, *X-ray Diffraction Study of the Structure of Glass*, Chemical Reviews, **26**, 2; S. 237–255 (1940), doi:10.1021/cr60084a007.
- [111] D. HAARER UND H. W. SPIESS, Hg., *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper* (1995), doi:10.1007/978-3-642-57871-7.
- [112] H. R. FERNANDES, S. KAPOOR, Y. PATEL, K. NGAI, K. LEVIN, Y. GERMANOV, L. KRISHTOPA, S. KROEKER UND A. GOEL, *Composition-structure-property relationships in $Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **502**; S. 142–151 (2018), doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.005.
- [113] B. P. DWIVEDI, M. H. RAHMAN, Y. KUMAR UND B. N. KHANNA, *Raman scattering study of lithium borate glasses*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **54**, 5; S. 621–628 (1993), doi:10.1016/0022-3697(93)90242-J.
- [114] P. VANDENABEELE, *Practical Raman Spectroscopy: An Introduction* (2013), doi:10.1002/9781119961284.
- [115] J. SCHAWWE, R. RIESEN, J. WIDMANN, M. SCHUBNELL UND JÖRIMANN, *User Com: Interpreting DSC curves; Part 1: Dynamic measurements*, Mettler Toledo GmbH, Analytical, 11 Aufl. (2000).

- [116] S. W. MARTIN UND C. A. ANGELL, *Glass formation and transition temperatures in sodium and lithium borate and aluminoborate melts up to 72 mol. % alkali*, Journal of Non-Crystalline Solids, **66**, 3; S. 429–442 (1984), doi:10.1016/0022-3093(84)90368-5.
- [117] Y. D. YIANNOPOULOS, G. D. CHRYSSIKOS UND E. I. KAMITSOS, *Structure and properties of alkaline earth borate glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, **42**, 3; S. 164–172 (2001).
- [118] A. HRUBÝ, *Evaluation of glass forming tendency by means of DTA*, Czechoslovak Journal of Physics B, **22**; S. 1187–1193 (1972), doi:10.1007/BF01690134.
- [119] M. SAAD UND M. POULAIN, *Glass-forming ability criterion*, Materials Science Forum, **19–20**; S. 11–18 (1987), doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11.
- [120] E. D. ZANOTTO UND D. R. CASSAR, *The microscopic origin of the extreme glass-forming ability of Albite and B_2O_3* , Scientific Reports, **7**; S. 43022 (2017), doi:10.1038/srep43022.
- [121] A. C. WRIGHT UND N. M. VEDISHCHEVA, *Borate Networks: Rigidity versus Dimensionality*, Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, **57**, 1; S. 1–14 (2016), doi:10.13036/17533562.57.1.087.
- [122] C. T. MOYNIHAN, *Correlation between the Width of the Glass Transition Region and the Temperature Dependence of the Viscosity of High- T_g Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **76**, 5; S. 1081–1087 (1993), doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03724.x.
- [123] C. A. ANGELL, *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems*, Journal of Non-Crystalline Solids, **131-133**; S. 13–31 (1991), doi:10.1016/0022-3093(91)90266-9.
- [124] Q. ZHENG UND J. C. MAURO, *Viscosity of glass-forming systems*, Journal of the American Ceramic Society, **100**, 1; S. 6–25 (2016), doi:10.1111/jace.14678.
- [125] S. V. NEMILOV, *Viscosity of borate glass-forming melts: Specific features of the BO_4 tetrahedron as a kinetic unit*, Glass Physics and Chemistry, **23**; S. 1–26 (1997).
- [126] B. AHRENS, *Down- and Up-Conversion in Fluorozirconate-Based Glasses and Glass Ceramics for Photovoltaic Application*, Dissertation, University of Paderborn (2009).
- [127] K. BINNEMANS, *Interpretation of europium(III) spectra*, Coordination Chemistry Reviews, **295**; S. 1–45 (2015), doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.

- [128] W. T. CARNALL, P. R. FIELDS UND K. RAJNAK, *Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+}* , Journal of Chemical Physics, **49**, 10; S. 4424–4442 (1968), doi:10.1063/1.1669893.
- [129] E. W. J. L. OOMEN UND A. M. A. VAN DONGEN, *Europium (III) in oxide glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **111**, 2-3; S. 205–213 (1989), doi:10.1016/0022-3093(89)90282-2.
- [130] M. GRÜNE, A. C. RIMBACH UND S. SCHWEIZER, *Optical properties of Dy^{3+} -doped lithium alumino-borate and barium borate glass*, Journal of Luminescence (in preparation).
- [131] F. STEUDEL, S. LOOS, B. AHRENS UND S. SCHWEIZER, *Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting*, Journal of Luminescence, **170**; S. 770–777 (2016), doi:10.1016/j.jlumin.2015.07.032.
- [132] J. SALASIN UND C. RAWN, *In-Situ Kinetic Investigation of Calcium Aluminate Formation*, Ceramics, **1**, 1; S. 175–197 (2018), doi:10.3390/ceramics1010016.
- [133] D. R. UHLMANN, *A kinetic treatment of glass formation*, Journal of Non-Crystalline Solids, **7**, 4; S. 337–348 (1972), doi:10.1016/0022-3093(72)90269-4.
- [134] A. A. CABRAL, A. A. D. CARDOSO UND E. D. ZANOTTO, *Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test*, Journal of Non-Crystalline Solids, **320**, 1; S. 1–8 (2003), doi:10.1016/S0022-3093(03)00079-6.
- [135] D. TURNBULL, *Under what conditions can a glass be formed?*, Contemporary Physics, **10**, 5; S. 473–488 (1969), doi:10.1080/00107516908204405.
- [136] W. KAUZMANN, *The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures*, Chemical Reviews, **43**, 2; S. 219–256 (1948), doi:10.1021/cr60135a002.
- [137] A. KOZMIDIS-PETROVIC UND J. ŠESTÁK, *Forty years of the Hrubý glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **110**, 2; S. 997–1004 (2012), doi:10.1007/s10973-011-1926-6.
- [138] S. SCHWEIZER, A. C. RIMBACH, M. MUNGRA, B. AHRENS, F. STEUDEL UND P. W. NOLTE, *Lanthanide-doped glasses as frequency-converter for high-power LED applications*, Optical Materials, **88**; S. 74–79 (2019), doi:10.1016/j.optmat.2018.11.007.
- [139] D. LONDON, M. E. ZOLENSKY UND E. ROEDDER, *Diomignite; natural $Li_2B_4O_7$ from the Tanco Pegmatite, Bernic Lake, Manitoba*, The Canadian Mineralogist, **25**, 1; S. 173–180 (1987).

- [140] K. MOMMA UND F. IZUMI, *VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis*, Journal of Applied Crystallography, **41**, 3; S. 653–658 (2008), doi:10.1107/S0021889808012016.
- [141] T. DEGEN, M. SADKI, E. BRON, U. KÖNIG UND G. NÉNERT, *The HighScore suite*, Powder Diffraction, **29**, S2; S. 13–18 (2014), doi:10.1017/S0885715614000840.
- [142] M. HE, H. LI, X. CHEN, Y. XU UND T. XU, *Li₂AlB₅O₁₀*, Acta Crystallographica Section C, **57**, 9; S. 1010–1011 (2001), doi:10.1107/S0108270101006205.
- [143] H. M. RIETVELD, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, **2**, 2; S. 65–71 (1969), doi:10.1107/S0021889869006558.
- [144] M. HE, X. L. CHEN, B. Q. HU, T. ZHOU, Y. P. XU UND T. XU, *The Ternary System Li₂O–Al₂O₃–B₂O₃: Compounds and Phase Relations*, Journal of Solid State Chemistry, **165**, 1; S. 187–192 (2002), doi:10.1006/jssc.2002.9518.
- [145] A. EDGAR, G. V. M. WILLIAMS UND J. HAMELIN, *Optical scattering in glass ceramics*, Current Applied Physics, **6**, 3; S. 355–358 (2006), doi:10.1016/j.cap.2005.11.018.
- [146] K. TERASHIMA, S.-H. KIM UND T. YOKO, *Nonlinear Optical Properties of B₂O₃-Based Glasses: M₂O–B₂O₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, and Ag) Binary Borate Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, **78**, 6; S. 1601–605 (1995), doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08857.x.
- [147] T. SUGAWARA, R. KOMATSU UND S. UDA, *Linear and nonlinear optical properties of lithium tetraborate*, Solid State Communications, **107**, 5; S. 233–237 (1998), doi:10.1016/S0038-1098(98)00190-2.
- [148] D. P. B. AJI UND G. P. JOHARI, *Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of ultraviscous melt of Mg₆₅Cu₂₅Tb₁₀ glass*, Thermochemica Acta, **510**, 1–2; S. 144–153 (2010), doi:10.1016/j.tca.2010.07.008.
- [149] S. M. SARGE, G. W. H. HÖHNE UND W. HEMMINGER, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications* (2014), ISBN 978-3-527-32761-4.
- [150] M. REZVANI, B. EFTEKHARI YEKTA UND V. K. MARGHUSSIAN, *Utilization of DTA in determination of crystallization mechanism in SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO(R₂O) glasses in presence of various nuclei*, Journal of the European Ceramic Society, **25**, 9; S. 1525–1530 (2005), doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.010.
- [151] M. J. BERGER, J. H. HUBBELL, S. M. SELTZER, J. CHANG, J. S. COURSEY, R. SUKUMAR, D. S. ZUCKER UND K. OLSEN, *XCOM*:

- Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)*, Techn. Ber., NIST Physical Measurement Laboratory (2010), doi:10.18434/T48G6X.
- [152] J. E. KIM, C. H. SONG, H. W. PARK, K. ICHI OHSHIMA UND Y. S. YANG, *Kinetics of crystallization in 4BaTiO₃-SiO₂ glass*, Materials Science and Engineering: A, **449-451**; S. 299–301 (2007), doi:10.1016/j.msea.2006.02.275.
- [153] S. HENDY, *Light scattering in transparent glass ceramics*, Applied Physics Letters, **81**, 7; S. 1171–1173 (2002), doi:10.1063/1.1499989.
- [154] C. S. RAY UND D. E. DAY, *Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis*, Journal of the American Ceramic Society, **73**, 2; S. 439–442 (1990), doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb06532.x.

Eigene Veröffentlichungen

Die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Ergebnisse wurden zum Teil bereits in internationalen Zeitschriften veröffentlicht bzw. stehen kurz vor der Veröffentlichung:

- (1) **A. Charlotte Rimbach**, Bernd Ahrens, und Stefan Schweizer. Non-isothermal studies of lithium aluminoborate glass and glass ceramic, *in Bearbeitung*, 2020.
- (2) Juliane Steinbrück, Michelle Grüne, **A. Charlotte Rimbach**, Peter W. Nolte, und Stefan Schweizer, Light conversion and colour mixing with luminescent light guides, *Tagungsband der 121. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik e. V., DGaO-Proceedings*, 2018. Poster P25
- (3) Michelle Grüne, **A. Charlotte Rimbach**, Juliane Steinbrück, und Stefan Schweizer. Colour Shift of Dy³⁺-doped lithium aluminoborate glass, *Journal of Luminescence*, 223:117215, 2020.
[doi:10.1016/j.jlumin.2020.117215](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117215)
- (4) Peter W. Nolte, Nils Ziegeler, **A. Charlotte Rimbach**, und Stefan Schweizer, Suitability of Lock-in Infrared Thermography for Luminescent Glass Development, *Quantitative InfraRed Thermography Journal*, 17:96–106, 2019.
[doi:10.1080/17686733.2019.1646448](https://doi.org/10.1080/17686733.2019.1646448)
- (5) Stefan Schweizer, **A. Charlotte Rimbach**, Bernd Ahrens, Franziska Steudel und Peter W. Nolte, Lanthanide-doped glasses as frequency-converter for high-power LED applications, *Optical Materials*, 88:74–79, 2019.
[doi:10.1016/j.optmat.2018.11.007](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.007)
- (6) **A. Charlotte Rimbach**, Franziska Steudel, Bernd Ahrens, und Stefan Schweizer, Tb³⁺, Eu³⁺, and Dy³⁺ doped lithium borate and lithium aluminoborate glass: Glass properties and photoluminescence quantum efficiency, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499:380–386, 2018.
[doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.029](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.029)
- (7) Juliane Steinbrück, **A. Charlotte Rimbach**, Peter W. Nolte, Franziska Steudel, und Stefan Schweizer, Luminescent glass-ceramic light converter for LED applications, *Tagungsband der 119. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik e. V., DGaO-Proceedings*, 2018. Vortrag A33

- (8) Peter W. Nolte, Nils Ziegeler, **A. Charlotte Rimbach**, Timo Malvisalo, und Stefan Schweizer, Suitability of Lock-in Infrared Thermography for Luminescent Glass Development, *14. Quantitative InfraRed Thermography (QIRT) Conference*, 2018.
- (9) **A. Charlotte Rimbach**, Franziska Steudel, Bernd Ahrens, und Stefan Schweizer, Structural and optical properties of Dy³⁺-doped lithium borate glass, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 59(2):93–96, 2018.
[doi:10.13036/17533562.59.2.027](https://doi.org/10.13036/17533562.59.2.027)
- (10) Franziska Steudel, Florian Wagner, Bernd Ahrens, **A. Charlotte Rimbach**, Peter W. Nolte, und Stefan Schweizer, New Glass-Based Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *LED professional Review*, 61:42–46, 2017.
- (11) Peter W. Nolte, Timo Malvisalo, **A. Charlotte Rimbach**, Franziska Steudel, Bernd Ahrens, und Stefan Schweizer, Lock-in Thermography for the Development of New Materials, *Materials Today: Proceedings*, 4:128–134, 2017.
[doi:10.1016/j.matpr.2017.09.177](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.177).
- (12) Franziska Steudel, Florian Wagner, Bernd Ahrens, **A. Charlotte Rimbach**, Peter W. Nolte, und Stefan Schweizer, New Glass-Based Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *6th International LED professional Symposium + Expo, LED Lighting Technologies*, pages 156–162, 2016, Trends & Technologies for Future Lighting Solutions.
- (13) Franziska Steudel, **A. Charlotte Rimbach**, Sebastian Loos, Bernd Ahrens, und Stefan Schweizer, Effect of induced crystallization in rare-earth doped lithium borate glass, *Radiation Measurements*, 90:274–278, 2016.
[doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.046](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.046).

Abkürzungsverzeichnis

Ap	Verarbeitungspunkt
bspw.	beispielsweise
d. h.	das heißt
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
ED	elektrischer Dipolübergang
Ep	Lilleton-Erweichungspunkt
FWHM	Halbwertsbreite, engl. <i>Full Width at Half Maximum</i>
GFA	Glasbildungsfähigkeit
GS	Glasstabilität
JMAK-Theorie	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Theorie
KW	Kristallwachstum
LED	Licht-emittierende Diode
LiAlB	Lithium-Aluminium-Borat
LiB	Lithium-Borat
MD	magnetischer Dipolübergang
MPR	Multiphononenrelaxation
NB	Netzwerkbildner
NW	Netzwerkwanler
NIR	Nahinfraroter Spektralbereich
PL	Photolumineszenz
QE	Quanteneffizienz
SE	Seltene Erden
UV	Ultra-Violett
W-LED	Weiß-Licht-emittierende Diode
XRD	Röntgendiffraktometrie
z. B.	zum Beispiel
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Vis	sichtbarer Spektralbereich

A | Anhang

Nicht nur das Lithiumverhältnis und die optische Aktivierung durch SE hat Einfluss auf die Eigenschaften des Boratglassystems, sondern auch die Charge der Chemikalien sowie deren Reinheit. Deutlich kann dies an den optischen Eigenschaften wie der Absorptionskante des Glases festgestellt werden, die sich verschieben kann, oder an den charakteristischen Temperaturen. In Tabelle A.1 sind die verwendeten Chemikalien mit ihrer Reinheit und Chargennummer aufgeführt. Die Ausgangsmaterialien für die hergestellten Gläser aus Kapitel 4 sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Ausgangsmaterialien, die für die Glaskeramikherstellung verwendet werden sind im Kapitel 5 und die bestimmte Dichte des Glases in Tabelle A.3 aufgelistet. Kristallographische Daten der in Kapitel 5 identifizierten Kristallphasen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ in den LiAlB-Glaskeramiken sind in Tabelle A.4 zur Übersicht aufgeführt.

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien für die hergestellten und untersuchten LiB- und LiAlB-Gläser.

Bezeichnung	Summenformel	Hersteller	Reinheit / %	Artikel Nummer	Interne Nummer
B1	B_2O_3	Alfa Aesar	99,98	89964	84
B2	B_2O_3	Alfa Aesar	99,98	89964	90
B3	B_2O_3	Alfa Aesar	99,00	A11707	93
B4	B_2O_3	Alfa Aesar	99,98	89964	96
Li1	Li_2O	Alfa Aesar	99,50	74.63	32
Li2	Li_2O	Alfa Aesar	99,50	41832	88
Al1	Al_2O_3	Alfa Aesar	99,00	12553	33
Tb1	Tb_4O_7	Alfa Aesar	99,90	11207	81
Eu1	Eu_2O_3	Alfa Aesar	99,99	11299	9
Dy1	Dy_2O_3	Alfa Aesar	99,99	11318	17

Tabelle A.2: Chemikalienzusammensetzung der untersuchten LiB- und LiAlB-Gläser.

Serie	Dotierung	NW-zu-NB- Verhältnis	Ausgangsmaterial				Proben Nr.
			B ₂ O ₃	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	Ln _x O _y	
Lithium-Boratglas (LiB)	Tb ₄ O ₇	1:6	B2	Li2	–	Tb1	270
		1:5	B1	Li1	–	Tb1	227
		1:4	B1	Li1	–	Tb1	226
		1:3	B1	Li1	–	Tb1	232
		1:2	B1	Li1	–	Tb1	229
	Eu ₂ O ₃	1:6	B2	Li1	–	Eu1	247
		1:5	B2	Li1	–	Eu1	248
		1:4	B2	Li1	–	Eu1	251
		1:3	B2	Li1	–	Eu1	252
		1:2	B2	Li1	–	Eu1	255
	Dy ₂ O ₃	1:6	B1	Li1	–	Dy1	244
		1:5	B2	Li2	–	Dy1	289
		1:4	B2	Li2	–	Dy1	285
		1:3	B2	Li2	–	Dy1	281
		1:2	B2	Li1	–	Dy1	261
	Basis	1:6	B2	Li2	–	–	295
		1:5	B2	Li2	–	–	303
		1:4	B2	Li2	–	–	302
		1:3	B2	Li2	–	–	291
	Lithium-Aluminium-Boratglas (LiAlB)	Tb ₄ O ₇	1:6	B1	Li1	Al1	Tb1
1:5			B1	Li1	Al1	Tb1	214
1:4			B1	Li1	Al1	Tb1	208
1:3			B1	Li1	Al1	Tb1	231
1:2			B1	Li1	Al1	Tb1	221
Eu ₂ O ₃		1:6	B2	Li1	Al1	Eu1	262
		1:5	B2	Li2	Al1	Eu1	287
		1:4	B2	Li2	Al1	Eu1	286
		1:3	B2	Li2	Al1	Eu1	283
		1:2	B2	Li1	Al1	Eu1	267
Dy ₂ O ₃		1:6	B2	Li1	Al1	Dy1	265
		1:5	B2	Li2	Al1	Dy1	288
		1:4	B2	Li2	Al1	Dy1	284
		1:3	B2	Li2	Al1	Dy1	280
		1:2	B2	Li1	Al1	Dy1	266
Basis		1:6	B2	Li2	Al1	–	292
		1:5	B2	Li2	Al1	–	301
		1:4	B2	Li2	Al1	–	300
		1:3	B2	Li2	Al1	–	294
		1:2	B3	Li2	Al1	–	325

Tabelle A.3: Chemikalienzusammensetzung und Dichte für die in Kapitel 5.2 untersuchten LiAlB-Glaskeramiken.

Glasserie	NW-zu-NB- Verhältnis	Ausgangsmaterial				Dichte $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Proben Nr.
		B_2O_3	Li_2O	Al_2O_3	Ln_xO_y		
LiAlB-1	1 : 2	B3	Li2	Al1	–	2,26	325
LiAlB-2	1 : 2	B4	Li2	Al1	–	2,27	465

Tabelle A.4: Kristallographische Daten nach London *et al.* [139] für die Phase $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und He *et al.* [142] $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ in den LiAlB-Glaskeramiken.

Kristallographische Daten	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$I4_1cd$	$P2_1/c$
Raumgruppe Nr.	110	14
$a / \text{Å}$	9,470	7,044
$b / \text{Å}$	9,470	14,949
$c / \text{Å}$	10,279	7,0503
$\alpha = \gamma / \circ$	90	90
β / \circ	90	90,515
Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,44	2,29

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen und deswegen möchte ich ihnen allen meinen Dank aussprechen.

Zuerst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Stefan Schweizer für die spannende und vielfältige Thematik, seine Unterstützung, seine ermutigende und fordernde Betreuung und die Ermöglichung meiner Promotion an der Fachhochschule Südwestfalen in Kooperation mit dem Fraunhofer-Anwendungszentrum für Anorganische Leuchtstoffe Soest. Die vielen gemeinsamen Arbeitsmeetings, die ausführlichen Auseinandersetzungen mit der Physik und seine unermüdliche Begeisterung fürs Detail haben mich angespornt und stets „fokussiert“.

Herrn Prof. Ullrich Pietsch, der die Zweitbetreuung der Promotion an der Universität Siegen übernommen hat, danke ich für die konstruktiven Arbeitsgruppentreffen. Mit seinen gezielten Fragen hat er mir in der letzten Phase der Promotion nochmal eine andere Blickweise aufgezeigt.

Des Weiteren sind die in dieser Arbeit gezeigten Fotografien der Boratgläser von Herrn Dr. Bernd Ahrens aufgenommen und ins richtige UV-Licht auf fusselfreiem Untergrund gerückt worden. Ich möchte mich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die Unterstützung, wenn ein Messgerät streikte, die akribische Durchsicht des Manuskriptes und die Auseinandersetzung mit den Ergebnissen und Abbildungen sowie die vielen neuen Anregungen bedanken.

Die Streu- und Transmissionsmessungen der „viel zu kleinen“ Glaskeramiken am UV-Vis-Spektrometer wurden von Juliane Steinbrück durchgeführt. Ich möchte ihr danken für all die wissenschaftlichen Diskussionen und darüber hinaus geführten Gespräche, die Beleuchtung der Glasproblematik von allen Seiten, den Ideenaustausch, das Korrekturlesen und die gemeinsame Zeit während der Höhen und Tiefen einer Promotion sowie für die Begeisterung über die neusten Experimente.

Nicht zu vergessen Frau Dr. Franziska Steudel, die mich in die Thematik der anorganischen Leuchtstoffe eingewiesen hat, für unterstützende, kritische Auseinandersetzungen mit der Optik.

Außerdem gilt mein Dank Michelle Grüne, Angelika Rebentisch und Nils Ziegeler, die trotz der Einschränkungen in der Corona-Zeit verlässliche und hilfreiche Korrekturleser/innen waren. Auch Sebastian Loos danke ich, der mich als Neuling unter die Fittiche genommen und mich in die Geheimnisse

der Boratglasherstellung eingeführt hat; ebenso Julia Aversch, die bei der Probenherstellung mitgewirkt und viele der Gläser poliert hat.

Darüber hinaus danke ich meiner gesamten Arbeitsgruppe, den aktuellen und ehemaligen Kollegen, für die freundliche und produktive Arbeitsatmosphäre mit neuen Experimenten und interessanten, geselligen Gesprächsrunden.

Insbesondere bedanke ich mich bei meinem Verlobten Dr. Maximilian Russ, meinem Fels in der Brandung, der mich mit Rat und Tat unterstützt hat. Meiner wunderbaren Familie, die ohne Wenn und Aber immer für mich da ist, gebührt meine Dankbarkeit.

Weiterhin möchte ich mich bedanken beim Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des FH STRUKTUR 2014 Projekts „LED-2020“ sowie beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des FHprofUnt 2014 Projekts „LED-Glas“ (Projekt-Nr. 03FH056PX4).