

DYNAMISCHES FLUORESZENZVERHALTEN
VON SELTENERDIONEN IN GLÄSERN
IM VISUELLEN SPEKTRALBEREICH
(Online version including abstract in English)

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Andreas Christian Herrmann
geboren am 29.09.1974 in Gera

Gutachter:

1. **HDoz. Dr. sc. nat. Doris Ehrt**
Otto-Schott-Institut für Glaschemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. **Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Christian Rüssel**
Otto-Schott-Institut für Glaschemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 20.02.2008

Abstract

Dynamic fluorescence behaviour of rare earth doped glasses in the visual spectral range

This work aimed at a systematic investigation of the time-resolved fluorescence behaviour of various rare earth ions (RE ions) in dependence on structure and composition of the hostglasses used. For this purpose several fluoride-phosphate glasses (FP-) with varying phosphate content, a pure fluoride glass (FP00), a pure phosphate glass (P100) and two borosilicate glasses (Duran[®], NBS1) with different alkali content and optical basicity have been used (tables 2.1 and 2.2).

The variation of phosphate content allows a constant change in covalence of the rare earth ion's surrounding, from strongly ionic character due to fluorine ligands in pure fluoride glass to rather covalent surrounding due to oxygen ligands in pure phosphate glass. The two borosilicate glasses have been investigated to study the influence of bridging and non-bridging oxygen ligands on the fluorescence behaviour of the RE ions. Glasses of the Pyrex-type as e. g. Duran[®] have a very low optical basicity. They consist of an almost perfect network of SiO₄-tetrahedrons, which is interspersed by BO₃-groups and hardly contain any non-bridging oxygen (left part of fig. 1.2). In NBS1 glass with a relatively high alkali content this structure is changed to a more open network with a fair amount of non-bridging oxygen ([SiO₄]⁻-tetrahedrons). The BO₃-groups are converted to [BO₄]⁻-tetrahedrons (right part of fig. 1.2).

The influence of these structural changes has been investigated by the use of various rare earth ions (Eu³⁺, Eu²⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺). Additionally the doping concentration of these ions has been systematically changed, mostly between 10¹⁸ and 10²¹ ions per cm³ (about 0.01 to 10 wt%). Further more the dynamic fluorescence behaviour of Sm²⁺ has been analysed. Unfortunately reduction of Sm³⁺ to Sm²⁺ was only successful in Duran[®] glass. Measurements have been done with a self conceived experimental setup (fig. 2.1). For excitation two light sources could be used: a short pulsed N₂-laser (wavelength 337.1 nm) or a pulsed, high intensity LED-array (wavelength 395 nm). By the use of a monochromator the fluorescence of individual transitions of one RE ion or the fluorescence of a specific oxidation state (Eu²⁺/Eu³⁺ or Sm²⁺/Sm³⁺) could selectively be investigated.

Results:

1. Dynamic fluorescence measurements are a very sensitive method to analyse the local surrounding of rare earth ions in glasses. Structural changes in glasses can be detected by a relatively simple experimental setup, even if these changes cannot be resolved by other methods as e. g. transmission electron microscopy.
2. The dynamic fluorescence is strongly influenced by the local bond character of the RE ions. An ionic bonding results in a relatively long fluorescence lifetime, increasing covalence results in a fluorescence shortening. This behaviour has been observed for all ions investigated and is even independent on the kind of fluorescence transition: The effect has been found for f-f-transitions in the millisecond range as well as for d-f-transitions with a much shorter fluorescence lifetime in the microsecond range (e. g. fig. 3.2 and 3.8).
3. Dysprosium III and samarium III show fluorescence quenching at doping concentrations above 10^{19} ions per cm^3 (e. g. fig. 3.27 and 3.36). The quenching is caused by cross relaxation processes between excited RE ions and nearby non-excited ions of the same element (fig. 4.2). These processes result in a desactivation of the visible fluorescence and in a shortening of the fluorescence lifetime. At doping concentrations above 10^{20} ions per cm^3 both effects become clearly obvious. In fluoride phosphate glasses Förster's energy transfer model fits well to the fluorescence decay curves measured (e. g. fig. 3.37). The efficiency of the energy transfer (γ -parameter) increases with increasing doping concentration and phosphate content (tables 3.2 and 3.4). But the higher the phosphate content the more the fluorescence decay curves deviate from Förster's model.
Dysprosium III and samarium III can be used to detect concentration dependent effects as e. g. clustering.
4. Europium III, europium II and the terbium III-fluorescence originating from the $^5\text{D}_4$ -level show – under the conditions investigated – no fluorescence quenching (e. g. fig. 3.3). The large energy gaps in the electronic energy level schemes of these ions inhibit phonon coupled desactivation and cross relaxation processes (fig. 1.3 and 1.4). Therefore the dynamic fluorescence curves are only influenced by the local structure of the RE ions. So especially europium III and terbium III are suitable for the investigation of glass structure dependent effects.
Reduction of europium III to europium II is difficult. So the remaining amount of Eu^{3+} can desactivate the Eu^{2+} -fluorescence by energy transfer processes and therefore hamper the Eu^{2+} -measurements. Nonetheless it could be shown that the energy transfer from Eu^{2+} to Eu^{3+} fits well to Förster's fluorescence decay model.
5. The investigations on fluoride phosphate glasses show in combination with fluorescence decay simulations, that the rare earth ions are very homogeneously distributed in these glasses. Eu^{3+} - and Tb^{3+} -measurements show monoexponential fluorescence decays for nearly all FP-glasses at all doping concentrations. Assuming a gaussian distribution of the fluorescence lifetimes of individual RE ions due to their slightly varying local surrounding a standard deviation in the fluorescence lifetime of only 2% could be determined (fig. 2.2 and table 2.3).

6. The measurements on europium III- and terbium III-doped borosilicate glasses showed – depending on the glasstype – different fluorescence characteristics. Rare earth ions at network positions with covalent bond character and low local optical basicity (e. g. due to coordination by bridging oxygene) have a relatively short fluorescence lifetime, RE ions at positions with rather ionic bond character and high local optical basicity (e. g. due to coordination by non-bridging oxygene) show a relatively long fluorescence lifetime. These results support the recent structural models of borosilicate glasses with high and low optical basicities.
7. An inhomogeneous distribution of the rare earth ions has been found for both borosilicate glasses investigated. The measurements on NBS1 glass could represent two different rare earth network positions in this glass type: as assumed a network position with high local optical basicity, but additionally another network position with low local optical basicity (fig. 4.4). For Duran[®] glass the measurements indicate a general clustering of rare earth ions and borate groups (right part of fig. 4.3), even at low doping concentrations (left part of fig. 4.3). Additional measurements on pure borate glass (compare fig. 3.24 and 3.22) and investigations by electron microscopy and EDX support these findings.
8. Duran[®] glass shows phase separation if doped by 10^{21} RE³⁺ per cm³ (about 10 wt% RE₂O₃). Borate rich droplets of about 80 to 100 nm and about 20 nm in size are formed. The surrounding glass matrix is SiO₂-rich; the rare earth ions generally accumulate in the borate phase (e. g. fig. 3.23).
9. The experimental setup used has a very high sensitivity. This fact is shown by the measurements on terbium III-doped Duran[®] and europium II-doped P 100 glass. Both series of measurement revealed so far unknown fluorescence components. This additional fluorescence could originate from a terbium borate that is formed in the borate-rich droplets in Duran[®] glass and from phosphorus III (due to reduction of P⁵⁺) or copper I-ions (due to impurity of the Sr(PO₂)₃ used) in P 100 glass. These fluorescence contributions could so far not be found in the static fluorescence spectra because of the spectral overlap with the fluorescence emission of the doped RE ions.
10. OH-content has very little influence on the dynamic fluorescence of the RE-doped glass samples investigated. In general all glasses had a low OH-content. Both borosilicate glasses showed E/d -values of about 1 cm⁻¹, the E/d -values of the FP-glasses were even lower (E represents the absorbance and d the sample thickness). Pure phosphate glass P 100 had the highest OH-content, but nonetheless there was no influence on the dynamic fluorescence measurements to be seen.
11. The measurements on europium II & III as well as the measurements on samarium II show the fluorescence lifetime difference between „forbidden“ f-f-transitions and „allowed“ d-f-transitions. Undisturbed f-f-fluorescence transitions generally have a fluorescence lifetime in the millisecond range, d-f-fluorescence transitions have a 1000-fold higher probability and therefore fluorescence lifetimes in the microsecond scale (fig. 3.2 and 3.8 for Eu^{3+ & 2+}, fig. 3.44 and 3.45 for Sm²⁺).

12. A relatively inexpensive experimental setup for dynamic fluorescence measurements could be demonstrated by using a high intensity LED-array for sample excitation instead of a laser. All measurements on europium III-doped glasses were conducted using this alternative setup. The results coincide very well with the results of the measurement method that had usually been used.

Corresponding author:

Andreas Ch. Herrmann
Otto-Schott-Institute
University Jena
Fraunhoferstrasse 6
07743 Jena
Germany

andreas.herrmann@uni-jena.de

Inhaltsverzeichnis

Abstract (english)	i
Einleitung	1
1 Grundlagen	4
1.1 Glasstruktur und physikalische Eigenschaften der untersuchten Gläser	4
1.2 Einfluss der Glaszusammensetzung auf die Phononen-Energien der untersuchten Gläser	7
1.3 Das Konzept der optischen Basizität	9
1.4 Seltenerdionen als Fluorophore	10
1.4.1 Samarium	11
1.4.2 Europium	13
1.4.3 Terbium	14
1.4.4 Dysprosium	15
1.4.5 Andere Seltenerdionen	15
1.5 Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenz	16
2 Experimentelles	21
2.1 Auswahl und Herstellung der Glasproben	21
2.2 Statische Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen	24
2.3 Dynamische Fluoreszenzmessungen	25
2.4 Auswertung der dynamischen Fluoreszenzmessungen	27
2.4.1 Anwendung der verschiedenen Fluoreszenzmodelle und Fit der Messdaten	27
2.4.2 Fehlerbetrachtung zur Fitprozedur	29
2.5 Elektronenmikroskopie	31
3 Ergebnisse	32
3.1 Messungen an Europium-dotierten Gläsern	32
3.1.1 Statische Fluoreszenz Europium III-dotierter Gläser	32
3.1.2 Dynamische Fluoreszenz Europium III-dotierter FP-Gläser	34
3.1.3 Dynamische Fluoreszenz Europium III-dotierter NBS-Gläser	36
3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Europium III	38
3.1.5 Statische Fluoreszenz Europium II-dotierter Gläser	40
3.1.6 Dynamische Fluoreszenz Europium II-dotierter Gläser	41
3.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für Europium II	48
3.2 Messungen an Terbium-dotierten Gläsern	51

3.2.1	Statische Fluoreszenz Terbium III-dotierter Gläser	51
3.2.2	Dynamische Fluoreszenz Terbium III-dotierter FP-Gläser	52
3.2.3	Dynamische Fluoreszenz Terbium III-dotierter NBS-Gläser	57
3.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für Terbium III	62
3.3	Messungen an Dysprosium-dotierten Gläsern	64
3.3.1	Statische Fluoreszenz Dysprosium III-dotierter Gläser	64
3.3.2	Dynamische Fluoreszenz Dysprosium III-dotierter FP-Gläser	65
3.3.3	Dynamische Fluoreszenz Dysprosium III-dotierter NBS-Gläser	68
3.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für Dysprosium III	73
3.4	Messungen an Samarium-dotierten Gläsern	76
3.4.1	Statische Fluoreszenz Samarium III-dotierter Gläser	76
3.4.2	Dynamische Fluoreszenz Samarium III-dotierter FP-Gläser	77
3.4.3	Dynamische Fluoreszenz Samarium III-dotierter NBS-Gläser	80
3.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für Samarium III	85
3.4.5	Statische Fluoreszenz Samarium II-dotierter Gläser	88
3.4.6	Dynamische Fluoreszenz von Samarium II-dotiertem Duranglas	89
3.4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für Samarium II	92
4	Diskussion	93
4.1	Fluorid-Phosphat-Gläser	93
4.2	NBS-Gläser	99
	Zusammenfassung	105
	Anhang	107
A	Einige nicht im Ergebnisteil gezeigte Messkurven und Auswertungen	108
A.1	Terbium III-dotierte Gläser	109
A.2	Dysprosium III-dotierte Gläser	110
A.3	Samarium III-dotierte Gläser	112
	Literaturverzeichnis	119
	Danksagung	120
	Liste der Publikationen	121
	Selbständigkeitserklärung	122
	Lebenslauf	123

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Abs.	Abschnitt, Kapitel
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d. h.	das heißt
EDFA	Erbium Doped Fiber Amplifier; optischer Verstärker auf Basis Erbium-dotierter Glasfasern
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; energiedispersive Röntgenspektroskopie
FP	Fluorid-Phosphat; hier eine Familie von Modellgläsern dieser Grundzusammensetzung
Gl.	Gleichung
IR	Infrarot; der infrarote Spektralbereich
LED	Light Emitting Diode; Leuchtdiode
Ma%	Masseprozent
NBS	Natriumborosilicat; hier eine Familie von Modellgläsern dieser Grundzusammensetzung
Oszi	Oszilloskop; hier ein digitales Speicheroszilloskop
PMT	Photo-Multiplier-Tube; Photomultiplier
SE	Seltene Erde bzw. Seltenerd-
SHG	Second Harmonic Generation; Erzeugung der zweiten Harmonischen, Frequenzverdoppelung durch nichtlineare optische Materialien
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiSa	Titan-Saphir; Titan dotierter Saphir- (Korund-) Kristall
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett; der ultraviolette Spektralbereich
vgl.	vergleiche
VIS	der für das menschliche Auge sichtbare Spektralbereich
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

Einleitung

Die Photonik gehört zweifelsohne zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Sie hat vielfältige Anwendungen in der Informations- und Kommunikationstechnologie, in der Medizin, in der industriellen Fertigung, in den Biowissenschaften, in der Beleuchtungstechnik und nicht zuletzt auch in der Forschung. Aus den meisten Anwendungsbereichen ist sie heute nicht mehr wegzudenken. Kernelemente dieser Technologien sind zum Beispiel diodengepumpte Festkörperlaser mit hoher Strahlgüte und optische Verstärker.

Über viele Jahre hinweg waren Festkörperlaser auf Basis von Selten-Erd-dotierten Kristallen die wichtigsten und am häufigsten eingesetzten Festkörperlaser. Die Herstellung optisch aktiver Kristalle ist jedoch aufwendig und damit teuer. So steht seit dem Bau des ersten Festkörperlasers durch Maiman im Jahre 1960 [1] auch die Entwicklung von optisch aktiven Gläsern als Ersatz für die verwendeten Kristalle im Interesse der Forschung. Gläser lassen sich im Gegensatz zu Kristallen wesentlich einfacher und in großen Dimensionen herstellen, sie sind quasi beliebig formbar und ihre chemische Zusammensetzung ist variabel. Nachteile sind zumeist die geringe Wärmeleitfähigkeit und die damit verbundene geringe Temperaturwechselbeständigkeit. Schon 1961, also nur ein Jahr nach Entwicklung des ersten Festkörperlasers, wurde der erste Laser auf Basis eines seltenerd-dotierten Glases demonstriert [2]. Seitdem werden optisch aktive Gläser kontinuierlich weiterentwickelt und dabei immer neue Glaszusammensetzungen untersucht. Zusätzliche Bedeutung erlangten optisch aktive Gläser ab Mitte der 1970er Jahre mit der Etablierung der Glasfaser-basierten Kommunikationstechnologie, welche eine Aufbereitung des Lichtsignals durch optische Verstärker notwendig macht. Diese Verstärker beruhen ebenfalls auf optisch aktiven, seltenerd-dotierten Gläsern.

Die heutige optische Signalübertragungstechnologie verwendet mehrere Frequenzbänder im infraroten Spektralbereich. Dies hängt mit der Entwicklung leistungsstarker Halbleiterlaserdioden in den 1980er Jahren zusammen, welche ausschließlich im Infraroten arbeiteten. Erst später gelang die Entwicklung von Laserdioden, die kurzwelligeres Licht emittieren. Heute sind Laserdioden mit Emission im Sichtbaren und nahen Ultravioletten

kommerziell erhältlich. Somit wäre eine wesentliche Erweiterung der Bandbreite der optischen Signalübertragung denkbar, jedoch mangelt es an geeigneten Materialien für die Aufbereitung und Verstärkung der optischen Signale in diesen Wellenlängenbereichen. So konzentriert sich die derzeitige Forschung darauf, die Nutzung von optisch aktiven Gläsern durch Variation der Dotierung auf den sichtbaren Spektralbereich zu erweitern und zudem neue, besser als Hostmaterial geeignete Gläser zu entwickeln.

Ein weiterer Anwendungsbereich für seltenerd-dotierte Gläser bildet zunehmend die Biotechnologie, Medizin und Pharmaforschung. Vielfältige Untersuchungsmethoden auf Basis fluoreszierender Marker machen eine Eichung der gemessenen Fluoreszenzeigenschaften notwendig, um diese quantifizieren zu können. Bisher werden hierfür meist organische Fluoreszenzstandards verwendet. Diese sind aber nicht gegen hohe Bestrahlungsenergien und -intensitäten, wie sie durch den Einsatz von kurzwelligen, hoch fokussierten Lasern entstehen, resistent. Damit ist eine Eichung jeglicher Fluoreszenzeigenschaften mittels dieser Standards unsinnig. Fluoreszierende Gläser können hier eine weitaus bessere Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität der Fluoreszenzparameter und eine wesentlich höhere Lebensdauer und mechanische Beständigkeit im täglichen Laborgebrauch liefern [3].

Während die Fluoreszenzintensität von einer Vielzahl von Parametern, wie z. B. Anregungswellenlänge und -intensität, Probengeometrie, Konzentration des Fluorophors und seiner lokalen Umgebung auf molekularer Ebene, beeinflusst wird, ist die dynamische Fluoreszenz weitestgehend von systematischen Messeinflüssen unabhängig. Zeitlich aufgelöste Fluoreszenzmessungen können direkt quantifizierbare Aussagen über die Lokalstruktur um die Fluorophore liefern, was diese Messverfahren zu vielfältig einsetzbaren Analysewerkzeugen, beispielsweise bei der Grundlagenforschung im Bereich der Molekularbiologie und Biochemie oder bei der Wirkstoffsuche und Analytik in der Medizin- und Pharmaforschung, macht. Referenzmessungen an normierten Fluoreszenzstandards können auch dabei die Präzision der Untersuchungen erhöhen [4]. So werden analytische Geräte, wie die sogenannten Fluoreszenz-Reader, mit zusätzlichen, zeitaufgelösten Fluoreszenzmessmöglichkeiten in den nächsten Jahren zum Rückgrat der biowissenschaftlichen Forschung avancieren.

Im Forschungsinteresse stehen also zunehmend auch fluoreszierende Gläser mit besonders hoher Langzeitstabilität der statischen und dynamischen Fluoreszenzeigenschaften, hoher Photostabilität, Homogenität und Isotropie.

Seit der Gründung des Otto-Schott-Instituts für Glaschemie im Jahre 1966 steht sein Name für Grundlagenforschung in den Bereichen Glas und Glaskeramik. Im Vordergrund steht dabei von Anfang an die Aufklärung von Zusammensetzungs-, Struktur- und

Eigenschaftskorrelationen, aber auch die Entwicklung neuer Glastypen und Glaskeramiken für verschiedenste Anwendungsbereiche wie Optik, Photonik, Industrie, Biotechnologie oder Medizin.

Ein Durchbruch gelang in den 1980er Jahren mit der Entwicklung neuer Gläser mit hoher anomaler Teildispersion auf Fluorid-Phosphat-Basis (FP-Gläser) [5]. In den Folgejahren wurden diese neuen Gläser intensiv untersucht und weiterentwickelt. Im Mittelpunkt standen dabei –entsprechend den industriellen Anforderungen– die Entwicklung von effizienten, im Infrarot arbeitenden Lasermaterialien (z. B. Nd^{3+} :FP, Er^{3+} :FP, Yb^{3+} :FP, Er^{3+} :FP) [6, 7, 8, 9, 10, 11], Untersuchungen zu deren Langzeitstabilität und Bestrahlungsresistenz [12, 13, 14, 15], aber auch Untersuchungen zu Struktur und Einfluss dieser auf die spektroskopischen Eigenschaften von verschiedensten Dotanten [6, 8, 12] und deren dynamischer Fluoreszenz im Infraroten [6, 8, 12, 16, 17, 18, 19]. Diese Entwicklung führte bis zur Verwendung eines Fluorid-Phosphat-Glases (Yb^{3+} :FP15) als Laserresonatormaterial im Projekt POLARIS zur Entwicklung eines Lasers im Petawatt-Bereich am Institut für Optik und Quantenelektronik der Universität Jena [20].

Nahezu all diesen Arbeiten lag, wie schon angedeutet, eine Anwendung im Infraroten zugrunde. Zwar kann man die Entwicklung in diesem Spektralbereich sicher nicht als abgeschlossen betrachten, aber Anwendungen im Sichtbaren rücken immer weiter in den Fokus des Forschungsinteresses. Zentrale Parameter zur Glas-Charakterisierung sind dabei natürlich die optischen Eigenschaften der Gläser selbst, die spektralen Eigenschaften der dotierten Ionen in der jeweiligen Glasmatrix, aber auch deren sogenannte Fluoreszenzlebensdauer.

Die Fluoreszenzlebensdauer der dotierten Ionen bestimmt wesentlich, ob ein Hostmaterial für die Verwendung als optischer Verstärker oder Laserresonator geeignet ist. Andererseits kann der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz Informationen zur lokalen Umgebung um das dotierte Ion, also zur molekularen Struktur des untersuchten Glases selbst, liefern. Insofern liegt es nahe, die jahrelange Erfahrung bei der Herstellung von fluoreszierenden Gläsern im Labormaßstab am Otto-Schott-Institut für Glaschemie zu nutzen und erstmals systematisch den Einfluss der Glasstruktur auf den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz verschiedener Ionen im Sichtbaren zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit geschieht dies am Beispiel einiger am Otto-Schott-Institut für Glaschemie entwickelter Lasergläser auf Fluorid-Phosphat-Basis und einiger Natriumborosilicatgläser. Beide Glassysteme erlauben die kontinuierliche Variation eines wesentlichen Glasstrukturparameters. Im Fluorid-Phosphat-System ist dies der Bindungscharakter, im Natriumborosilicatsystem die optische Basizität. Zusätzlich soll auch der Einfluss der Dotierungskonzentration auf das dynamische Fluoreszenzverhalten von verschiedenen Seltenerdionen in diesen Gläsern betrachtet werden.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Glasstruktur und physikalische Eigenschaften der untersuchten Gläser

Gläser entstehen im Gegensatz zu Kristallen bei rascher Abkühlung der Schmelze durch schnelles Ansteigen der Viskosität, was ein Anordnen der Ionen in regelmäßigen Strukturen verhindert. Dadurch wird ein thermodynamischer Ungleichgewichtszustand mit höherer innerer Energie als in einem Kristall, ein amorpher Festkörper eingefroren. Gläser sind also durch eine Unordnung auf molekularer Ebene gekennzeichnet. Die wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Glases werden aber von der Zusammensetzung der Gläser bestimmt. Tabellen 2.1 und 2.2 in Abschnitt 2.1 enthalten die chemische Zusammensetzung der Gemenge für die untersuchten Gläser. Außerdem sind die Vorgeschichte des Glases, also seine Abkühlgeschwindigkeit und deren Gradienten für seine Homogenität, aber auch für den eventuellen Verbleib von mechanischen Spannungen von Bedeutung.

Die so genannten **Fluorid-Phosphat-Gläser** (FP-Gläser) bestehen aus Ketten von AlF_6 -Oktaedern die durch Mono- oder Diphosphatgruppen durchsetzt sind (Abb. 1.1) [5]. Der Anteil der Diphosphatgruppen steigt dabei mit zunehmendem Phosphatgehalt [5]. In reinen **Fluoroaluminatgläsern**, wie dem FP 00, fehlen diese Phosphatgruppen und die AlF_6 -Oktaeder verknüpfen sich nur zu kleineren Gruppen oder kürzeren Ketten [21, 22]. In beiden Glastypeen werden diese Kettenstrukturen durch Metallkationen (hier Sr^{2+} , Mg^{2+} & Ca^{2+}), welche als Netzwerkwandler wirken, verbunden und dadurch das gesamte Netzwerk stabilisiert. Durch die hohe Elektronegativität des Fluors ist die Bindung reiner Fluoridgläser stark ionisch, was zu einer sehr geringen Viskosität der Schmelze und einer starken Kristallisationstendenz beim Abkühlen der Schmelze führt. Schon geringe Anteile von Phosphat steigern jedoch die Fähigkeit zur Glasbildung dramatisch [23, 24].

Außerdem lassen sich durch Variation des Phosphatanteils physikalische Eigenschaften wie Brechzahl n_e und Abbesche Zahl v_e in einem breiten Bereich stufenlos einstellen [5] (siehe hierzu auch Tabelle 1.1). FP-Gläser zeichnen sich weiterhin durch eine hohe UV-Transmission bis unter 200 nm und niedrige Phononen-Energien (siehe folgender Abschnitt) aus. Ein Nachteil ist die relativ geringe Temperaturwechselbeständigkeit.

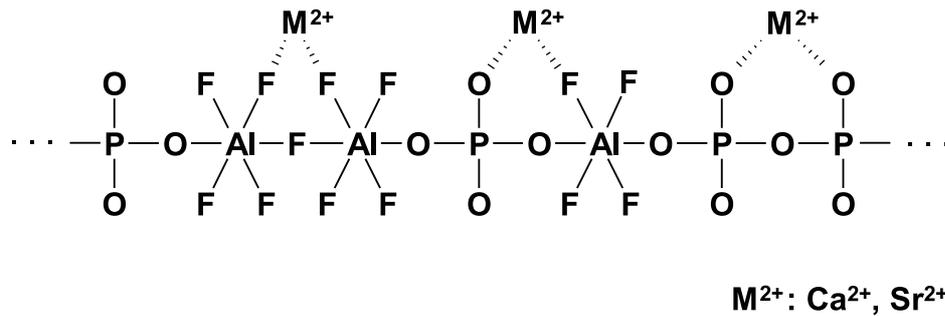


Abbildung 1.1: Vorherrschende Kettenstruktur in einem Fluorid-Phosphatglas (schematisch) nach [5]

Grundbaustein der reinen **Phosphatgläser** ist der PO_4 -Tetraeder [25, 26]. In Metaphosphatgläsern, wie dem P 100, verknüpfen sich diese PO_4 -Tetraeder zu langen Polyphosphatketten [27]. Im P 100 sind diese Ketten durch Sr^{2+} -Ionen miteinander verbunden. Die lockere Struktur der Phosphat-, Fluorid- und Fluorid-Phosphat-Gläser und der Fakt, dass viele potentielle Dotanten auch selbst Phosphate und/oder Fluoride bilden, führt zu einer hohen Löslichkeit für Fremdionen. Dies macht sie zu hervorragend geeigneten Wirtsmaterialien für optisch aktive Ionen.

Wesentlich komplexer ist das Netzwerk in **Borosilicatgläsern**, wie zum Beispiel Duran[®] oder NBS 1. Während das Hauptelement von reinem SiO_2 -Glas der SiO_4 -Tetraeder ist, besteht reines Boratglas (B_2O_3) nur aus BO_3 -Gruppen [26, 28]. Jeweils drei dieser Gruppen können dabei einen Boroxol-Ring bilden, in welchem die drei Borionen jeweils durch ein Sauerstoffion verbunden sind. Viele Autoren sehen diesen allseitig verknüpften Boroxolring als Hauptstrukturelement des reinen Boratglases an [26].

Im ternären System SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O hängt die Glasstruktur extrem vom Alkali-Borat-Verhältnis ab. Bei geringen Na_2O -Anteilen wie in Duran[®] besteht das Glasnetzwerk vor allem aus SiO_4 -Tetraedern (Abb. 1.2 linkes Teilbild). Diese sind ausschließlich durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Vereinzelt BO_3 -Gruppen unterbrechen diese regelmäßige Struktur. Der Na_2O -Zusatz führt dabei zur teilweisen Überführung von BO_3 - in BO_4 -Gruppen [29, 30]. Trotzdem bleibt der netzartige Charakter erhalten. Eine Aufnahme von Dotanten ist in einem solchen strengen Netzwerk kaum möglich; die Löslich-

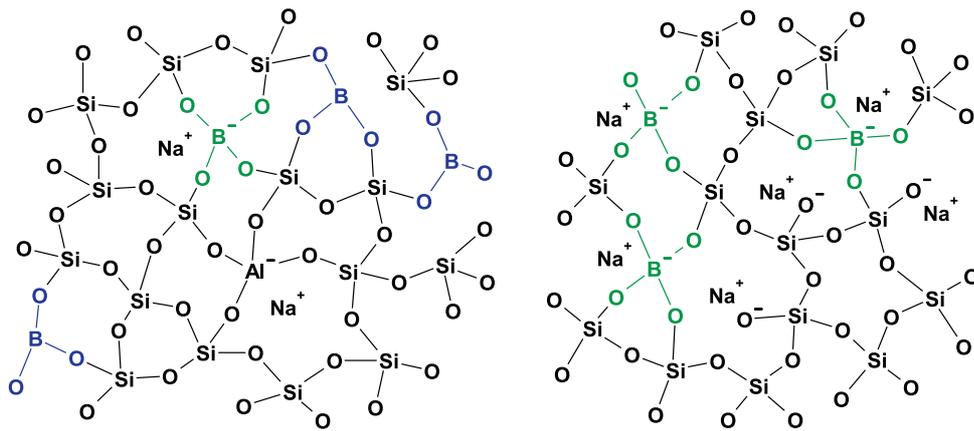


Abbildung 1.2: Glasstrukturmodelle für zwei Natriumborosilicat- (NBS-) Gläser: Linkes Teilbild stellt ein schwach alkalihaltiges NBS-Glas dar. SiO_4 -Tetraeder und BO_3 -Gruppen dominieren. Diese sind über Brückensauerstoff miteinander verbunden (schwache optische Basizität). Rechts ist ein NBS-Glas mit hohem Alkaligehalt dargestellt. Die Netzwerkstruktur wird durch $[\text{SiO}_4]^-$, also Trennstellensauerstoff, und $[\text{BO}_4]^-$ -Tetraeder aufgebrochen (erhöhte optische Basizität).

keit dieser Gläser für Fremdionen ist also sehr gering. Die netzartige Struktur mit ausschließlich brückenbildendem Sauerstoff und der relativ hohe Anteil an BO_3 -Gruppen führt zu einem stark sauren Charakter, also einer schwachen optischen Basizität, dieser Gläser (siehe hierzu Abs. 1.3 auf Seite 9).

Alkaliarme NBS-Gläser neigen zur Entmischung. Dabei scheiden sich, je nach molarem Anteil, entweder boratreiche (bei niedrigem Boratgehalt) oder SiO_2 -reiche Tröpfchen (bei niedrigem SiO_2 -Anteil) aus [26]. Die maximale Entmischungstendenz dieser Gläser liegt bei einem $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 16 : 84 und SiO_2 -Gehalten zwischen circa 20 und 80 Mol% [26]. Geringe Zugaben an Al_2O_3 können die Entmischung aber einschränken [26]. Dennoch wurden auch in Gläsern des Duran[®]-Typs, welche außerhalb des beschriebenen Zusammensetzungsbereiches liegen, Entmischungserscheinungen beobachtet [31]. Verstärkt werden diese noch durch Zusatz von Oxiden der 3d-Elemente, wie z. B. CoO oder Fe_2O_3 [32, 33].

Bei höheren Alkalianteilen, wie z. B. im NBS 1-Glas, wird die strenge Netzstruktur durchbrochen und $[\text{SiO}_4]^-$ -Tetraeder, also Trennstellensauerstoffionen entstehen. BO_3 -Gruppen sind nunmehr kaum noch in der Glasstruktur vorhanden (rechtes Teilbild in Abb. 1.2) [29]. Die Vielzahl an Trennstellen erlaubt eine bessere Einbindung von Fremdionen, die optische Basizität steigt. Die Zusammensetzung des NBS1-Glases liegt weit außerhalb des beschriebenen Entmischungsbereiches der NBS-Gläser.

Auch mit Borosilicatgläsern lassen sich hohe Transmissionskoeffizienten im UV-Bereich bis circa 200 nm erzielen [34]. Weitere Vorteile dieser Gläser sind die sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit und die geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Nach-

teilig auf die Verwendung als optisch aktive Gläser können sich aber die relativ hohen Phononen-Energien auswirken (siehe folgender Abschnitt). Maßgeblich hierfür ist unter anderem auch die starke Hygroskopizität des B_2O_3 , und damit der vergleichsweise hohe OH-Gehalt in diesen Gläsern.

Glas	Physikalische Eigenschaften			
	Transformationstemp. T_g in °C	Brechzahl n_e	Abbesche Zahl ν_e	Dichte ρ in g/cm ³
FP 00	400	1,405	105	3,42
FP 03	420	1,427	97	3,50
FP 10	440	1,460	90	3,46
FP 20	480	1,504	80	3,52
P 100	495	1,561	66	3,21
Duran [®]	530	1,473	66	2,22
NBS1	550	1,510	63	2,45
B_2O_3	230-240	1,466	58	1,84

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Gläser ohne Dotierung ([35] für FP 00–20 und P 100, [34] für Duran[®], [29] für NBS1, [36] für B_2O_3)

1.2 Einfluss der Glaszusammensetzung auf die Phononen-Energien der untersuchten Gläser

Die im vorigen Kapitel beschriebene Netzwerkstruktur der Gläser hat nicht nur Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gläser selbst, sondern bestimmt auch maßgeblich die spektroskopischen Eigenschaften der dotierten Ionen. Wesentlich sind hierbei die typischen Gitterschwingungsenergien der spezifischen Gläser.

Besonders niedrige Gitterschwingungsenergien haben reine **Fluoridgläser**. So wird das Phononenspektrum des in dieser Arbeit untersuchten FP 00-Glas von der Schwingung der AlF_6 -Gruppen dominiert. Die dazugehörige Bande liegt bei einer Energie von circa 650 cm^{-1} [5, 17, 24]. Noch niedriger sind die Phononen-Energien zum Beispiel in Zirkonfluoridgläsern. Solche Gläser ermöglichen in der Regel besonders hohe Fluoreszenzintensitäten, da die angeregten dotierten Ionen nur mit geringer Effizienz „strahlungslos“ (also ohne Emission im Sichtbaren) durch Energieübertragungen auf das Gitter deaktiviert werden können. So liegen die Phononen-Energien typischer Laserkristalle ebenfalls in diesem Energiebereich oder darunter (z. B. 700 cm^{-1} für YAG), die Raten dieser Relaxationsprozesse in der Größenordnung von 10^{10} s^{-1} ($= 0,1 \text{ ns}^{-1}$) und darüber [37]. Fügt man den reinen Fluoridgläsern Phosphat zu, was die Glasbildungstendenz wesentlich verbessert, zeigen sich zusätzliche Banden in den Phononenspektren im Bereich zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} . Verantwortlich hierfür sind O–P–O-Streckschwingungen der PO_4 -Gruppen [5, 17]. Mit zunehmendem Phosphatgehalt steigen die typischen Phononen-Energien weiter, da nun nicht mehr nur vereinzelte Phosphatgruppen in der Glasstruktur auftreten, sondern auch Phosphatketten gebildet werden. In FP 20 zum Beispiel liegt das Maximum der asymmetrischen P–O–P–O-Streckschwingung bei circa 1120 cm^{-1} [17]. Die Energie der Streckschwingungen der reinen Phosphatketten (wie z. B. in P 100-Glas) liegt mit circa 1270 cm^{-1} noch höher [17].

In **Borosilicatgläsern** wie Duran[®] oder NBS1 werden die Phononenspektren durch die Streck- und Biegeschwingungen der SiO_4 -, BO_3 - und BO_4 -Gruppen dominiert. Die typischen Energien der SiO_4 -Schwingungen liegen im Bereich von 1000 bis 1250 cm^{-1} [38]. Bedeutender, weil energetisch höherliegend, sind aber die Schwingungen der verschiedenen Boratgruppen. Die geringsten Phononen-Energien haben dabei die tetraedischen $[\text{BO}_4]^-$ -Gruppen (800 bis 1150 cm^{-1} [38]), wie sie z. B. häufig in NBS1 auftreten. Höher liegen die Schwingungsenergien der BO_3 -Gruppen der Duran[®]-Struktur (1200 bis 1500 cm^{-1} mit einem Maximum bei circa 1400 cm^{-1} [38]). In reinem Boratglas sind die Phononen-Energien am höchsten. Ihr Maximum liegt hier bei circa 1500 cm^{-1} , jedoch reichen die Energien bis in den Bereich von 1600 cm^{-1} . Verantwortlich dafür sind die Streckschwingungen der BO_3 -Gruppen in Boroxolringen und verschiedenster anderer Borat-Verknüpfungen [38].

Ein zusätzlicher Parameter mit zum Teil dramatischem Einfluss auf die Phononen-Energien und damit die Fluoreszenzeigenschaften der untersuchten Gläser ist der Gehalt an OH-Gruppen in der Glasstruktur. Maßgeblich dafür sind die Streckschwingungen der O–H-Bindungen. Die Energie dieser Schwingungen liegt im Bereich von circa 3600 cm^{-1} und ist damit mehr als doppelt so hoch, wie die höchsten Schwingungsenergien in Bo-

ratgläsern. Eine direkte Bestimmung des Gehaltes an OH-Gruppen im Glas über deren Extinktion E nach dem Lambert-Beerschen Gesetz $E = \epsilon \cdot c \cdot d = \lg I_0/I$ ist allerdings nur schwer möglich, da der molare Extinktionskoeffizient ϵ der OH-Gruppen mit der Glaszusammensetzung variiert und zudem schwer experimentell zugänglich ist (c steht in dieser Formel für die Konzentration an OH-Gruppen, d für die Dicke der vermessenen Probe. I_0 und I sind die Intensitäten des eingestrahlteten und transmittierten Lichtes.). Aus diesem Grund wird in der Regel der Extinktionsparameter E/d als Maß für den OH-Gehalt verwendet. Für Lasergläser hoher Effizienz müssen beispielsweise E/d -Werte von unter 1 cm^{-1} erreicht werden. Für Phosphatgläser geht man davon aus, dass dieser Wert einem ungefähren OH-Gehalt von 30 ppm entspricht.

Fluorid-Phosphat-Gläser weisen in der Regel sehr geringe OH-Gehalte auf [12, 18]. Die in dieser Arbeit verwendeten FP-Gläser haben E/d -Werte von unter $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Gläser der Typen FP 03, FP 10 und FP 20 lassen sich sogar fast OH-frei herstellen ($E/d < 0,01 \text{ cm}^{-1}$) [12, 19], mit zunehmendem Phosphatgehalt wird dies jedoch schwieriger [18]. Grund hierfür ist die starke Hygroskopizität der Phosphate. So konnten in Metaphosphatgläsern, wie z. B. P 100, nur E/d -Werte von circa 3 cm^{-1} realisiert werden [19]. Das hier untersuchte P 100 Glas hat E/d -Werte von circa 6 cm^{-1} .

In den untersuchten Borosilicatgläsern ist der OH-Gehalt stark an den Anteil von B_2O_3 in der Glaszusammensetzung gebunden. Für NBS1 und Duran® liegen die E/d -Werte in der Regel in der selben Größenordnung wie für reine Phosphatgläser [36]. Die in dieser Arbeit untersuchten NBS-Gläser haben aber vergleichsweise geringe E/d -Werte von circa $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Am höchsten ist der OH-Anteil in reinem B_2O_3 -Glas. Hier wurden Extinktionswerte von über 60 cm^{-1} ermittelt [36].

1.3 Das Konzept der optischen Basizität

Untersuchungsobjekt der vorliegenden Arbeit sind Seltenerd-dotierte Gläser. Die positiv geladenen Seltenerdionen (SE) müssen sich also in die vorhandene Glasstruktur einbetten. Aus chemischer Sicht wirken die Seltenerdionen dort als Lewis-Säuren und erhalten von den umgebenden Anionen des Wirtsmaterials (SE-Liganden), welche wiederum als Lewis-Base wirken, einen gewissen Anteil deren negativer Ladung. Diese Elektronendonationskraft ist dann am stärksten, wenn die Anionen (SE-Liganden) als freie Ionen, also unbeeinflusst von (anderen) umgebenden Kationen, vorliegen. In der Glasmatrix ist dies natürlich nicht der Fall. Typischerweise ziehen dort hochgeladene Kationen (z. B. Al^{3+} und P^{5+} in FP-Gläsern oder Si^{4+} in Silicatgläsern) Ladung von den SE-Liganden ab und schwächen daher deren Donationskraft gegenüber den dotierten Seltenerdionen. Auf diese Weise wirkt also nur eine gemittelte Elektronendonationskraft. Die so genannte optische Ba-

sizität ist ein Maß für diese Elektronendonatorwirkung [39, 40].

Eine hohe optische Basizität (hohe Elektronendonatorwirkung der SE-Liganden) führt zu einer langwelligen Verschiebung der spektroskopischen Übergänge innerhalb der Elektronenschalen der dotierten Indikator-Ionen, eine geringe optische Basizität bewirkt umgekehrt eine kurzwellige Verschiebung der Übergänge. Dieser Effekt wird zur experimentellen Bestimmung der optischen Basizität genutzt. Hierzu werden meist die s-p-Absorptionsübergänge des Pb^{2+} -Ions verwendet, da dessen Spektren in Wirtsmaterialien gut mit denen des freien Pb^{2+} -Ions verglichen werden können [39].

Für komplexe, gemischt-anionische Gläser gestaltet sich eine Anwendung des Konzepts der optischen Basizität jedoch schwierig, da die dotierten Ionen nicht homogen im Glas verteilt sind. So werden bevorzugt Plätze mit erhöhter lokaler Basizität besetzt ([41] für Eu^{3+} , [8, 42] für Pb^{2+}). Somit kann nur bedingt von der Gesamtbasizität des jeweiligen Glassystems auf die spektroskopischen Eigenschaften der dotierten Ionen geschlossen werden. Entscheidend ist die lokale Struktur um die dotierten Ionen. BO_3 -Gruppen, wie im Duran[®], führen beispielsweise zu einer schwächeren lokalen optischen Basizität als BO_4 -Gruppen, wie sie in NBS1-Glas vorherrschen [40]. Eine Erzeugung von Trennstellen an diesen Gruppen, z. B. zu $[\text{BO}_3]^-$, erhöht die lokale Basizität weiter [40]. Im FP-Glassystem nimmt die optische Basizität mit steigendem Phosphatgehalt zu [8]. Zu beachten ist ferner, dass auch das Einbringen von Dotanten Einfluss auf die optische Basizität des gesamten Glases, insbesondere aber auf die lokale optische Basizität in der Umgebung der dotierten Ionen haben kann. So werden zum Beispiel durch das Einbringen von Seltenerdoxiden in NBS-Gläser Sauerstoffbrücken der Netzstruktur aufgebrochen und (zusätzliche) Trennstellen entstehen, die optische Basizität also zusätzlich erhöht.

1.4 Seltenerdionen als Fluorophore

Als Seltenerdelemente oder Seltenerdmetalle bezeichnet man heute zumeist die chemischen Elemente der 3. Nebengruppe des Periodensystems mit Ausnahme des Scandiums, Yttriums und Actiniums und die so genannten Lanthanoide, also die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente. Somit umfasst diese Stoffgruppe die Elemente Lanthan (57) sowie Cer, Praseodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium (Ordnungszahlen 58-71). Oft wird der Begriff „Seltene Erde“ (SE) auch mit Lanthanoid gleichgesetzt und sehr häufig als Synonym dafür verwendet.

Obwohl alle Seltenen Erden häufiger vorkommen als zum Beispiel Gold oder Platin, ist ihre Trennung aufgrund der starken Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften aufwändig und kostspielig. Die Lanthanoide sind silbrig-glänzende, relativ weiche und reaktions-

freudige Metalle. An der Luft oxidieren sie schnell und werden matt. Im Wasser zersetzen sie sich mehr oder weniger schnell unter Freisetzung von Wasserstoffgas. Gemeinsam ist ihnen auch die Oxidationszahl +3. Daneben treten bei einigen Elementen noch die Oxidationszahlen +2 und +4 auf. Alle weisen die für Metalle typische dichteste Kugelpackung auf. Die Härte nimmt mit steigender Ordnungszahl zu [43].

Die Lanthanoide gehören wie die Actinoide zu den inneren Übergangselementen oder f-Block-Elementen, da bei ihnen die f-Orbitale nicht vollständig mit Elektronen gefüllt sind. Beginnend bei Cer wird das 4f-Orbital nach und nach aufgefüllt. Bei Lutetium ist es schließlich mit 14 Elektronen vollständig besetzt. Da die 4f-Orbitale tief im Innern der Atome liegen und durch die Ladung der vollbesetzten, weiter außen liegenden 5s-, 5p- und 6s-Orbitale (z. T. auch 5d-) abgeschirmt werden, nehmen sie im Gegensatz zu den d-Orbitalen der übrigen Nebengruppenelemente wenig Einfluss auf das chemische Verhalten des jeweiligen Elements. Spektroskopisch äußert sich diese Abschirmung bei den Seltenerdionen in sehr schmalen, wenige Nanometer breiten Absorptions- und Emissionsbanden der Elektronenübergänge innerhalb der f-Schale (f-f-Übergänge). Typische Lanthanoidionenspektren sind also Linienspektren. Abbildung 1.3 zeigt die elektronischen Energieniveaus einiger ausgewählter Seltenerdionen in wässriger Lösung [44, 45], sowie deren stärkste Emissionsübergänge in Fluorid-Phosphatgläsern. Unterhalb der Energieniveauschemen sind die Wellenlängen der dargestellten Übergänge angegeben. Diese können sich aber –je nach Art der Wirtsmatrix– um wenige Nanometer verschieben. Die Energieniveauschemen zweier weiterer Seltener Erden sind in Abbildung 1.4 auf Seite 13 dargestellt.

1.4.1 Samarium

Samarium ist die Seltene Erde mit der Ordnungszahl 62 und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^66s^2$. Es ist eines der am häufigsten in der Erdkruste vorkommenden Lanthanoide und damit relativ preiswert. Seine beständigste Oxidationsstufe ist wie bei allen Lanthanoiden +3 (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^5$ mit dem Grundzustand $^6\text{H}_{5/2}$). Samarium findet vielfältige technische Anwendung, so zum Beispiel als Neutronen-Absorber in nuklearen Anlagen, als Samarium-Cobalt-Legierung in Permanentmagneten, als Katalysator für Hydrierung und Dehydrierung von Ethanol oder als Isotop ^{153}Sm in der Medizin.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **Samarium III** ($[\text{Xe}]4f^5$) werden zur Sensibilisierung von Phosphoren oder in optisch aktiven Kristallen und Gläsern genutzt. Sm^{3+} zeigt eine verhältnismäßig starke Fluoreszenz im langwelligen sichtbaren bis nahen infraroten Spektralbereich. Sie rührt ausschließlich von Übergängen aus dem $^4\text{G}_{5/2}$ -Niveau

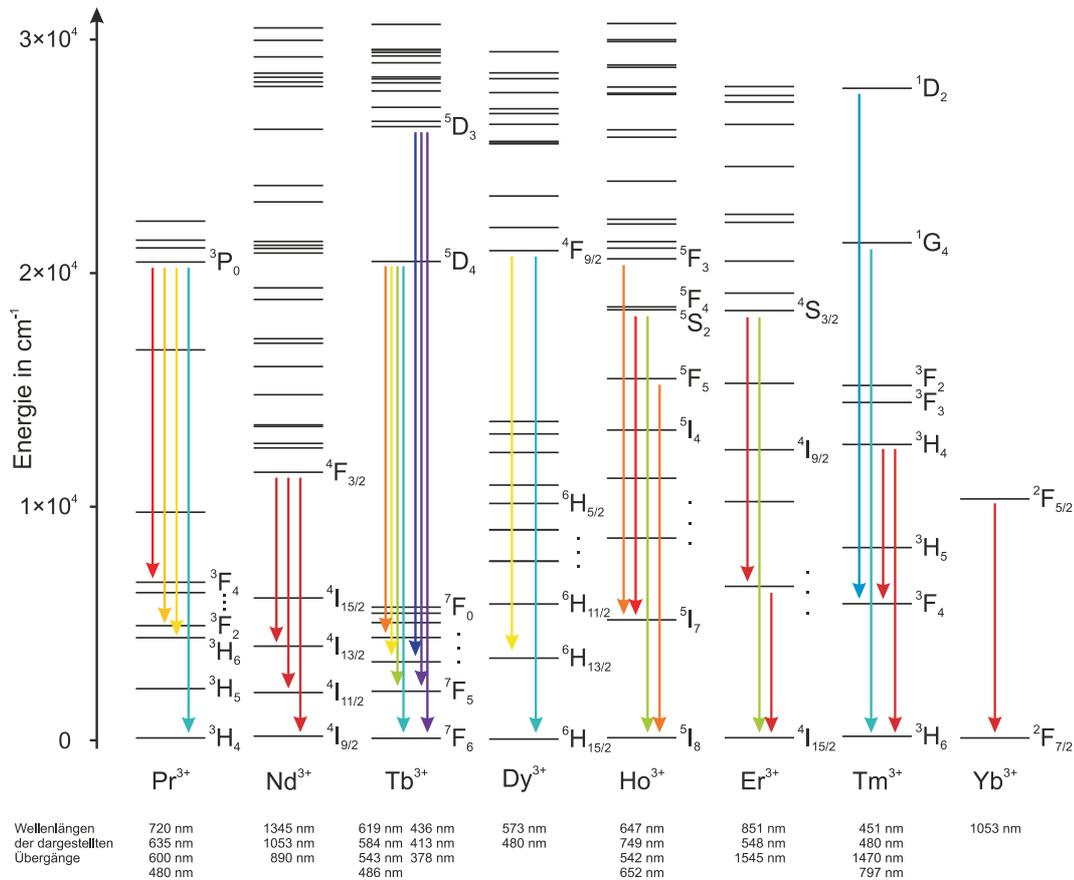


Abbildung 1.3: Elektronische Energieniveaus für verschiedene dreiwertige Seltenerdionen [44, 45] und die jeweils stärksten Fluoreszenzübergänge: Unterhalb sind die Wellenlängen der dargestellten Übergänge angegeben. Je nach Wirtsmatrix können sich diese um wenige Nanometer verschieben.

her (siehe Abb. 1.4). Die drei typischen Fluoreszenzbanden entsprechen den Übergängen ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ und ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ bei jeweils circa 565, 600 und 645 nm. Auffällig ist im Sm^{3+} das Energiegap zwischen den Niveaus ${}^4G_{5/2}$ und ${}^6F_{11/2}$. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus beträgt circa 7400 cm^{-1} [44].

Eine Besonderheit des Samariums ist, dass es auch in der Oxidationsstufe +2 auftritt. **Samarium II** hat dieselbe Elektronenkonfiguration wie Eu^{3+} ($[\text{Xe}]4f^6$) und ist nur schwer herzustellen. Es besitzt aber äußerst interessante spektroskopische Eigenschaften. So zeigt es zum Beispiel nicht nur die für die Seltenen Erden typischen schmalen f-f-Übergänge (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0..6}$), sondern auch eine breite d-f-Bande (siehe Abb. 1.4). Da die 5d-Schale keine Abschirmung durch weiter außen liegende Elektronen erfährt, ist ihre energetische Lage stark vom Ligandenfeld der umgebenden Ionen abhängig. Zudem ergibt sich in der unregelmäßigen Glasstruktur eine starke Verbreiterung der 5d-Energieniveaus. Beide Aspekte führen also zu einem extrem breiten, quasikontinuierli-

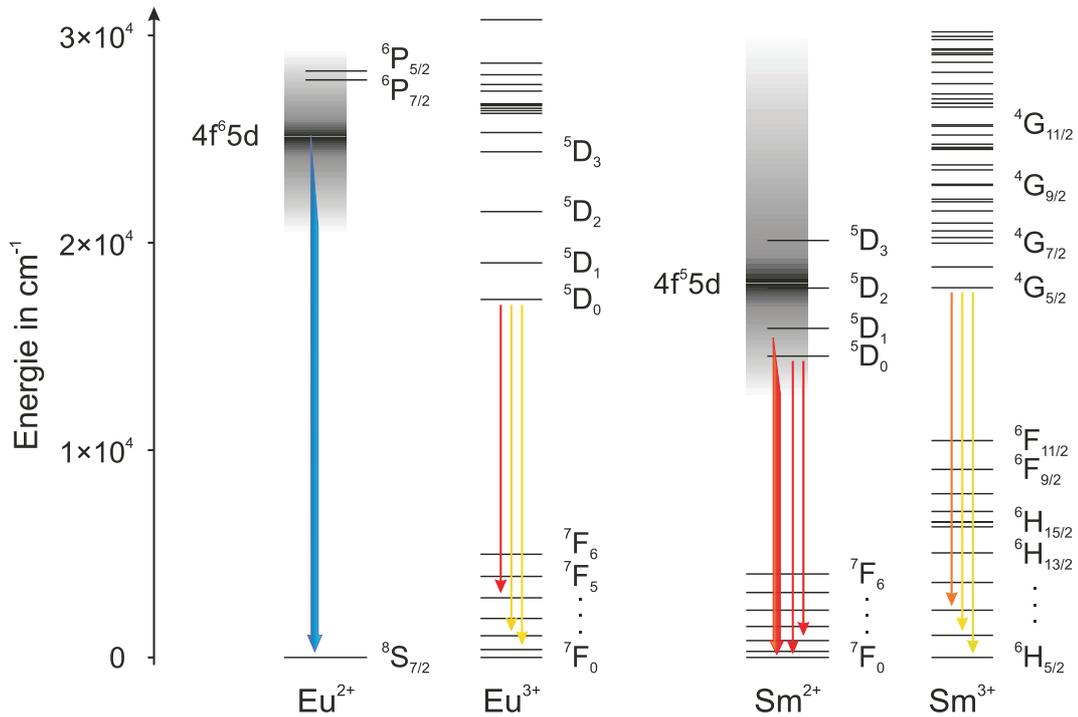


Abbildung 1.4: Elektronische Energieniveaus für Eu^{2+} [46, 47], Eu^{3+} [48], Sm^{2+} [49] und Sm^{3+} [44] und die jeweils stärksten Fluoreszenzübergänge: Die Lagen der Energieniveaus der $4f^{6\&5}5d$ -Konfiguration von Eu^{2+} und Sm^{2+} entsprechen eigenen Messungen in Duran[®].

chen Energieband und damit zu einer breiten Fluoreszenzbande, deren spektrale Lage stark von der umgebenden Glasmatrix abhängt. Da die 5d-Energieniveaus im Wesentlichen eine höhere Energie besitzen als das 5D_0 -Niveau der $4f^6$ -Konfiguration, kann eine Überlagerung beider Banden beobachtet werden. Die resultierende Fluoreszenz liegt im Tiefroten und nahen Infraroten und ist sehr stark.

1.4.2 Europium

Europium ist das 63. Element des Periodensystems und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Es ist eines der seltensten Lanthanoide, kommt in der Erdkruste aber praktisch fast so häufig vor wie Silber [43]. Wie Samarium kann auch Europium in den Oxidationsstufen +3 und +2 auftreten. Sowohl Eu^{3+} als auch Eu^{2+} werden zumeist als aktive Ionen in Phosphoren für Bildröhren, Hochdruckquecksilberlampen und Energiesparlampen oder als Aktivator in Szintillationskristallen verwendet.

Europium III mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^6$ zeigt eine starke orange-rote Fluoreszenz. So bildet zum Beispiel Eu^{3+} -dotiertes Yttriumoxidsulfid $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ den roten Leuchtstoff in Farbbildröhren [50]. Die Fluoreszenzübergänge entstammen alle

dem Energieniveau 5D_0 (siehe Abb. 1.4). Die drei stärksten Fluoreszenzlinien liegen bei circa 590, 610 und knapp 700 nm und entsprechen jeweils den Übergängen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Bemerkenswert ist bei Europium III das verhältnismäßig große Energiegap zwischen den Niveaus 5D_0 und 7F_5 , welches circa 12000 cm^{-1} überstreicht [48]. Dies führt zur verhältnismäßig starken Fluoreszenz dieses Ions, da die Wahrscheinlichkeit für nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse nur sehr gering ist und Eu^{3+} somit in hohen Dotierungskonzentrationen eingesetzt werden kann.

Europium II kann verhältnismäßig leicht durch Reduktion von Europium III erzeugt werden. Es hat dieselbe Elektronenkonfiguration wie Gadolinium III ($[\text{Xe}]4f^7$) und zeigt eine starke Fluoreszenz im blauen Spektralbereich. Deshalb wird es häufig als aktives Ion in blau-emittierenden Leuchtstoffen eingesetzt. Die Fluoreszenz rührt aber im Gegensatz zum dreiwertigen Europium zumeist von einem Elektronenübergang aus der 5d-Schale her, ist also ein d-f-Übergang $4f^65d \rightarrow 4f^7$ ähnlich dem d-f-Übergang im Sm^{2+} (Abb. 1.4). Auch hier ergibt sich durch die Glasstruktur eine starke Verbreiterung der 5d-Energieniveaus, was zu einer breiten Fluoreszenzbande führt, deren Lage stark von der umgebenden Glasmatrix abhängt. So können die 5d-Energieniveaus in schwach kovalenter Umgebung soweit zu höheren Energien verschoben werden, dass zusätzlich eine für die SE-Ionen typische, schmale Fluoreszenzlinie auftritt. Diese entspricht dem f-f-Übergang ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ in der $4f^7$ -Konfiguration von Eu^{2+} [46]. Dieser ist aber im Gegensatz zu den f-f-Übergängen des Sm^{2+} in den untersuchten Gläsern nicht zu beobachten, da das Quasikontinuum der 5d-Energieniveaus des Eu^{2+} hier tiefer liegt als das ${}^6P_{7/2}$ -Niveau (Abb. 1.4).

1.4.3 Terbium

Ein weiteres Seltenerdion mit außergewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften ist Terbium III. Es hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^8$ und verhält sich damit invers isoelektronisch zu Europium III. Entsprechend dominiert auch hier eine extrem breite Energielücke zwischen den Niveaus 5D_4 und 7F_0 das Energieniveauschema. Mit reichlich 14000 cm^{-1} [45] ist sie aber noch größer als im Europium III (vgl. Abb. 1.3 und 1.4). Auffällig ist zusätzlich noch ein weiteres Energiegap über dem 5D_4 -Niveau. Dieses zweite Gap ist ähnlich groß wie die Energielücken in Sm^{3+} und Dy^{3+} . Die Obergrenze dieses Gaps bildet das Niveau 5D_3 . Somit zeigt Tb^{3+} in vielen Wirtsmaterialien zwei Fluoreszenzserien: ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{0..6}$ im ultravioletten bis blauen Spektralbereich und die Serie ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0..6}$, deren 7 Linien über das ganze sichtbare Spektrum verteilt sind. Bei hohen Dotierungskonzentrationen und in einigen Wirtsmaterialien wird allerdings das obere Fluoreszenzniveau 5D_3 entvölkert und die violette bis blaue Fluoreszenz verschwindet

zugunsten der Fluoreszenzserie aus dem 5D_4 -Niveau. Dessen dominierende Linie ist der starke, grüne Übergang $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ bei circa 545 nm. Aus diesem Grund wird Terbium III als aktives Ion in grünen Leuchtstoffen verwendet. Grüne Festkörperlaser auf Basis von Tb^{3+} -dotierten Kristallen sind ebenfalls möglich [37]. Allerdings gehört Terbium zu den eher selteneren Lanthanoiden und ist damit relativ teuer. Deshalb werden grüne Laser zumeist als frequenzverdoppelte Nd^{3+} :YAG-Laser realisiert (siehe auch Abschnitt 1.4.5).

1.4.4 Dysprosium

Dysprosium hat die Ordnungszahl 66 und damit die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{10}6s^2$. Es kommt fast so häufig in der Erdkruste vor wie Samarium [43], hat aber weitaus geringere wirtschaftliche und technische Bedeutung. Es findet Verwendung in verschiedenen Legierungen, so zum Beispiel mit Blei als Abschirmmaterial in Kernreaktoren.

Dreiwertiges Dysprosium (Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^9$) wird teilweise als zusätzlicher Fluorophor zur Verbesserung des Emissionspektrums von Hochleistungshalogenlampen verwendet. Grund hierfür ist die eher ungewöhnliche, blassgelb erscheinende Fluoreszenz. Maßgeblich für diese ist der recht starke, gelbe Fluoreszenzübergang $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ bei circa 570 nm. Er wird von einem schwächeren, cyan erscheinenden Übergang bei 480 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) begleitet (Abb. 1.3 auf Seite 12). Dy^{3+} ist invers isoelektronisch zu Sm^{3+} und hat ein quasi gleichgroßes Energiegap von knapp 7400 cm^{-1} .

1.4.5 Andere Seltenerdionen

Wie die bisher beschriebenen Elemente, zeigen auch die anderen dreiwertigen Seltenerdionen zum Teil starke Fluoreszenz. Besonders hervorzuheben ist hierbei **Erbium III**. Er^{3+} -dotierte Lichtwellenleiter bilden die Grundlage für die umfassend eingesetzten Glasfasernetze in der Telekommunikation. Die so genannten EDFA-Verstärker (erbium doped fiber amplifier) sind in der Lage, ein über Glasfasern übertragenes Lichtsignal zu verstärken, ohne es zuvor in ein elektrisches Signal zu wandeln. Genutzt wird dabei der Fluoreszenzübergang $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ bei circa 1545 nm (Abb. 1.3), da er exakt im konventionell verwendeten Übertragungsband optischer Netze (C-Band von 1530 bis 1560 nm) liegt. Die Aufspaltung der Energieniveaus durch das elektrische Feld der unmittelbaren Umgebung der dotierten Ionen (siehe u. a. [51]) und die unregelmäßige molekulare Struktur der Gläser (siehe Abschnitt 1.1) bewirken dabei eine spektrale Verbreiterung des Fluoreszenzübergangs auf circa $\pm 20 \text{ nm}$. Somit kann die Signalverstärkung simultan über die gesamte Bandbreite des C-Bandes erfolgen.

Ähnlich starke Fluoreszenzübergänge im Infraroten besitzen auch Neodym III, Holmium III, Thulium III und Ytterbium III. So wird der Übergang $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ von dreiwertigem

Neodym in den weit verbreiteten Nd^{3+} :YAG-Lasern genutzt. Im YAG-Kristall (Yttrium-Aluminium-Granat) liegt die Wellenlänge dieses Übergangs bei 1064 nm. Grüne Laserpointer sind ebenfalls Nd^{3+} :YAG-Laser. Bei diesen wird das infrarote Laserlicht mittels SHG (second harmonic generation) zu 532 nm frequenzverdoppelt.

Ho^{3+} -, Tm^{3+} -, Yb^{3+} - und Pr^{3+} -aktivierte Kristalle können auch als Resonator für Festkörperlaser verwendet werden [37]. Die dabei verwendeten Übergänge liegen ebenfalls im Infraroten. Insbesondere ist hierbei die Entwicklung eines Petawatt-Lasers am Institut für Optik und Quantenelektronik der Universität Jena zu nennen. Dessen Resonator bildet ein Yb^{3+} -dotiertes Fluorid-Phosphat-Glas [20, 52].

In einigen Wirtsmaterialien zeigen dreiwertiges Erbium, Holmium, Thulium und Praseodym bei relativ niedrigen Dotierungskonzentrationen auch Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich (vgl. Abb. 1.3). Diese ist aber zumeist recht schwach.

1.5 Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenz

Die Fluoreszenz ist ein physikalisches Phänomen, das heutzutage fast allgegenwärtig ist, aber selten bewusst wahrgenommen wird. Ohne die technische Nutzung der Fluoreszenz wären keine Röhrenfernseher, Computermonitore, Leuchtstoffröhren oder die gesamte moderne Telekommunikation denkbar. Auch basieren viele in der Medizin, der Materialbearbeitung oder Forschung verwendete Festkörperlaser auf fluoreszierenden Kristallen oder Gläsern.

Die statische Fluoreszenz von seltenen Erden wird schon seit Jahrzehnten intensiv untersucht. Mit der Entwicklung von Seltenerd-basierten Festkörperlasern im infraroten Spektralbereich rückte zusätzlich auch das dynamische Fluoreszenzverhalten von seltenen Erden in Gläsern ins Interesse der Forschung. Systematische Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs des Fluoreszenzvorgangs im sichtbaren Spektralbereich sind aber eher selten.

Wie viele natürliche Vorgänge (z. B. der radioaktive Zerfall, katalytische Prozesse in der Chemie oder das Wachstum von Populationen in der Biologie) gehorcht auch der zeitliche Verlauf der (ungestörten) Fluoreszenz von beliebig vielen fluoreszenten Ionen oder Molekülen der einfachen Exponentialfunktion.

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau_e} \cdot t\right) \quad (1.1)$$

Hierbei steht I für die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit t , I_0 ist die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t = 0$, und τ_e ist die so genannte Fluoreszenzlebens-

dauer. Die **Fluoreszenzlebensdauer** kennzeichnet den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz entscheidend. Definiert ist sie als der Zeitpunkt, zu dem die Fluoreszenzintensität auf den $1/e$ -ten Teil ihres anfänglichen Wertes I_0 abgefallen ist. e steht dabei für die Eulersche Zahl ($e = 2,718 \dots$). Somit entspricht $1/e$ circa 36,79%.

Formel 1.1 gilt nur, wenn der Fluoreszenzvorgang ungestört abläuft, also keine anderen Desaktivierungsprozesse stattfinden. τ_e nennt man dann auch die intrinsische, also ungestörte Fluoreszenzlebensdauer, welche nur durch die unmittelbare Umgebung um das Fluorophor beeinflusst wird. Im vorliegenden Fall charakterisiert τ_e also die Wechselwirkung zwischen Fluorophor und Glasmatrix.

Schon Ende der 1940er Jahre entwickelte Theodor Förster die Theorie, dass fluoreszierende Moleküle ihre Anregungsenergie strahlungslos auf benachbarte Fluorophore übertragen können [53]. Dieser Mechanismus setzt allerdings eine Überlappung des Emissionsspektrums des fluoreszierenden Moleküls (Donor) und des Absorptionsspektrums des benachbarten Fluorophors (Akzeptor) voraus. Allein mit dieser Voraussetzung und unter Zuhilfenahme einiger Vereinfachungen konnte Förster eine Formel herleiten, die den zeitlichen Fluoreszenzverlauf in einem solchen System beschreibt:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e} - \gamma \sqrt{t}\right) \quad (1.2)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{4}{3} \pi^{\frac{3}{2}} \cdot c_A R_0^3 \sqrt{\frac{1}{\tau_e}}$$

γ wird dabei als Wechselwirkungsparameter bezeichnet, c_A ist die Konzentration der Akzeptormoleküle und R der so genannte kritische Abstand. Dieser ist als derjenige Abstand zwischen Donor und Akzeptor definiert, für welchen die Energieübertragungshäufigkeit gleich der natürlichen Desaktivierungshäufigkeit (Fluoreszenz und interne Desaktivierung) ist. τ_e bezeichnet auch hier die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer, da die Änderung des Fluoreszenzverhaltens nur durch den additiven Term $\gamma \sqrt{t}$ im Exponenten ausgedrückt wird. Ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenz mit der Lebensdauer τ_e aus Försters Formel beschreibt also den entsprechenden ungestörten Fluoreszenzverlauf ohne eventuelle Energietransfermechanismen ($\gamma = 0$), also zum Beispiel bei sehr niedrigen Dotierungskonzentrationen.

Förster verwendete damals für seine Versuche Trypaflavin und Rhodamin B, also organische Moleküle, seine Theorie lässt sich aber auf beliebige fluoreszierende Spezies übertragen. Diese Verallgemeinerung auf jegliche elektrische Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor gelang David L. Dexter wenige Jahre später mit einem quantenmechanischen Ansatz [54]. 1965 veröffentlichte

ten Mitio Inokuti und Fumio Hirayama einen statistischen Lösungsansatz für das Problem [55]. Unter Annahme einer Abstandsabhängigkeit des Transferprozesses mit der inversen sechsten Potenz, was der Abstandsabhängigkeit der elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung entspricht, erhielten sie exakt Försters Formel (Gleichung 1.2).

Experimentelle Untersuchungen erbrachten aber bald, dass die bisherigen Modelle nicht ausreichen, um alle Energietransferprozesse zu beschreiben. So beschäftigten sich eine ganze Reihe von Wissenschaftlern mit mathematischen Ansätzen, die einen zusätzlichen Energietransfer zwischen den Donorionen zuließen. Diese Migration der Anregungsenergie wird zum Beispiel im Modell von Mario Yokota und Osamu Tanimoto als Diffusionsprozess angenommen [56]. Eine exakte analytische Beschreibung des ganzen zeitlichen Fluoreszenzverlaufs ist dabei kaum mehr möglich. Selbst die erhaltene Näherungsformel ist sehr komplex und praktisch kaum handhabbar:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left[-\frac{t}{\tau_e} - \gamma \sqrt{t} \left(\frac{1 + 10,87y + 15,5y^2}{1 + 8,743y} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (1.3)$$

mit $\gamma = \frac{4}{3} \pi^{\frac{3}{2}} \cdot c_A R_0^3 \sqrt{\frac{1}{\tau_e}}$

und $y = D \cdot \sqrt[3]{\frac{\tau_e}{R_0^6}} \cdot t^{\frac{2}{3}} \quad [56]$

mit $D = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi c_D \right)^{\frac{4}{3}} \cdot \alpha_{DD} \quad [57].$

D sei dabei die Diffusionskonstante am Beispiel einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung [57], c_D die Konzentration der Donorionen und α_{DD} die Transferrate von Donor zu Donor, also die Rate der Energiemigration.

Weitere Modelle mit anderen Ansätzen, die Energiemigration mathematisch zu beschreiben, folgten. Trotz ihrer Komplexität haben diese Modelle aber eines gemeinsam: für genügend große Zeiten nähern sie sich asymptotisch einem monoexponentiellen Verlauf. Somit reicht es in diesen Fällen oft, die Zeitkonstante der Asymptote zu analysieren und die experimentellen Daten nur mit dieser zu vergleichen.

Bis heute ist der Prozess, analytische Lösungen zur Beschreibung des zeitlichen Fluoreszenzverlaufs unter Berücksichtigung zusätzlicher Energietransfermechanismen zu finden, nicht abgeschlossen. Eine gute Übersicht hierzu, inklusive der genannten Ansätze, bietet Literaturstelle [51].

Für die vorliegende Arbeit wurden die meisten beschriebenen Modelle jedoch nicht verwendet, da nicht der Energietransfer zwischen fluoreszierenden Spezies im Mittel-

punkt des Forschungsinteresses stand, sondern der Einfluss der umgebenden Glasstruktur auf deren (ungestörtes) zeitliches Fluoreszenzverhalten. Somit war ein Energietransfer zwischen fluoreszierenden Spezies sogar hinderlich. Deshalb musste lediglich versucht werden, die Einflüsse von Energietransfermechanismen auf den zeitlichen Fluoreszenzverlauf von den Einflüssen der unmittelbaren Umgebung der fluoreszierenden Ionen zu unterscheiden. Dabei wurde der Einfluss der unregelmäßigen Glasstruktur insofern berücksichtigt, dass verschiedene Populationen von dotierten Ionen mit jeweils leicht unterschiedlicher Umgebung, also leicht unterschiedlicher Fluoreszenzlebensdauer angenommen wurden. Solange diese Unterschiede nicht zu groß waren, konnte eine einzige (mittlere) Fluoreszenzlebensdauer den Fluoreszenzverlauf für alle dotierten Ionen beschreiben (siehe hierzu auch Abschnitt 2.4 auf Seite 27). Erst bei größeren Unterschieden –zum Beispiel durch Entmischungsprozesse im Glas– würde eine andere Modellierung notwendig. Um den resultierenden Fluoreszenzverlauf zu beschreiben, wurde eine einfache Summation der Fluoreszenzen der einzelnen Populationen i angenommen:

$$\begin{aligned} I(t) &= \sum_i \left[I_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ei}}\right) \right] \\ &= I_{01} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{e1}}\right) + I_{02} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{e2}}\right) + I_{03} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{e3}}\right) + \dots \end{aligned} \quad (1.4)$$

τ_{ei} entspricht dabei der intrinsischen Fluoreszenzlebensdauer der entsprechenden Population i . Das Verhältnis der Parameter I_{0i} lassen sogar eine Abschätzung der Mächtigkeit der einzelnen Populationen zu. Mehr als drei Summanden erwiesen sich aber kaum als sinnvoll, da die anzufittende Kurve dann schon 8 freie Parameter enthalten hätte.

Abbildung 1.5 zeigt eine grafische Darstellung der drei verwendeten Modelle (Gleichungen 1.1, 1.2 & 1.4) in semilogarithmischer Darstellung. Graph a zeigt dabei einen monoexponentiellen Verlauf (Gleichung 1.1), was in dieser Darstellung einer Gerade entspricht. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt hierbei 3 ms, der Parameter I_0 ist auf 1 gesetzt. Graph b zeigt einen biexponentiellen Abfall (Gl. 1.4 mit $i = 2$). Man sieht deutlich, dass sich die Kurve in zwei Abschnitte teilt: anfänglich zeigt sie einen steilen Verlauf, dann knickt die Kurve ab und verläuft flacher und genau parallel zur Kurve a. Die Fluoreszenzlebensdauern τ_{ei} der beiden Abschnitte wurden zu 0,3 ms und 3 ms gewählt. Ein solcher Fluoreszenzverlauf könnte sich also ergeben, wenn sich zusätzlich zur ursprünglichen Glasphase (Kurve a) noch eine zweite Glasphase mit wesentlich kürzerer Fluoreszenzlebensdauer in der Probe befände. Allerdings könnten auch zwei lokal verschiedene Dotierungskonzentrationen oder zum Beispiel zwei verschiedene Koordinationen der Fluorophore zu solch einem Fluoreszenzverlauf führen.

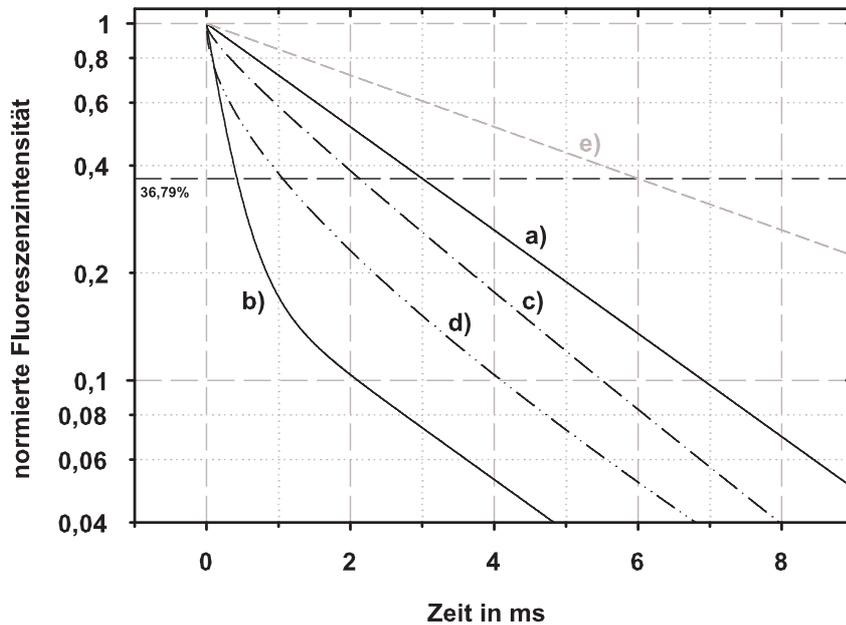


Abbildung 1.5: Drei verschiedene mathematische Modelle, den zeitlichen Fluoreszenzverlauf zu beschreiben: **a** ... einfacher monoexponentieller Abfall nach Gleichung 1.1, **b** ... biexponentieller Abfall nach Gleichung 1.4, **c** und **d** zeigen den Fluoreszenzverlauf nach Försters Modell (Gleichung 1.2) bei schwacher (**c**) und starker (**d**) Wechselwirkung, Kurve **e** entspricht dem ungestörten Fluoreszenzverlauf von Kurve **d**

Kurve **c** zeigt den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Fluorophoren auf Kurve **a** nach Försters Modell (Gl. 1.2). Die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer beträgt dabei ebenfalls 3 ms, die Wechselwirkung zwischen den Fluorophoren verkürzt jedoch die effektive Fluoreszenz. Der Wechselwirkungsparameter γ wurde hier mit $0,1 \text{ ms}^{-1/2}$ relativ klein gewählt. Kurve **d** stellt ebenfalls einen Fluoreszenzverlauf nach Förster dar, diesmal jedoch mit starker Wechselwirkung ($\gamma = 0,8 \text{ ms}^{-1/2}$) und langer intrinsischer Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_e = 6 \text{ ms}$). So wird der Einfluss der Wechselwirkung besser erkenntlich: die Kurve erscheint stark durchgebogen. Zum Vergleich ist auch der zugehörige ungestörte (intrinsische) Fluoreszenzverlauf eingezeichnet (Kurve **e**).

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Auswahl und Herstellung der Glasproben

Schon seit Jahrzehnten werden am Otto-Schott-Institut für Glaschemie Gläser für verschiedenste Anwendungsbereiche systematisch untersucht und weiterentwickelt. Im Mittelpunkt stehen dabei unter anderem optische Gläser mit hoher anomaler Teildispersion, hoher UV-Transparenz, hoher UV-Strahlungsresistenz oder die Entwicklung von Laser- und Verstärkergläsern. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Glastypen handelt es sich um Gläser, die einerseits attraktive Wirtsmaterialien für Laser und optische Verstärker darstellen, aber andererseits auch sehr gut als Modellgläser für Lokalstrukturuntersuchungen geeignet sind. Besonders hervorzuheben ist dabei die Reihe der Fluorid-Phosphat-Gläser (FP-Gläser), welche in dieser Zusammensetzung in den 1980er Jahren am Otto-Schott-Institut entwickelt worden sind. Ihre Zusammensetzung erlaubt eine einfache Variation des vorherrschenden Bindungscharakters von stark ionisch (geringer Phosphatgehalt) zu eher kovalent (hoher Phosphatgehalt). Die verwendeten Borosilicatgläser ermöglichen eine kontinuierliche Erhöhung der (lokalen) optischen Basizität durch vermehrten Alkalizusatz (siehe Abs. 1.1).

Die Synthesezusammensetzungen für alle untersuchten Gläser sind in Tabellen 2.1 und 2.2 angegeben. Zu ihrer Herstellung wurden nur hochreine Rohstoffe verwendet, damit eine gute optische Qualität der Proben gewährleistet werden konnte. Verunreinigungen, insbesondere durch Eisen, würden zu einer starken zusätzlichen Absorption führen und die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der Dotanten nahezu unmöglich machen.

Die **Fluorid-Phosphat-Gläser** (FP-Gläser) wurden generell für ungefähr eine Stunde bei circa 1000°C in Platintiegeln an Luft erschmolzen. Die Gemenge waren dabei meist für 100 g ausgelegt. Anschließend wurde die Schmelze in vorgeheizte Graphitformen gegossen und diese dann langsam im Kühllofen bis auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Glas	Zusammensetzung in Mol%				
	Sr(PO ₃) ₂	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	AlF ₃
FP 00	-	10	28	23	39
FP 03	3	9,5	27,5	22,5	37,5
FP 10	10	10	30	15	35
FP 20	20	10	22	18	30
P 100	100	-	-	-	-

Tabelle 2.1: Chemische Zusammensetzung der undotierten Fluorid-, Phosphat- und Fluorid-Phosphat-Gläser

Als Starttemperatur für den Kühlvorgang wurde zumeist eine Temperatur von circa 20°C über T_g gewählt (siehe auch Tabelle 1.1 auf Seite 7).

War eine reduzierende Fluorid-Phosphat-Schmelze erforderlich –z. B. um Eu^{3+} zu Eu^{2+} zu reduzieren–, wurden ca. 30 g Glas in Glaskohlenstofftiegeln innerhalb von 50 min, unter Argon-Atmosphäre auf 1000°C erhitzt, für 30 min bei dieser Temperatur gehalten und danach ohne Umsetzen im Schmelzofen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Eine andere Möglichkeit, FP-Gläser reduzierend zu schmelzen, ist der Zusatz von $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ zum Grundgemenge. Dabei wurden in der Regel jeweils 1 Ma% verwendet. Die höchsten Eu^{2+} -Gehalte erbrachte die Kombination aus $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ -Zusatz und Wiedereinschmelzen im Glaskohlenstofftiegel [58].

Die Herstellung von reinem **Fluoridglas** (FP 00) erfolgte analog den Fluorid-Phosphat-Gläsern. Da dieses Glas allerdings eine sehr starke Kristallisationsneigung hat, war es nicht möglich, die Schmelze langsam abzukühlen. Deshalb wurde die Schmelze in kleinen Portionen auf einen Kupferblock gegossen und sofort mit einem Stempel (ebenfalls aus Kupfer) abgepresst. So konnten glasige, ca. 1 bis 2 mm dicke Proben erhalten werden.

Reines **Metaphosphatglas** (P 100) wurde bei ca. 1350°C im SiO_2 -Tiegel erschmolzen. Die Schmelzdauer betrug dabei ungefähr eine Stunde. Die erhaltene Schmelze wurde in vorgeheizte Graphitformen gegossen und wie die FP-Gläser abgekühlt. Reduzieren-

de P 100-Schmelzen wurden unter Zusatz von 0,5 Ma% Zucker realisiert. Die höchsten Eu^{2+} -Gehalte erbrachte auch hier die Kombination von Reduktionsmittelzusatz und Wiedereinschmelzen im SiO_2 -Tiegel [58]. Die Herstellung von P 100 unter stark reduzierenden Bedingungen (Glaskohlenstofftiegel, 1200°C , Argon-Atmosphäre) führte zur teilweisen Reduktion des fünfwertigen Phosphors der Phosphatgruppen zu Phosphor 0. Dieser schied sich in Form von rotem Phosphor an der Oberfläche der erhaltenen Proben aus [58].

Glas	Zusammensetzung in Mol%			
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
Duran [®]	83	12	4	1
NBS1	74	10	16	-
B_2O_3	-	100	-	-

Tabelle 2.2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Borat- und Borosilicatgläser (ohne Dotierung)

Die Herstellung der **Borosilicatgläser** (Duran[®], NBS1) erfolgte zumeist in 100 g Mengen. Diese wurden für 2 bis 3 Stunden bei 1650°C (Duran[®]) bzw. 1550°C (NBS1) in SiO_2 - bzw. Platintiegeln im Superkanthalofen geschmolzen. Die Duran[®]-Schmelzen wurden dann mitsamt SiO_2 -Tiegel in den auf 600°C vorgeheizten Kühlöfen überführt und dort auf Zimmertemperatur abgekühlt. NBS1-Schmelzen wurden in Formen gegossen und diese danach wie Duran[®] im Kühlöfen abgekühlt.

Reduzierende Silicatglasschmelzen wurden nur mit Duran[®] durchgeführt. Hierzu wurde dem Gemenge zumeist 0,5 Ma% handelsüblicher Zucker zugesetzt. Das Erschmelzen und die Abkühlung erfolgten wie für nicht-reduzierenden Schmelzen. Zur effektiven Reduktion von Sm^{3+} zu Sm^{2+} waren allerdings drastischere Reduktionsmittel erforderlich. So wurde zum Beispiel der gesamte Anteil an Al_2O_3 als metallisches Aluminiumpulver eingesetzt. Zusätzlich wurden auch Versuche mit Aufteilung des molaren Aluminiumgehaltes auf $1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$ und $1/2 \text{Al}$ -Pulver durchgeführt. Eine weitere Variante, Duranschmelzen stark zu reduzieren, war die additive Zugabe von 0,3 Ma% metallischem Siliziumpulver. Zusätzlich wurde hierbei die Schmelztemperatur auf 1700°C erhöht.

Reine Boratgläser wiederum wurden in Platintiegeln erschmolzen. Die 50g Gemenge wurden dabei auf 1100°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 2 Stunden gehalten. Wie die FP-Gläser wurde die Borat-Schmelze dann in Graphitformen gegossen und im Kühl-ofen abgekühlt.

Allen Gemengen wurden additiv die entsprechenden Mengen an Seltenerdfluorid (für FP-Gläser) bzw. Seltenerdoxid (für P 100, Silicat- & Boratgläser) zugesetzt. Die Dotierungskonzentration wurde dabei in der Regel zwischen 10^{18} und 10^{21} SE-Ionen pro cm^3 variiert. Dies entspricht circa 0,01 bis 10 Ma%. So konnte zusätzlich der Einfluss der Dotierungskonzentration auf die dynamischen Fluoreszenzeigenschaften untersucht werden.

Aus den erhaltenen Gussformen wurden Proben verschiedener Größen geschnitten und deren Seiten poliert. Zumeist waren die Proben circa 20×20 mm groß und hatten eine Dicke von exakt 10 mm. Eine konstante Dicke ist Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der statischen Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen. Für die dynamischen Fluoreszenzmessungen waren Größe und Beschaffenheit der Proben von untergeordneter Bedeutung.

2.2 Statische Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen

Für die Untersuchung der (statischen) Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren wurde ein Spektrofluorophotometer RF-5301 PC der Firma Shimadzu verwendet. Anregungslichtquelle ist in diesem Gerät eine 150 W Xenon-Lampe, als Monochromator wird ein holografisches Gitter mit 1300 Linien/mm verwendet. Detektor ist ein Photomultiplier. Der Arbeitsbereich erstreckt sich von 220 bis 900 nm. Die Arbeitsgenauigkeit dieses Gerätes wird vom Hersteller mit $\pm 1,5$ nm angegeben.

Zur Bestimmung von Parametern wie der UV- und IR-Extinktion, der OH-Gehalte oder der Gehalte an dotierten Ionen oder Verunreinigungen sind Absorptionsmessungen notwendig. Hierzu diente ein Spektrophotometer UV-3102 PC der Firma Shimadzu. Sein Arbeitsbereich erstreckt sich von 190 bis 3200 nm. Als Anregungslichtquellen werden in diesem Gerät eine Deuterium-Lampe für den UV-Bereich und eine Halogenlampe für den sichtbaren bis infraroten Spektralbereich eingesetzt. Die Wellenlängenselektion erfolgt durch zwei Gittermonochromatoren mit jeweils drei verschiedenen, den benötigten Wellenlängen angepassten, Gittern von 1300 bis 250 Linien/mm. Die Arbeitsgenauigkeit wird vom Hersteller mit $\pm 0,3$ nm im Ultravioletten und Sichtbaren und mit $\pm 1,6$ nm im Infraroten angegeben. Als Detektoren dienen ein Photomultiplier für den UV- und VIS-Bereich und eine PbS-Zelle für den IR-Bereich.

2.3 Dynamische Fluoreszenzmessungen

Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau zur Messung des dynamischen Fluoreszenzverhaltens. Im Zentrum der Anordnung steht die Probe. Diese wird durch einen kurzen Laserpuls oder einen Lichtpuls eines hoch intensiven LED-Arrays angeregt. Das resultierende Fluoreszenzlicht wird durch einen Linsenaufbau kollimiert und auf einen Monochromator fokussiert. Der Monochromator (H.25, Jobin Yvon Frankreich) erlaubt hierbei die Selektion spezifischer Fluoreszenzübergänge eines Ions oder die getrennte Messung von verschiedenen Ionen in co-dotierten Proben. Der zeitliche Intensitätsverlauf der Fluoreszenz bei der gewählten Wellenlänge wird durch einen hochempfindlichen Photomultiplier (R5929, Hamamatsu Japan) detektiert und an einem digitalen Speicheroszilloskop (TDS 2012, Tektronix USA, Samplerate: 100 MHz = $0,01 \mu\text{s}^{-1}$) aufgezeichnet. Die hohe Empfindlichkeit des Photomultipliers machte bei schwach fluoreszierenden Proben eine zusätzliche spektrale Trennung des Anregungslichtes vom Fluoreszenzlicht durch einen optischen Tiefpassfilter erforderlich. Oft war die Verwendung von einfachem UV-Schutz aus Polycarbonat dafür ausreichend. Kommerziell erhältliche optische Glasfilter erwiesen sich als ungeeignet, da diese –wie die zu messenden Proben– aus dotierten Gläsern bestehen und oft selbst Fluoreszenz zeigen.

Das verwendete Speicheroszilloskop erlaubt die kontinuierliche Aufzeichnung und Mittelung von 128 Messzyklen, wovon bei allen Messungen Gebrauch gemacht wurde.

Obwohl Photomultiplier prinzipiell eine sehr hohe Zeitauflösung im Nanosekundenbereich haben, wird ihre Grenzfrequenz durch den verwendeten Abschlusswiderstand bestimmt. Ein zu großer Abschlusswiderstand führt dabei indirekt proportional zu einer niedrigeren Grenzfrequenz, also einer schlechteren zeitlichen Auflösung. Jedoch hat der Abschlusswiderstand auch direkten Einfluss auf die Verstärkung durch den Photomultiplier. Durch Variation des Widerstandes kann man also Empfindlichkeit zugunsten besserer Zeitauflösung (und umgekehrt) tauschen. Generell wurde hierbei so verfahren, dass der Abschlusswiderstand ausreichend klein gewählt wurde, so dass eine genügend hohe Zeitauflösung gewährleistet war.

Wie schon angedeutet, wurden zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet. Der üblichen und am häufigsten verwendeten Messmethode lag die Anregung der Glasprobe durch einen kurzen Laserpuls zugrunde. Hierfür wurde ein Stickstoff-Laser MSG 800 der Firma LTB Lasertechnik Berlin verwendet. Die Arbeitswellenlänge von N_2 -Lasern beträgt generell 337,1 nm, die werkseitig angegebene Pulsenergie für dieses Modell beträgt

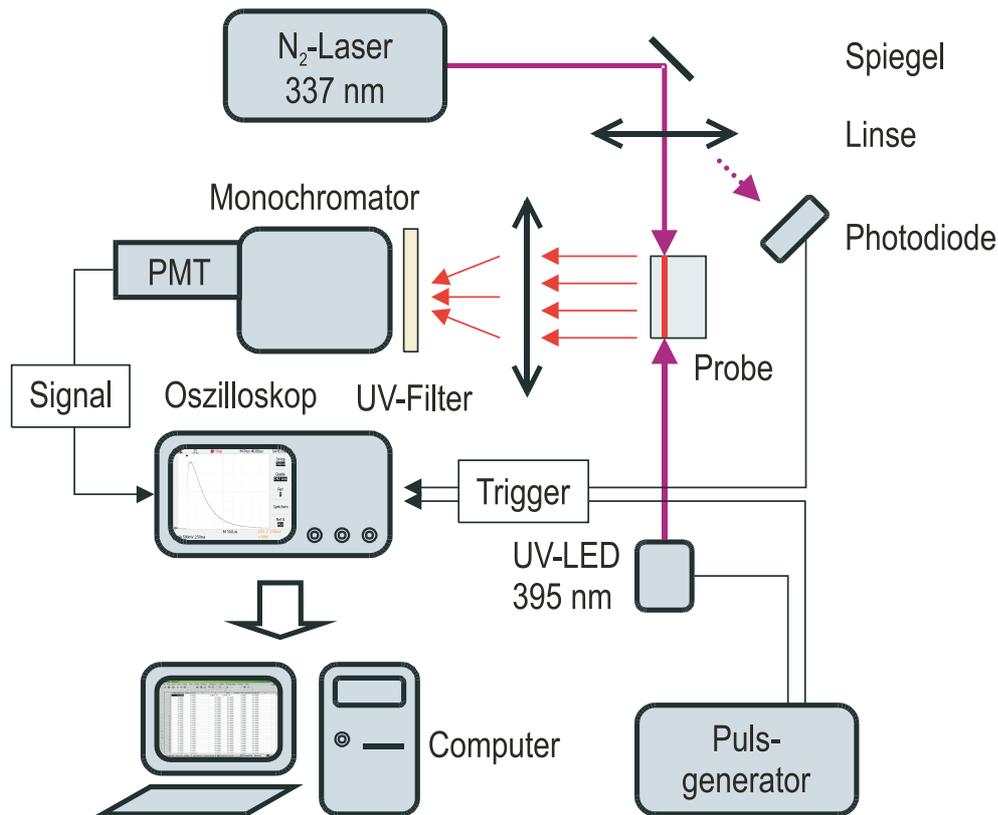


Abbildung 2.1: Versuchsaufbau für die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen (schematisch):
Erklärung siehe Text

400 μJ bei einer Pulsdauer von weniger als 500 ps. Da die zu erwartenden Fluoreszenzlebensdauern im Mikro- bis Millisekundenbereich liegen, war eine solche kurze Anregungspulsdauer mehr als ausreichend. Zusätzlich wurde eine einfache Photodiode in den Versuchsaufbau aufgenommen. Ihr Messsignal des gestreuten Anregungslichtes diente zur Triggerung der Messung am Oszilloskop. Weniger befriedigend an dieser Messvariante ist allerdings die Anregungswellenlänge des verwendeten Lasers. Die meisten untersuchten aktiven Ionen zeigen bei 337 nm eine nur mäßige bis schwache Absorption. Diese konnte zwar durch die verhältnismäßig hohe Pulsenergie ausgeglichen werden, aber einige Ionen, wie zum Beispiel Eu^{3+} , konnten mit diesem Versuchsaufbau gar nicht vermessen werden. Deshalb wurde eine Modifikation des Messverfahrens notwendig und anstatt des Stickstofflasers ein hoch intensives LED-Array (Roithner Lasertechnik Wien) eingesetzt. Die Emissionswellenlänge dieses Arrays liegt bei 395 nm, die Halbwertsbreite des Emissionspeaks bei ca. 15 nm. Das verwendete Array besitzt bei einer Leistungsaufnahme von 4,32 W eine Lichtleistung von 240 mW.

Der Vorteil eines solchen LED-Arrays besteht vor allem in der Variationsmöglichkeit der LEDs, da diese mit verschiedenen Emissionswellenlängen erhältlich sind. Zudem

sind sie wesentlich preiswerter als ein Laser. Nachteile sind jedoch die vergleichsweise geringe Intensität, schlechte Fokussierbarkeit und der Fakt, dass LEDs kontinuierliches Licht emittieren. Deshalb war es notwendig, das LED-Array durch einen Pulsgenerator (TG120, Thurlby Thandar Instruments Ltd. England) anzusteuern. Für die Anregung wurde ein Rechteckimpuls verwendet. Die Länge dieses Pulses wurde jeweils so gewählt, dass das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht in Sättigung geht, also am Ende des Pulses quasikonstant ist. Die hohe Samplerate des Pulsgenerators von 20 MHz ($= 0,05 \mu\text{s}^{-1}$) und die schnelle Schaltcharakteristik der LEDs gewährleisteten auch mit dieser Methode genaue Messungen im Mikro- bis Millisekundenbereich. Gleichzeitig konnte das Signal des Pulsgenerator gleichzeitig auch für die Triggerung der Messung am Oszilloskop verwendet werden.

2.4 Auswertung der dynamischen Fluoreszenzmessungen

2.4.1 Anwendung der verschiedenen Fluoreszenzmodelle und Fit der Messdaten

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss der Glasmatrix und damit der Einfluss der unmittelbaren Umgebung auf die dynamische Fluoreszenz verschiedener Seltenerdionen untersucht werden. Wie in Abschnitt 1.5 erläutert, war es dabei wichtig, den Einfluss der Glasmatrix vom Einfluss eventueller Fluoreszenz-Konkurrenzprozesse zu unterscheiden. Als hauptsächliches Problem wurde dabei der strahlungslose Energietransfer zwischen den fluoreszierenden Ionen angesehen. Dessen Einfluss auf den zeitlichen Fluoreszenzverlauf kann durch Försters Formel 1.2 auf Seite 17 mathematisch beschrieben werden. Ein ungestörter Fluoreszenzprozess hingegen sollte monoexponentielles Verhalten zeigen (Formel 1.1). Um den tatsächlichen Einfluss der Dotierkonzentration auf das dynamische Fluoreszenzverhalten abschätzen zu können, wurde auch diese variiert (siehe Abs. 2.1).

Zusätzlich wäre es denkbar, dass Unregelmäßigkeiten in der Glasstruktur oder der Verteilung der dotierten Ionen den Fluoreszenzverlauf beeinflussen. Die mathematische Beschreibung der dynamischen Fluoreszenz eines solchen Systems sollte durch einen multiexponentiellen Ansatz (Formel 1.4) möglich sein. Dieser ist gleichzeitig der Ansatz mit den meisten freien Parametern. Deshalb diente er als Nullhypothese zur Auswertung der Messdaten.

Jede aufgenommene Fluoreszenzkurve wurde zunächst mit einem 3-fach-exponentiellen Abfall gefittet (Formel 1.4 mit $i = 3$). Dieser hat 6 freie Parameter, die Anfangsintensitäten der drei Komponenten $I_{01\dots3}$ und deren Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{e1\dots3}$. Im Fal-

le monoexponentiellen Verhaltens liefert dieser Fit nur eine einzige Fluoreszenzlebensdauer. Dies ist der triviale Fall und die aufgenommenen Daten entsprechen also einer tatsächlich ungestörten (intrinsischen) Fluoreszenz. In manchen nicht monoexponentiellen Fällen lieferte der Fit auch exakt zwei Komponenten, im Falle von zusätzlichen Energietransferprozessen meist 3 Fluoreszenzkomponenten und damit 3 Lebensdauern. In den beiden letztgenannten Fällen wurde dann versucht, Försters Formel an die Daten anzufitten.

Bei niedrigen Dotierungskonzentrationen sollte der Fit mit Försters Ansatz (3 freie Parameter: I_0 , τ_e und γ) einen kleinen Wert für γ liefern und eine Fluoreszenzlebensdauer τ_e , die in einem monoexponentiellen Ansatz den ungestörten Fluoreszenzverlauf repräsentieren sollte. Dieser (simulierte) intrinsische Fluoreszenzabfall sollte dann erfahrungsgemäß nahe den Messungen bei Dotierungskonzentrationen von 10^{19} Ionen pro cm^3 oder weniger liegen. Ist dies der Fall, bestimmt also der Energietransfer zwischen den Fluorophoren nach Förster den zeitlichen Fluoreszenzverlauf. Liegt der so ermittelte intrinsische Fluoreszenzverlauf weit von den Messungen bei niedrigen Dotierungskonzentrationen entfernt, ist Försters Ansatz nicht auf diese Messungen anwendbar.

Die so durchgeführte Fitprozedur wird im Folgenden *freier Förster-Fit* genannt.

Eine weitere Möglichkeit, die Auswertung mittels Försters Ansatz durchzuführen, wäre, die Messungen bei niedrigen Dotierungskonzentrationen monoexponentiell zu fitten und die so erhaltene Fluoreszenzlebensdauer als festen Parameter für die Förster-Fits an den Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen zu verwenden (Förster-Fit mit festem τ_e). Praktisch führt diese Auswertungsvariante zu den selben Ergebnissen, wie der freie Förster-Fit. Voraussetzung für diese Methode ist allerdings, dass eine Messung bei niedrigen Dotierungskonzentrationen durchgeführt wurde.

Versagten die Fits mit Försters Modell, lieferte aber der anfängliche 3-fach-exponentielle Fit nur exakt zwei Fluoreszenzkomponenten, wäre es möglich, dass diese durch zwei lokal verschiedene Umgebungen um die Fluorophore, zwei Populationen von verschiedenen koordinierten Fluorophoren oder durch zwei lokal unterschiedliche Dotierungskonzentrationen verursacht wurden. Reichen zwei Fluoreszenzkomponenten nicht aus, den Fluoreszenzverlauf zu beschreiben, könnte eine Mischung aus Energietransferprozessen und Variation der lokalen Umgebung der Fluorophore vorliegen oder die Energietransferprozesse sind komplexerer Natur.

Die verwendeten Modelle beschreiben nur den Abfall der Fluoreszenzintensität. Die Messungen mit Laserpuls-Anregung enthalten aber auch den anfänglichen Anstieg der Fluoreszenz. Dieser Anstieg wird durch die Verzögerung ausgelöst, die die Relaxations-

prozesse vom anfänglich angeregten Niveau ins Ausgangsniveau der Fluoreszenz mit sich bringen. So werden durch den Laserpuls bei 337 nm (ca. $29\,665\text{ cm}^{-1}$) Elektronenniveaus angeregt, die weit überhalb der Fluoreszenzniveaus liegen (vgl. Abb. 1.3 auf Seite 13). Die erhaltene Messkurve ist also eine Faltung der zeitlichen Verläufe dieser Relaxation und der Fluoreszenz selbst. Um den Einfluss der Relaxationsprozesse auf die Auswertung der erhaltenen Messkurven einzuschränken, wurden meist erst Messwerte ab einer relativen Intensität von 0,8 den Fitprozeduren unterzogen. Sowohl Messwerte darüber als auch die Messwerte, die den anfänglichen Anstieg der Fluoreszenz darstellen, wurden verworfen. Sollte sich ein relevanter Effekt in diesem Messbereich zeigen, könnte dieser nicht oder nur mit großer Ungenauigkeit ausgewertet werden.

Bei den Messungen mit LED-Anregung tritt dieses Problem nicht auf. Hier mussten nur die anfänglichen Messwerte mit konstanter Fluoreszenzintensität verworfen werden.

2.4.2 Fehlerbetrachtung zur Fitprozedur

Interessant war auch die Fragestellung, wie fehlerbehaftet eine solche Fitprozedur ist. Deshalb wurden mit einem kleinen Programm Messreihen simuliert. Betrachtet wurde dabei ein monoexponentieller Fluoreszenzverlauf $I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau_e)$, wobei I_0 und τ_e als standardnormalverteilt angenommen wurden. Die Standardabweichung σ dieser beiden Parameter war variabel. Abbildung 2.2 zeigt drei solcher simulierten Messreihen.

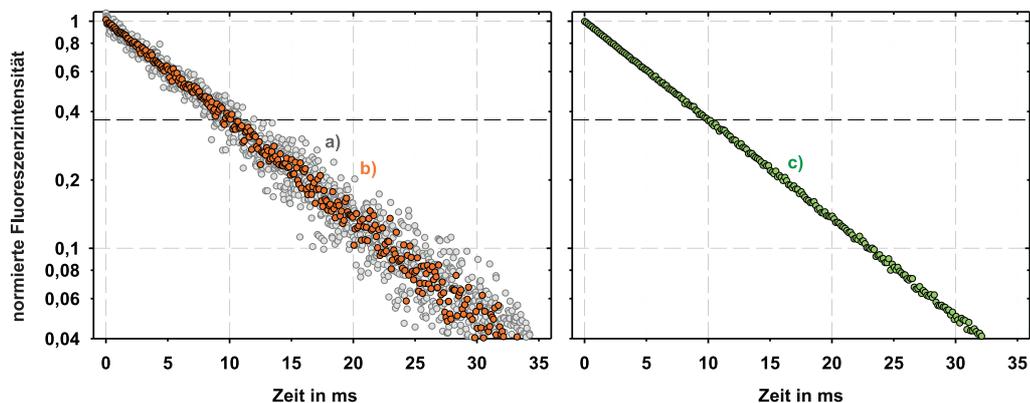


Abbildung 2.2: Simulation von monoexponentiellen Fluoreszenzabklingkurven: $I_0 = 1$ und $\tau_e = 10\text{ ms}$ sind standardnormalverteilt. Die Standardabweichungen für I_0 und τ_e betragen 5% / 10% (Kurve a, grau), 1% / 5% (Kurve b, orange) und 0,2% / 1% (Kurve c, grün). Kurve b kommt relativ verrauschten tatsächlichen Messungen nahe, Kurve c entspricht qualitativ guten tatsächlichen Messungen.

Für alle drei Messreihen wurden die Parameter $I_0 = 1$ und $\tau_e = 10\text{ ms}$ gesetzt. Diese Werte entsprechen den Mittelwerten der jeweiligen Gaußverteilung. Kurve a (grau) zeigt die erhaltenen Messpunkte für eine Standardabweichung von 5% für I_0 und 10% für τ_e , die

Standardabweichungen für Messreihe b (orange) betragen 1% für I_0 und 5% für τ_e . Schon hier wird deutlich, dass eine Schwankung von I_0 um mehr als 5% keineswegs die tatsächlich erhaltenen Messkurven repräsentiert (Kurve a). Kurve b (orange) hingegen zeigt ungefähr die Messwertstreuung, die recht verrauschte, tatsächliche Messungen –zum Beispiel bei schwacher Fluoreszenzintensität– zeigen. Kurve c (grün) liegen Standardabweichungen von 0,2% für I_0 und 1% für τ_e zugrunde. Dieses Simulationsergebnis ist mit relativ guten tatsächlichen Messreihen vergleichbar.

Die so erhaltenen simulierten Fluoreszenzverläufe wurden wie die tatsächlichen Messungen multiexponentiell gefittet. Tabelle 2.3 fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen. Bei großen Standardabweichungen für τ_e lieferte der Fit meist mehrere Komponenten, die maximale Differenz der so erhaltenen Lebensdauern entspricht dem angegebenen Fehler. Auch hier wird deutlich, dass der Parameter I_0 (erwartungsgemäß) relativ wenig Einfluss auf den Fit und dessen Fehler hat. Entscheidend ist die Streuung der Fluoreszenzlebensdauer. Für eine Standardabweichung von 5% für τ_e (bei $\sigma_{I_0} = 1\%$) schwanken die ermittelten Lebensdauern um maximal $\pm 4\%$. Allerdings muss hierbei angemerkt werden, dass die multiexponentiellen Fits bei diesen Standardabweichungen oftmals schon nur eine exponentielle Komponente ermittelten. Für Kurve c war ein monoexponentielles Fitergebnis die Regel.

Die Simulationen lassen also folgende Schlüsse zu: Die Streuung der Lebensdauerwerte innerhalb einer Glasprobe ist recht gering, da schon eine Standardabweichung für

Standardabweichung		ermittelter maximaler Fehler für τ_e (Fit)	Darstellung in Abb. 2.2
für I_0	für τ_e		
5%	10%	< 14%	Kurve a
1%	10%	< 13%	–
1%	5%	< 4%	Kurve b
1%	2%	< 3%	–
0,2%	1%	< 2%	Kurve c

Tabelle 2.3: Durch Simulation von Messwerten ermittelte maximale Fehler der Fitprozedur; nähere Erläuterung siehe Text

τ_e von unter 2% die meisten tatsächlichen Messreihen repräsentieren kann. Ein monoexponentielles Fitergebnis liefern erst sehr geringe Standardabweichungen für τ_e und I_0 . Ein multiexponentieller Fit reagiert also sehr sensibel auf eventuelle Streuungen der Messwerte. Bei verrauschten Messungen kann ein multiexponentielles Fitergebnis mit circa 4% Schwankungsbreite in den ermittelten Fluoreszenzlebensdauern trotzdem einen monoexponentiellen Abfall anzeigen.

2.5 Elektronenmikroskopie

Zur näheren Untersuchung von Glasstrukturänderungen auf mikroskopischer Ebene steht ein Transmissionselektronenmikroskop (Hitachi H-8100) zur Verfügung. Die Beschleunigungsspannung dieses Gerätes beträgt 200 kV.

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ermöglicht das „Durchleuchten“ von Proben mittels eines Elektronenstrahls und die gleichzeitige Analyse der lokalen Probenzusammensetzung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) der dabei von der Probe abgestrahlten elementspezifischen Röntgenstrahlung. Hierzu dient ein Röntgenspektrometer (Oxford Instruments Link Isis). Für diese Verfahren müssen die Proben möglichst auf weit unter 100 nm gedünnt werden, um eine ausreichende Transparenz für die Elektronen zu erreichen. Dies geschieht mittels Dimpeln und Ionenätzen. Im Optimalfall kann so eine Auflösung im Ångströmbereich erreicht werden. Das praktisch handhabbare Ortsauflösungsvermögen der Röntgenmikrobereichsanalyse beträgt circa 50 nm.

Eine zweite Analysemöglichkeit der Proben mittels TEM ist das so genannte Abdruck- oder Replikaverfahren. Dabei werden von frischen Brüchen der jeweiligen Glasproben Platin-Iridium-Kohlenstoffabzüge angefertigt und diese dann mit dem Gerät untersucht. Die Auflösung dieses Verfahrens beträgt ungefähr 10 nm.

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 Messungen an Europium-dotierten Gläsern

3.1.1 Statische Fluoreszenz Europium III-dotierter Gläser

Die statische Fluoreszenz der Seltenen Erden in Gläsern ist vielfach untersucht. Trotzdem seien an dieser Stelle –der Vollständigkeit halber– einige kombinierte Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von Europium III-dotierten Gläsern gezeigt (Abbildung 3.1). FP 03 und FP 20 sind Fluorid-Phosphat-Gläser mit einem Phosphatgehalt von 3 und 20 Mol%; Duran[®] und NBS1 sind Natriumborosilicatgläser. Die Dotierungskonzentration lag für die dargestellten Messungen einheitlich bei 10^{20} Ionen pro cm^3 . Vermessen wurden Proben einer Dicke von 4 mm, mit Ausnahme von Duranglas. In diesem Fall lag nur eine Probe von 10 mm Dicke vor.

In den farbig dargestellten Fluoreszenzemissionsspektren rechts in der Abbildung erkennt man die 5 Fluoreszenzbanden der Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0...4}$ bei circa 585, 590, 612, 650 und knapp 700 nm (vgl. Abb. 1.4 auf Seite 13). Für FP 03-Glas sind zusätzlich einige kurzwelligere Übergänge zu sehen. Die stärkste Bande ist in allen Gläsern der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ bei circa 612 nm. Das Auftreten einzelner Subpeaks und Schultern und die damit verbundene Verbreiterung der jeweiligen Übergänge kommt durch die Aufspaltung der involvierten Energieniveaus durch das so genannte Ligandenfeld, also das elektrische Feld der unmittelbaren Umgebung der dotierten Ionen in der Glasstruktur (siehe u. a. [51]).

Ein interessantes Phänomen stellt die Abhängigkeit der Intensitäten der Banden bei 590 und 612 nm vom Phosphatgehalt im verwendeten Glas dar. Während im FP03 beide Banden fast gleich stark ausgeprägt sind, verringert sich die Intensität der Bande bei 590 nm mit zunehmendem Phosphatgehalt zugunsten des Übergangs bei 612 nm. In P 100-Glas liegt die Intensität des Peaks bei 612 nm noch höher (nicht gezeigt). Ursache

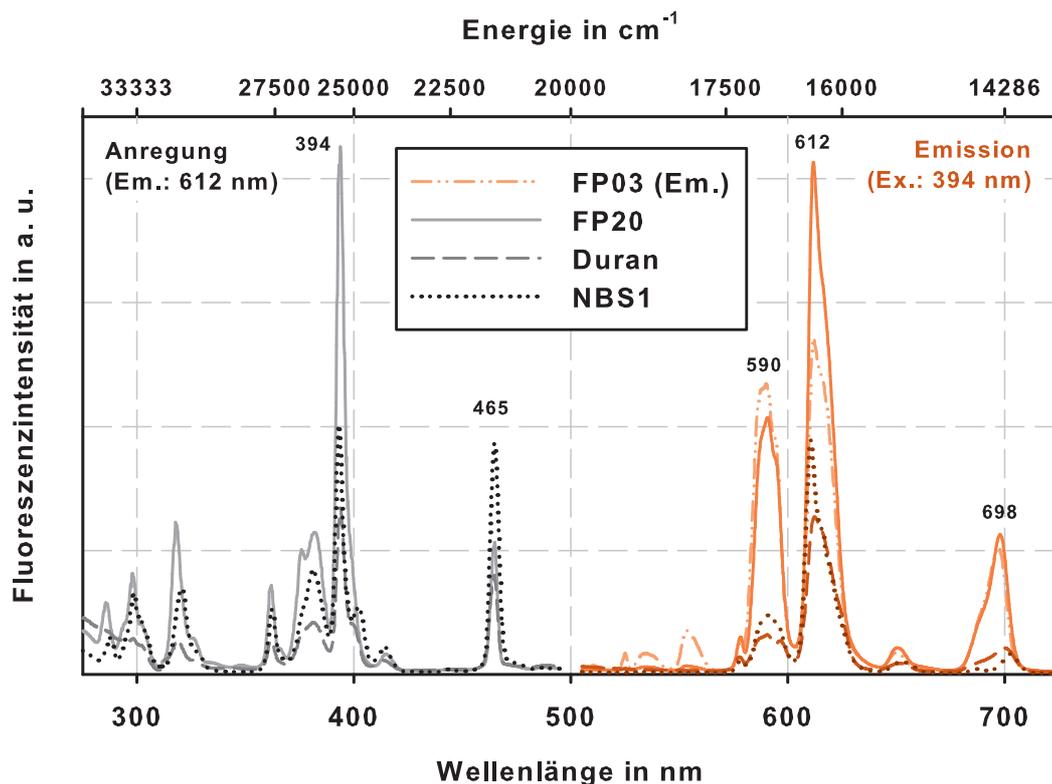


Abbildung 3.1: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Eu}^{3+}$ -dotiertem FP 03-, FP 20-, Duran- und NBS1-Glas: nähere Erläuterung siehe Text

für dieses Verhalten ist der gänzlich unterschiedliche Charakter dieser beiden Fluoreszenzübergänge. So hat der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bei 612 nm nahezu ausschließlich elektrischen Dipolcharakter, reagiert also sehr sensitiv auf Änderungen im umgebenden Kristallfeld [59, 60]. Solche Übergänge nennt man auch hypersensitiv. Der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ bei 590 nm hingegen ist hauptsächlich magnetischer Natur [59].

Die Gesamtfluoreszenzintensität der Glasproben nimmt mit steigendem Phosphatgehalt leicht zu. Die schwächste Fluoreszenz zeigt Duran®, dessen Fluoreszenzstärke trotz mehr als doppelter Probendicke nicht an die Intensität der anderen Proben heranreicht.

Im linken Teil des Diagramms sind die jeweiligen Anregungsspektren der Proben dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde dabei auf das Spektrum von FP 03 verzichtet. Zu erkennen ist unter anderem eine Bande bei 465 nm (ca. $21\,500 \text{ cm}^{-1}$). Diese entspricht der Grundzustandsabsorption des Energieniveaus ${}^5\text{D}_2$ (vgl. Abb. 1.4). Im kurzwelligeren Bereich folgen eine Vielzahl weiterer Absorptionsübergänge der unzähligen, energetisch höher liegenden Energieniveaus. Die höchste Anregungseffizienz wird in allen untersuchten Gläsern bei circa 395 nm erreicht. Außerdem erkennt man gut, dass eine Anregung der Europium III-Fluoreszenz mit dem Sickstofflaser bei 337 nm kaum möglich ist.

3.1.2 Dynamische Fluoreszenz Europium III-dotierter FP-Gläser

Fluorid-Phosphat-Gläser (FP-Gläser) inklusive rein fluoridischer und reiner Phosphat-Gläser bildeten die größte Gruppe an untersuchten Gläsern. Ihre Bezeichnung orientiert sich am jeweiligen Phosphatgehalt; somit wird das reine Fluoridglas mit FP 00 bezeichnet, ein Fluorid-Phosphat-Glas mit beispielsweise 3 Mol% Phosphatanteil FP 03 und das reine Phosphatglas P 100. Die chemischen Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften dieser Gläser sind in Tabellen 2.1 und 1.1 auf den Seiten 22 und 7 zusammengestellt. Als Standarddotierungskonzentration wurde 10^{20} Ionen pro cm^3 , was ungefähr einem Massenprozent entspricht, verwendet. Seltenerd-dotierte Gläser zeigen bei dieser Dotierung oft eine ausreichend starke Fluoreszenz und verhältnismäßig wenig unerwünschte Nebeneinflüsse, wie zum Beispiel Wechselwirkungen der Ionen untereinander.

Abbildung 3.2 zeigt die zeitlichen Fluoreszenzverläufe für $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Eu}^{3+}$ -dotiertes FP 00, FP 03, FP 10, FP 20 und P 100-Glas. Gemessen wurde im stärksten Fluoreszenzpeak bei circa 612 nm. Dieser entspricht dem Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (vgl. Abb. 1.4 auf

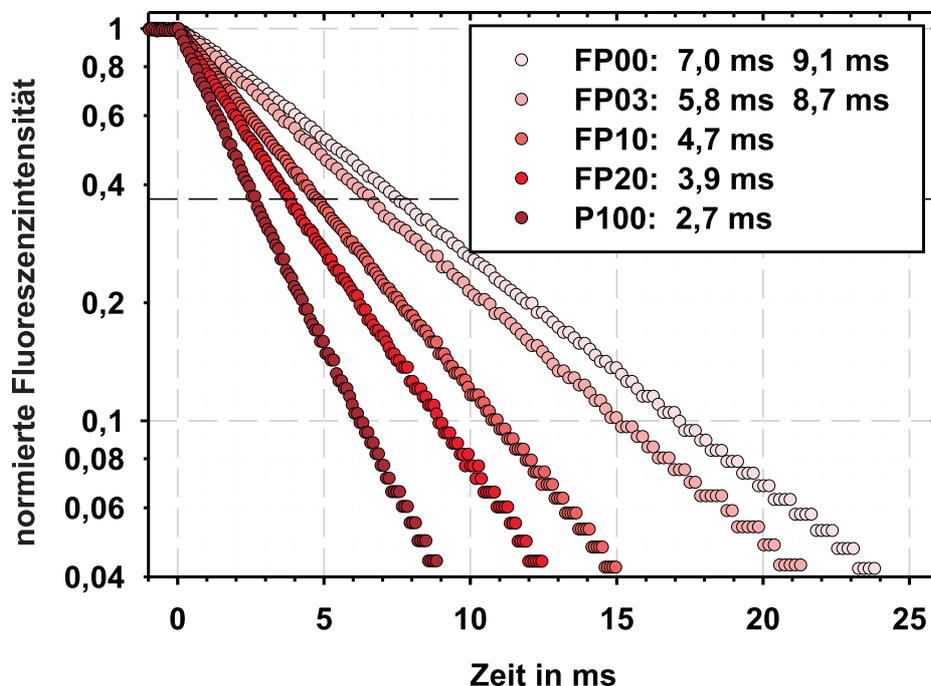


Abbildung 3.2: Fluoreszenzabklingkurven von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Europium III-dotiertem FP 00-, FP 03-, FP 10-, FP 20- und P 100-Glas: Mit zunehmendem Phosphatgehalt klingt die Fluoreszenz schneller ab. In der Legende sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Seite 13). Die Anregung erfolgte mit einer hoch intensiven UV-LED bei 395 nm (siehe Abschnitt 2.3).

Nach Anregung durch die UV-LED steigt die Fluoreszenz der Glasproben schnell auf ihren Maximalwert (nicht gezeigt) und bleibt bei diesem konstant (konstante Fluoreszenzintensität am Anfang der Messung für $t < 0$). Grund hierfür ist die Ansteuerung der UV-LED mit einem mehrere Millisekunden langen Rechteckpuls. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist dieser Anregungspuls beendet, die UV-LED also abgeschaltet und die Fluoreszenzintensität der Glasproben klingt mit charakteristischem Verlauf ab. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Messungen normiert. Einziger Anhaltspunkt für die absolute Fluoreszenz der jeweiligen Glasprobe ist die Streuung der Messwerte, also das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung, das bei schwächer fluoreszierenden Proben natürlich schlechter ist.

Wie man deutlich sieht, klingt die Fluoreszenz in reinem Fluoridglas FP00 am langsamsten ab ($\tau_e \approx 7$ ms). Den steilsten Verlauf zeigt die Messkurve für reines Phosphatglas P100, die Fluoreszenz ist hier also am kürzesten ($\tau_e \approx 2,7$ ms). Multiexponentielle Fits (siehe Abschnitt 2.4) lieferten für die meisten dargestellten Messkurven monoexponen-

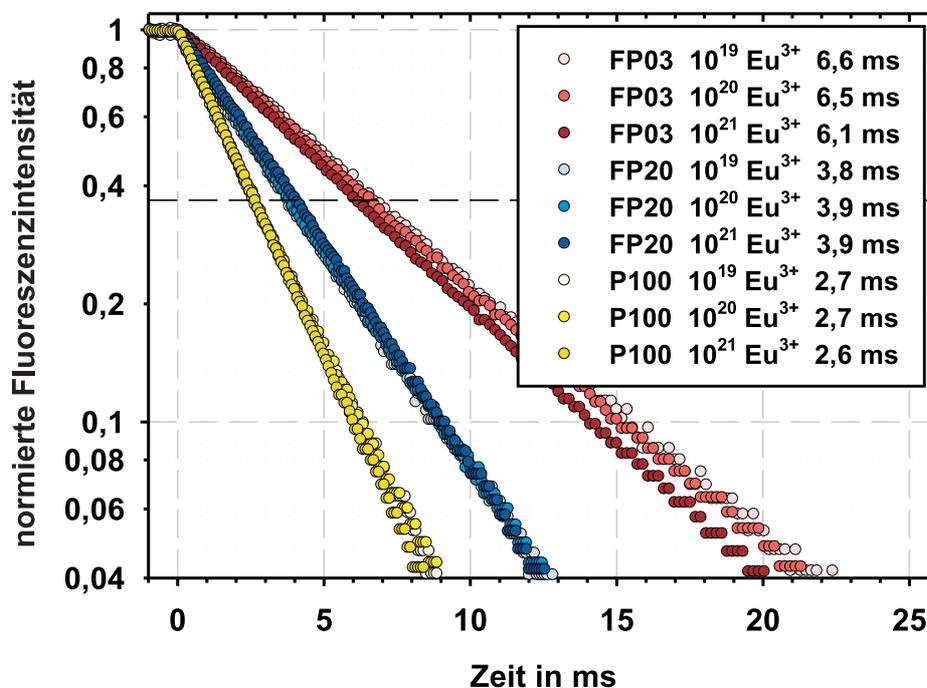


Abbildung 3.3: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Eu^{3+} -dotiertem FP03, FP20 und P100-Glas: Die Dotierungskonzentration hat kaum Einfluss auf die Fluoreszenzverläufe. In der Legende sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

tielle Verläufe, also nur eine einzige Fluoreszenzlebensdauer. Diese ist in der Legende der Abbildung angegeben. Das monoexponentielle Verhalten wird auch durch den nahezu perfekt linearen Verlauf der Abklingkurven in semilogarithmischer Darstellung deutlich. Für die Messungen an FP00 und zum Teil auch FP03 wurde zusätzlich eine zweite, etwas längere Fluoreszenzkomponente ermittelt. Diese ist jedoch in beiden Gläsern sehr schwach. Die resultierenden Abweichungen der Messkurven vom linearen Verlauf sind deshalb kaum merklich.

Abbildung 3.3 zeigt die Messungen für FP03, FP20 und P100-Glas bei jeweils drei verschiedenen Dotierungskonzentrationen 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} . Wie man sieht, hat die Dotierungskonzentration nur einen geringen Einfluss auf den Fluoreszenzverlauf. Während die Messkurven für FP20 und P100 bei allen drei Dotierungskonzentrationen nahezu übereinander liegen, zeigen sich bei FP03 nur leichte Abweichungen. Die dargestellten Kurven sind alle monoexponentiell.

3.1.3 Dynamische Fluoreszenz Europium III-dotierter NBS-Gläser

Abbildung 3.4 zeigt die dynamischen Fluoreszenzmessungen für Eu^{3+} -dotiertes **Duranglas** bei Dotierungskonzentrationen von circa $2 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $1 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} . Wie man an der verhältnismäßig starken Streuung der Messwerte erkennen kann, ist die Fluoreszenzintensität von Europium III in Duran recht schwach. Zusätzlich begünstigen Duranschmelzen aufgrund ihrer hohen Schmelztemperatur und schwacher Basizität die Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} . So wurden schon unter Normalbedingungen bis zu 50% der Eu^{3+} -Ionen reduziert [58].

$1 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} Europium-dotiertes Duranglas entmischt in eine boratreiche und eine SiO_2 -reiche Phase. Dabei scheidet sich die boratreiche Phase in Form von Tröpfchen aus. Abbildung 3.5 zeigt eine im Abdruckverfahren hergestellte TEM-Aufnahme einer solchen Probe. Man erkennt sehr deutlich die kreisrunden, circa 90 nm großen, boratreichen Ausscheidungen. Zusätzlich gibt es auch kleinere, circa 30 nm große boratreiche Tröpfchen (schwarze Pfeile). Die ungefähren Zusammensetzungen dieser Entmischungsbereiche und der verbleibenden Restglasphase konnten mittels TEM-Röntgenmikrobereichsanalysen ermittelt werden. Außerdem erbrachten diese Untersuchungen die Erkenntnis, dass sich die Eu^{3+} -Ionen in der boratreichen Phase ansammeln.

Makroskopisch wird die Entmischung durch eine starke weiße Trübung der Glasproben deutlich, was die Fluoreszenzausbeute stark vermindert und das Signal-Rausch-Verhältnis zusätzlich herabsetzt.

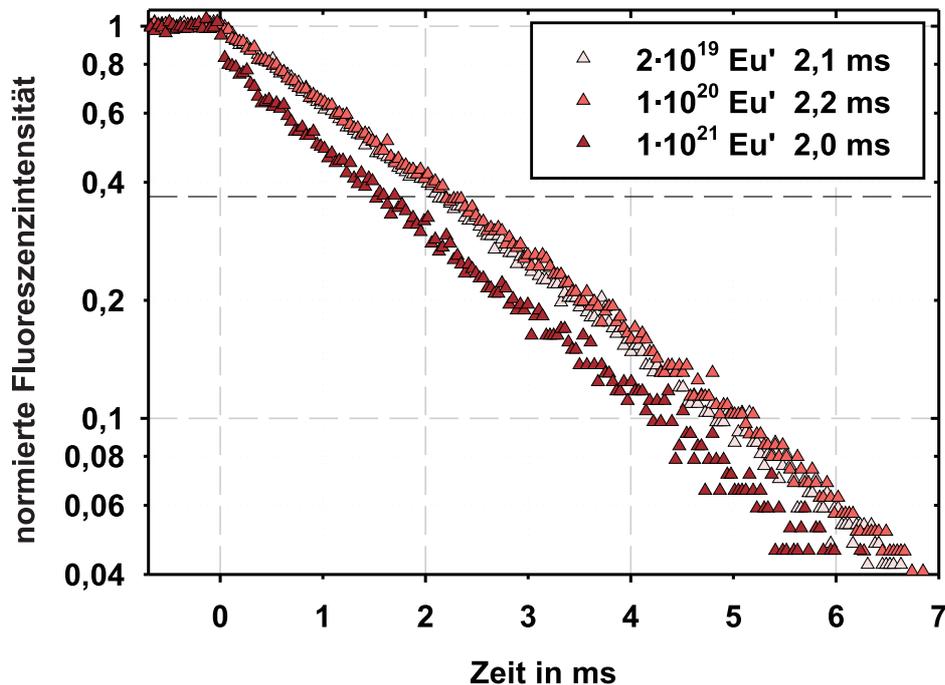


Abbildung 3.4: Fluoreszenzabklingkurven von $2 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ Eu^{3+} -dotiertem Duranglas: Die Messungen zeigen ausschließlich monoexponentielle Fluoreszenzverläufe, die Dotierkonzentration hat kaum Einfluss auf das zeitliche Fluoreszenzverhalten. In der Legende sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Trotz der relativ schlechten Qualität der Messungen (Abb. 3.4) lieferten sämtliche multiexponentiellen Fits nur jeweils eine Fluoreszenzkomponente. Mit circa 2 ms ist diese im Vergleich zu den Fluorid-Phosphat-Gläsern sehr kurz. Weiterhin wird deutlich, dass die Dotierkonzentration kaum Einfluss auf den zeitlichen Fluoreszenzverlauf hat. Die Messkurven für $2 \cdot 10^{19}$ und $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegen quasi übereinander, die Kurve für $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ nur etwas abgesetzt, hat aber den gleichen Anstieg wie die anderen beiden Kurven und damit dieselbe Fluoreszenzlebensdauer. Der leichte Offset zu den anderen Kurven liegt wahrscheinlich in der hohen Empfindlichkeit begründet, mit welcher diese Messungen durchgeführt werden mussten. So könnte zusätzlich die Fluoreszenz von Europium II aufgenommen worden sein, welche bei dieser Wellenlänge (612 nm) aber sehr schwach ist. Die Messkurve könnte also eine Addition der Fluoreszenzverläufe von Eu^{2+} und Eu^{3+} darstellen. Die sehr kurze, im Mikrosekundenbereich liegende Fluoreszenzlebensdauer von Eu^{2+} (siehe nächster Abschnitt) äußert sich somit als extrem schneller (quasi senkrechter) Fluoreszenzabfall zum Zeitpunkt $t = 0$. Der restliche Verlauf der Kurve zeigt nur die Eu^{3+} -Fluoreszenz. Denkbar wäre eventuell auch ein Effekt der Entmi-

schung in hoch-dotiertem Duranglas, ähnlich zu den Messungen mit Terbium-dotiertem Duran[®], da sich diese in den dynamischen Fluoreszenzmessungen überhaupt nicht widerspiegelt (siehe Abs. 3.2.3).

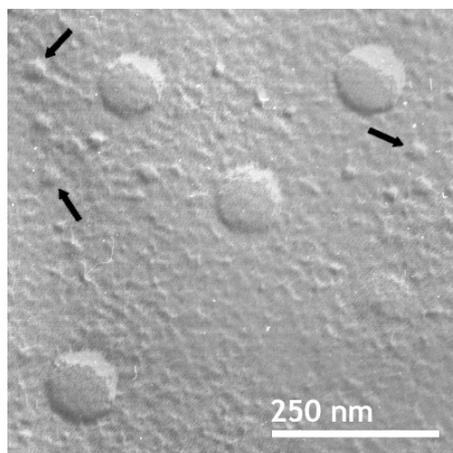


Abbildung 3.5: TEM-Replika-Aufnahme einer $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ Eu}^{3+}$ -dotierten Duranglasprobe: Duran entmischt bei dieser Dotierungskonzentration in eine boratreiche Phase (große und kleine Tröpfchen) und eine SiO_2 -reiche Restglasphase. Drei der kleineren Tröpfchen wurden mit schwarzen Pfeilen markiert.

In Abbildung 3.6 sind die Messungen für Eu^{3+} -dotiertes **NBS1-Glas** dargestellt. Die Dotierungskonzentration wurde hier zwischen $5 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ variiert. Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Glasstypen liefern multiexponentielle Fits für diese Messungen jeweils genau zwei Fluoreszenzkomponenten. Eine sehr kurze mit einer Fluoreszenzlebensdauer von circa 2 ms (ähnlich zum Duran) und eine zweite, längere Komponente mit einer Lebensdauer von 3 bis 4 ms, ähnlich den Messungen an FP 20. Die Messkurven zeigen hier keinen linearen Verlauf mehr, sondern erscheinen etwas durchgebogen. Um dies zu verdeutlichen wurde zusätzlich eine monoexponentielle Kurve eingezeichnet (graue unterbrochene Gerade). Bei hoher Dotierung nähern sich die Lebensdauern der beiden Fluoreszenzkomponenten aber einander an, was wieder zu einem flacheren, also geraderen Verlauf der Messkurve führt. Dies ist gleichzeitig der einzige Einfluss der Variation der Dotierungskonzentration. Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer bleibt auch in diesem Glastyp nahezu unabhängig von der Eu^{3+} -Konzentration.

3.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Europium III

Die Untersuchungen an Europium III-dotierten Gläsern liefern folgende Ergebnisse: Die Fluoreszenzlebensdauer von Europium III hängt stark von der Kovalenz der umgebenden Glasmatrix ab. Dies zeigt sich deutlich bei der Variation des Phosphatgehaltes in

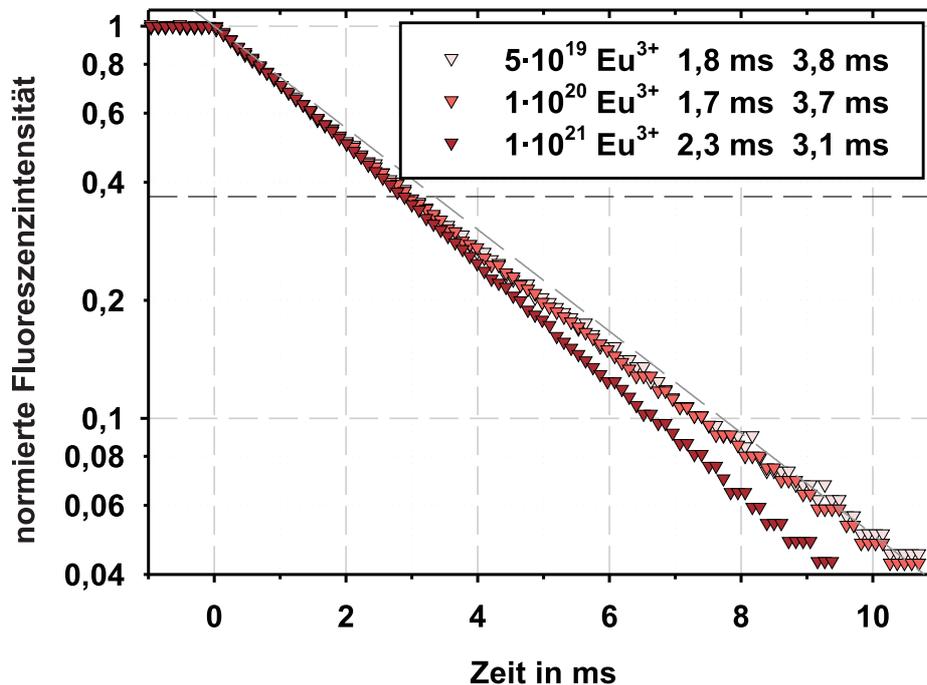


Abbildung 3.6: Fluoreszenzabklingkurven von $5 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ Eu^{3+} -dotiertem NBS1-Glas: Die Messkurven zeigen einen biexponentiellen Verlauf. Die Dotierungskonzentration hat dennoch nur einen geringen Einfluss. In der Legende sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

FP-Gläsern: Mit zunehmendem Phosphatgehalt (zunehmender Kovalenz) verkürzt sich die Fluoreszenzlebensdauer. In Silicatgläsern kann man einen ähnlichen Einfluss der optischen Basizität feststellen. In optisch saurem Duranglas ist die Fluoreszenzlebensdauer sehr kurz, in alkalischerem NBS1-Glas ist die effektive Fluoreszenz wesentlich länger. Die Europium III-Fluoreszenz scheint nicht bzw. kaum von Energietransfermechanismen beeinflusst zu sein. Die (effektive) Fluoreszenzlebensdauer ist in allen untersuchten Gläsern nahezu unabhängig von der Dotierungskonzentration. Zudem zeigen die Fluoreszenzkurven auch bei hohen Dotierungskonzentrationen in der Regel monoexponentielle Verläufe. Nur die Messungen in rein fluoridischem FP 00-Glas und NBS1-Glas zeigen hier Abweichungen. In FP 00 sind diese fast vernachlässigbar, in NBS1 sind sie deutlich. In NBS1-Glas zeigen sich für alle Dotierungskonzentrationen deutlich 2 Fluoreszenzkomponenten. Ein Energietransfer nach Försters Modell kann aber als Ursache dieses Verhaltens ausgeschlossen werden, da die effektive Fluoreszenzlebensdauer kaum durch die Dotierungskonzentration beeinflusst wird. Zudem zeigt Eu^{3+} in keinem der anderen untersuchten Gläser Anzeichen für Energietransfer. Interessant ist der Fakt, dass eine der beiden Fluoreszenzkomponenten recht gut mit dem Fluoreszenzverhalten in Duran[®] korreliert, die Lebensdauer der zweiten Komponente liegt im Bereich von FP 20-Glas.

3.1.5 Statische Fluoreszenz Europium II-dotierter Gläser

Europium-dotierte Proben, die auch zweiwertiges Europium enthielten, wurden nur anhand von FP 10, P 100 und Duran[®] untersucht. Diese Gläser wurden mit der jeweils angegebenen Konzentration an Europium III dotiert und dann unter reduzierenden Bedingungen erschmolzen (siehe Abs. 2.1). Eine vollständige Reduktion des Eu^{3+} gelang dabei allerdings nicht, so dass immer ein Restanteil an dreiwertigen Europiumionen im Glas verblieb. Für FP 10-Glas konnte ein Eu^{2+} -Anteil von maximal 20% und für P 100 ein Eu^{2+} -Anteil von maximal 17% erreicht werden [58]. Die Schmelzen mit Duran[®] waren dabei effektiver. Mit Zuckerzusatz wurden Eu^{2+} -Gehalte von circa 90% realisiert, ohne Zuckerzusatz betrug der Eu^{2+} -Anteil circa 50%. Die vergleichsweise starke natürliche Reduktionswirkung von Duranschmelzen ist vor allem auf den sauren Charakter dieses Glases und die hohe Schmelztemperatur zurückzuführen.

Abbildung 3.7 zeigt die Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von Europium II in FP 10 und Duranglas. Die Dotierungskonzentration an Europiumionen liegt hier für FP 10 bei 10^{20} cm^{-3} , für Duran[®] bei 10^{19} cm^{-3} , so dass die Konzentration an zwei-

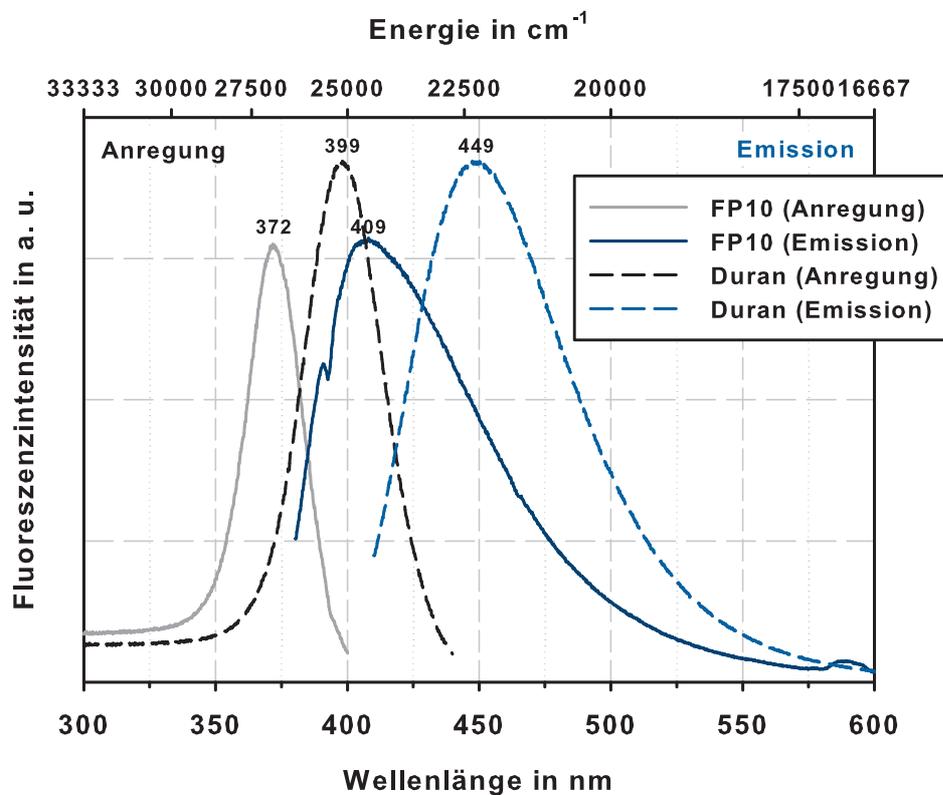


Abbildung 3.7: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von Eu^{2+} in FP 10 und Duranglas: Deutlich wird die große spektrale Breite dieser d-f-Übergänge und die Abhängigkeit deren Lage von der Glasmatrix.

wertigem Europium für beide Proben ungefähr in der selben Größenordnung liegt. Sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektrum bestehen nur jeweils aus einer recht breiten Bande. Im Gegensatz zum Eu^{3+} liegt dieser ein d-f-Übergang zugrunde, welcher stark durch die Umgebung der dotierten Ionen beeinflusst wird (siehe Abs. 1.4.2). Deutlich wird auch die Abhängigkeit der energetischen Lage dieser nicht abgeschirmten d-f-Übergänge von der jeweiligen Glasstruktur. So beträgt die Verschiebung der Fluoreszenzmaxima schon zwischen diesen beiden Gläsern circa 40 nm. Für P 100 liegt das Fluoreszenzmaximum bei einer Europium-Konzentration von 10^{20} cm^{-3} ungefähr bei 440 nm (nicht gezeigt). Eine erhöhte Gesamteuropiumkonzentration bewirkt zusätzlich eine leichte langwellige Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (nicht gezeigt). Dieser Effekt hängt mit der Erhöhung der optischen Basizität der Gläser bei vermehrter Zugabe an Seltenerdoxid bzw. -fluorid zusammen (siehe Abs. 1.3) und ist vielfach beschrieben.

Im Emissionsspektrum von FP 10 sind zwei weitere Merkmale auffällig: zum einen eine kleine Einwölbung bei circa 390 nm und zum anderen eine kleine zusätzliche Bande bei circa 580 nm. Beide Effekte werden durch den großen Anteil an Eu^{3+} , der sich noch im Glas befindet, hervorgerufen. So absorbiert Eu^{3+} einen Teil des Fluoreszenzlichtes von Eu^{2+} bei 390 nm und fluoresziert daraufhin selbst (Fluoreszenzbande bei 580 nm; vgl. Abb. 3.1 auf Seite 33). Hier wird also ein Energietransfer von zweiwertigem Europium zu dreiwertigem Europium deutlich.

Analog zur Fluoreszenzemission verhalten sich die Anregungsbanden. Ihre spektrale Lage variiert ebenfalls mit der Glaszusammensetzung. Wie der Verlauf der Banden zeigt, ist eine Anregung der Proben mittels Stickstofflaser bei 337 nm prinzipiell möglich, wenn auch nur mit geringer Effektivität. Trotzdem wurde diese Methode für die dynamischen Messungen gewählt, da der Laser besser fokussierbar ist und eine wesentlich höhere Intensität besitzt als das alternativ zur Verfügung stehende LED-Array.

3.1.6 Dynamische Fluoreszenz Europium II-dotierter Gläser

Europium II haltige Proben wurden nur von FP 10-, P 100- und Duranglas hergestellt. Die Messung der dynamischen Fluoreszenz dieser Gläser erfolgte mittels Laserpulsanregung bei 337 nm und die Aufzeichnung des Fluoreszenzverlaufs im Maximum der statischen Fluoreszenzemission der jeweiligen Probe. Die Lage des Maximums variiert dabei mit Glaszusammensetzung und Dotierungskonzentration, für FP 10 liegt es im Bereich von 410 bis 425, für P 100 zwischen 425 und 445 und für Duran zwischen 435 und 450 nm. Abbildung 3.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Eu^{2+} -Fluoreszenz in FP 10- und P 100-Glas bei einer Gesamteuropiumkonzentration von 10^{19} cm^{-3} . Wie man sieht, liegt die

Fluoreszenzlebensdauer von Europium II im Mikrosekundenbereich und ist damit um den Faktor 1000 kürzer als die Fluoreszenz der anderen untersuchten dreiwertigen Selten-erdionen. Dies macht eine wesentlich höhere zeitliche Auflösung am Photomultiplier notwendig, was wiederum eine starke Einbuße in der Empfindlichkeit mit sich bringt (siehe Abs. 2.3). Aus diesem Grund haben die Eu^{2+} -Messungen –trotz recht starker Fluoreszenz– ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Multiexponentielle Fits ermitteln für FP 10 trotzdem nur eine Fluoreszenzkomponente, also einen ungestörten Fluoreszenzverlauf. Die P 100-Messung weicht vom geraden Verlauf ab und erscheint etwas durchgebogen. Multiexponentielle Fits liefern hier exakt zwei Fluoreszenzkomponenten. Die jeweilig zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern sind in der Legende des Diagramms angegeben.

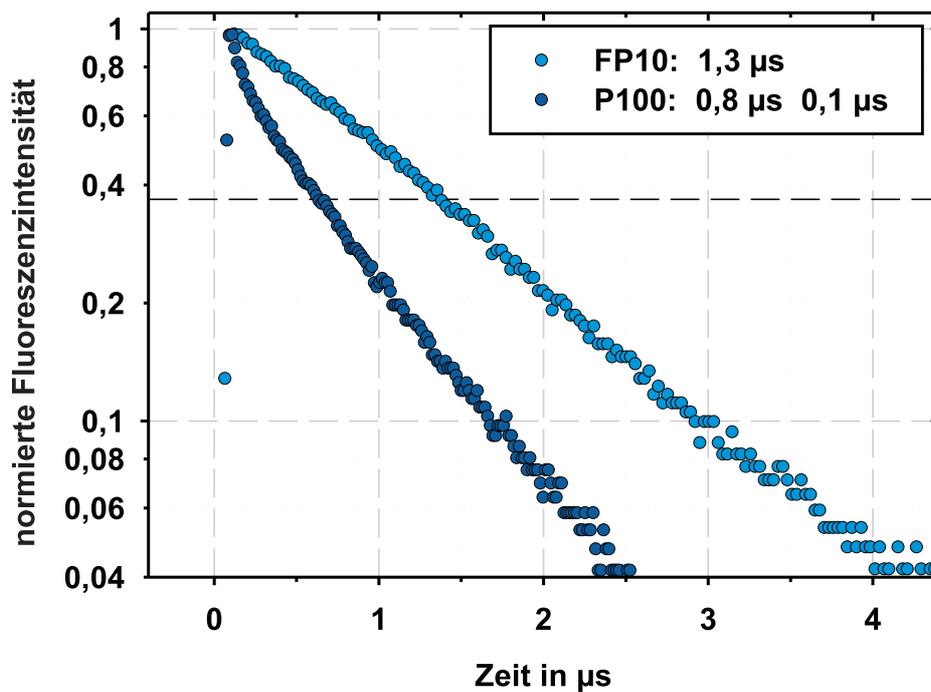


Abbildung 3.8: Fluoreszenzabklingkurven von Eu^{2+} in FP 10 und P 100 bei einer Gesamteuropiumkonzentration von 10^{19} cm^{-3} : In reinem Phosphatglas klingt die Fluoreszenz schneller ab. In der Legende sind die ermittelten effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Abbildung 3.9 zeigt den Einfluss der Dotierungskonzentration an Europium II und III auf den Fluoreszenzverlauf von Eu^{2+} in FP 10-Glas. Reduziert wurden die Schmelzen unter Verwendung der Glaskohlenstofftiegel-Methode (siehe Abs. 2.1). Die Reduktion mit $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ erbrachte jedoch nahezu gleiche Ergebnisse (nicht gezeigt). Die Fluoreszenz fällt mit zunehmender Europiumkonzentration schneller ab. Bis zu einer Dotierung

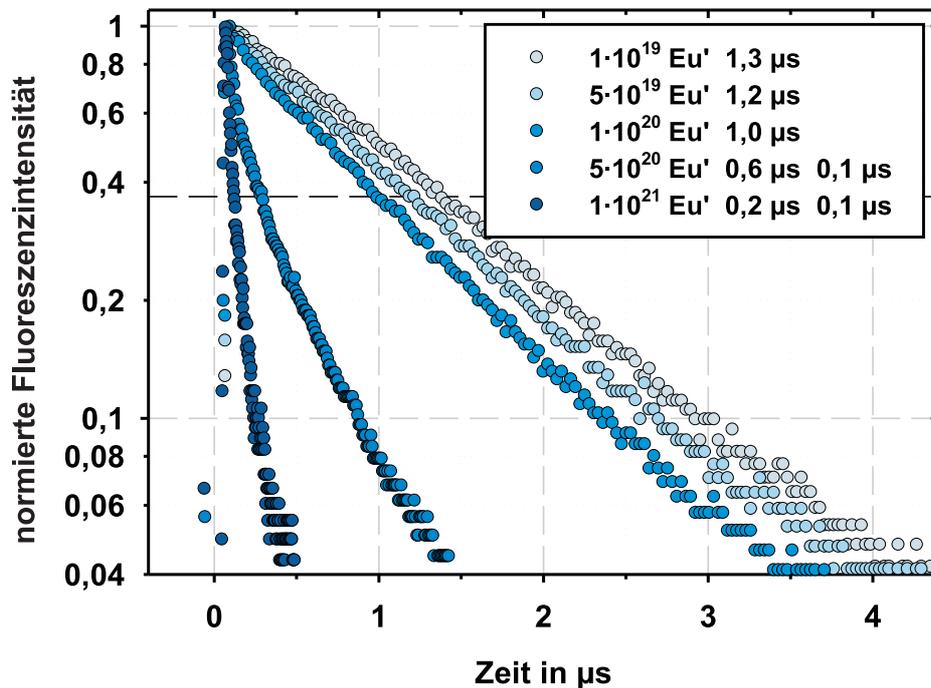


Abbildung 3.9: Eu^{2+} -Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , $5 \cdot 10^{19}$, 10^{20} , $5 \cdot 10^{20}$ und 10^{21} cm^{-3} Eu-dotiertem FP 10-Glas: Mit zunehmender Dotierungskonzentration verkürzt sich die Fluoreszenz deutlich. Außerdem ist eine Durchbiegung der Messkurven bei höheren Dotierungen sichtbar.

von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ zeigen sich lineare, also monoexponentielle Fluoreszenzverläufe mit einer Fluoreszenzlebensdauer von reichlich $1 \mu\text{s}$. Bei höheren Dotierungskonzentrationen verkürzen sich die Fluoreszenzdauern nicht nur, sondern es werden auch zusätzliche Fluoreszenzkomponenten ermittelt. Dies ist gut an der Durchbiegung der Messkurven erkennbar. Fits mit Försters Modell können diese Verläufe recht gut beschreiben:

Abbildung 3.10 zeigt dieselben Messkurven wie Diagramm 3.9, der Übersichtlichkeit halber aber ohne die Messung bei $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Zusätzlich sind die erhaltenen Fit-Kurven eingezeichnet. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, wurde hierzu die Messung mit der niedrigsten Dotierungskonzentration (in diesem Fall $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) mit Försters Formel (Gleichung 1.2) gefittet. Der dabei ermittelte Wert für die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer τ_e wurde in den Fits der Messungen bei höheren Dotierungen als konstanter Parameter verwendet. Diese Auswertungsmethode liefert für Eu^{2+} -dotiertes FP 10-Glas recht gute Ergebnisse (Abb. 3.10). Die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer wurde zu $1,25 \mu\text{s}$ ermittelt. Der zugehörige Wechselwirkungsparameter γ ist quasi gleich Null und beträgt $4,6 \cdot 10^{-10} \mu\text{s}^{-1/2}$. Mit zunehmender Dotierung steigt er aber an und erreicht beispielsweise bei $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ einen Wert von circa $0,3 \mu\text{s}^{-1/2}$ (flachste rote Fit-Kurve). Bei einer Dotierungskonzentration von $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ liegt γ bei circa $8,7 \mu\text{s}^{-1/2}$ (steilste rote Fit-Kurve).

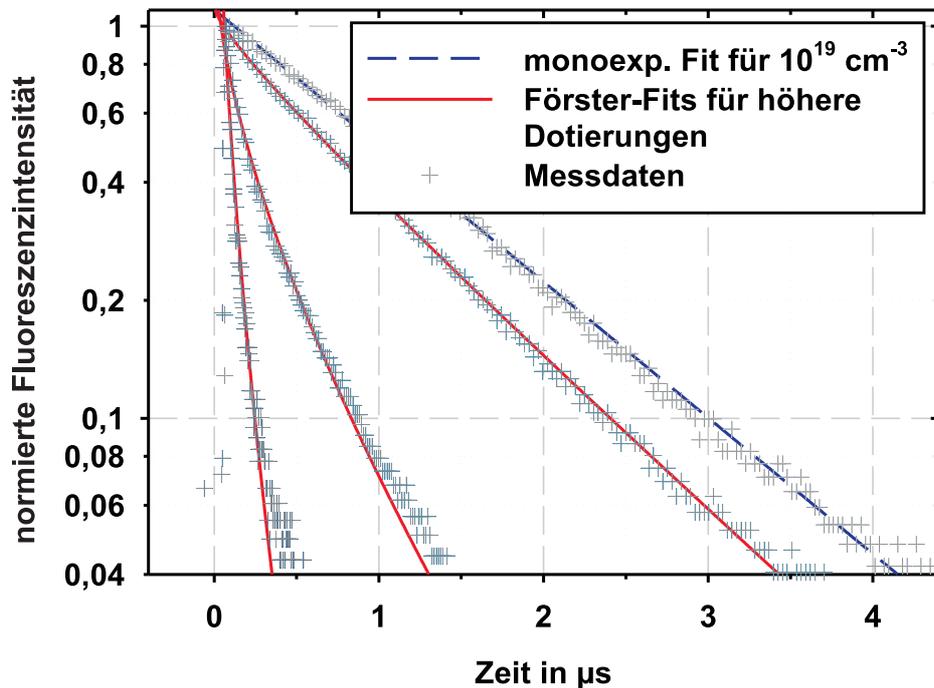


Abbildung 3.10: Fits der Eu^{2+} -Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} , $5 \cdot 10^{20}$ und 10^{21} cm^{-3} Eu-dotiertem FP 10-Glas: Die Messung bei 10^{19} cm^{-3} wurde monoexponentiell (blaue, unterbrochene Gerade) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Der freie Förster-Fit sollte dabei den intrinsischen Fluoreszenzverlauf liefern. Dieser entspricht hier aber nahezu exakt dem monoexponentiellen Fit (blaue, unterbrochene Gerade). Die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen können gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

Eine Zusammenfassung aller ermittelten Fit-Parameter zeigt Tabelle 3.1 auf Seite 50.

Ein vollkommen anderes Bild liefern die Messungen an reinem Phosphatglas P 100. Diagramm 3.11 zeigt die aufgenommenen Messkurven für Zucker-reduzierte Proben bei Gesamt-Europium-Dotierungen von 10^{18} , 10^{19} und 10^{20} cm^{-3} . Die Messungen der mit der Glaskohlenstofftiegel-Methode reduzierten Proben liefern aber deckungsgleiche Kurven (10^{20} cm^{-3} in Abb. 3.8, andere Dotierungen nicht gezeigt).

Wie schon in Abbildung 3.8 sichtbar war, sind die Fluoreszenzverläufe in P 100 auch bei niedrigen Dotierungskonzentrationen nicht monoexponentiell. Multiexponentielle Fits ermitteln für die Messungen bei 10^{18} und 10^{19} cm^{-3} jeweils zwei Fluoreszenzkomponenten, eine recht kurze mit einer Lebensdauer von circa $0,15 \mu\text{s}$ und eine längere von reichlich $0,87 \mu\text{s}$. Die Fluoreszenzabklingkurve bei 10^{19} cm^{-3} verläuft nahezu exakt deckungsgleich zur Messung bei 10^{18} cm^{-3} , die jeweils zwei ermittelten Fluoreszenzlebensdauern unterscheiden sich kaum. Für 10^{20} cm^{-3} zeigt sich eine Verkürzung des gesamten Fluoreszenzverlaufes. Die Lebensdauern beider Komponenten nehmen etwas ab.

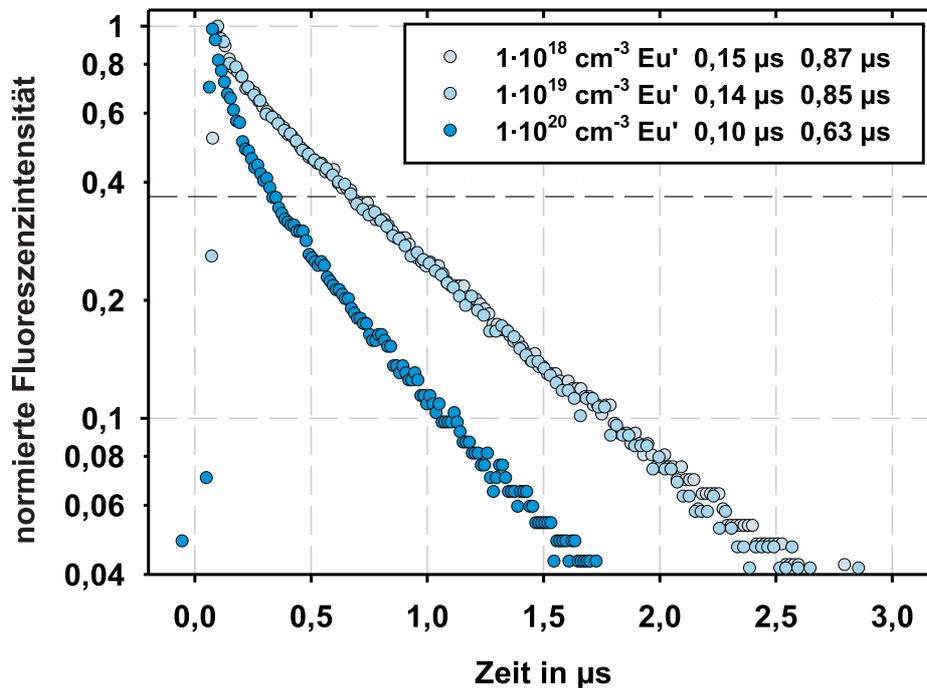


Abbildung 3.11: Fluoreszenzabklingkurven von Eu^{2+} in P 100-Glas bei Dotierkonzentrationen von 10^{18} , 10^{19} und 10^{20} cm^{-3} : Alle Kurven erscheinen etwas durchgebogen, sind also nicht monoexponentiell. Multiexponentielle Fits ermitteln jeweils zwei Fluoreszenzkomponenten. Deren Lebensdauerwerte sind in der Legende angegeben. Für eine Dotierkonzentration von 10^{20} cm^{-3} zeigt sich zusätzlich ein lebensdauerverkürzender Effekt.

Eine Auswertung dieser Messungen ist schwierig, da die Ursache der zwei ermittelten Komponenten nicht bekannt ist. Zunächst wurde versucht, die Kurven nach oben beschriebenen Muster zu fitten. Um eine realistische Repräsentation des intrinsischen Fluoreszenzverlaufs zu erhalten, wurde der schnelle anfängliche Abfall der Messkurve bei 10^{18} cm^{-3} verworfen, die Messung also erst ab relativen Intensitäten von 0,5 betrachtet. Ein multiexponentieller Fit für die verbliebenen Messwerte liefert entsprechend einen fast monoexponentiellen Verlauf mit einer Lebensdauer von $0,85 \mu\text{s}$. Dieser Fit ist in [Abbildung 3.12](#) als blaue unterbrochene Linie dargestellt. Dabei wird der zweigeteilte Charakter der Messkurve besonders deutlich. Die so ermittelte intrinsische Lebensdauer von $0,85 \mu\text{s}$ wurde nun als fester Parameter für den Förster-Fit der Messung bei 10^{20} cm^{-3} verwendet. Erwartungsgemäß kann dieser aber den Verlauf der Messkurve nicht wiedergeben (rote Kurve). Die Störung durch die kürzere Fluoreszenzkomponente ist auch bei 100-fach höherer Europium-Konzentration zu groß. Hierbei muss allerdings angemerkt werden, dass die absoluten Eu^{2+} -Fluoreszenzintensitäten aller drei Proben in derselben

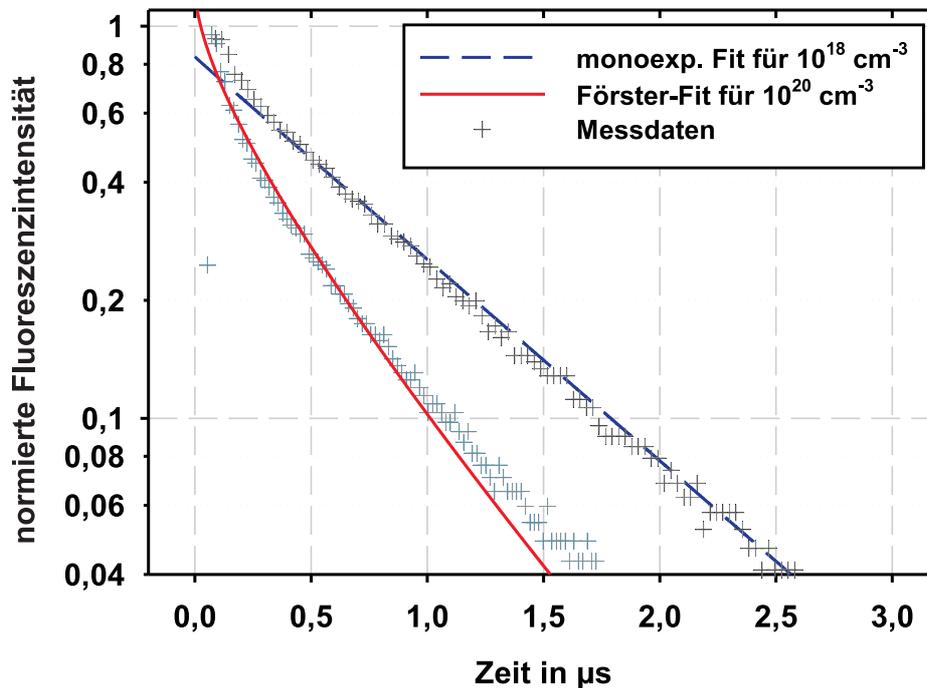


Abbildung 3.12: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von Eu^{2+} in P 100-Glas bei Dotierungskonzentrationen von 10^{18} und 10^{20} cm^{-3} : Schon bei geringer Dotierungskonzentration zeigt sich eine deutliche Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf. Die längere Fluoreszenzkomponente separat betrachtet, ist aber nahezu monoexponentiell (blaue unterbrochene Linie). Ein Fit des Fluoreszenzverlaufs bei 10^{20} cm^{-3} mit Försters Modell liefert nur unzureichende Ergebnisse (rote Linie).

Größenordnung liegen. Die Probe mit einer Dotierung von 10^{19} cm^{-3} zeigt dabei die stärkste, die 10^{20} cm^{-3} -dotierte Probe nur die schwächste Europium II-Fluoreszenz [58]. Ursache hierfür ist wahrscheinlich ein starker Energietransfer zu dreiwertigem Europium bei Dotierungskonzentrationen in dieser Größenordnung. Bei nicht-quencheden fluoreszenten Ionen sollte sich die Fluoreszenzintensität proportional zur Dotierungskonzentration verhalten und eventuelle Fremdeinflüsse könnten so mit höheren Dotierungen minimiert werden. Dies ist hier aber nicht der Fall: Die relativen Intensitäten der zwei gefundenen Lebensdauerkomponenten sind vergleichbar, die Intensität der kürzeren Komponente also (auch) ungefähr konstant.

Abbildung 3.13 zeigt die dynamischen Fluoreszenzmessungen in Duranglas. Bis zu einer Gesamteuropiumkonzentration von 10^{20} cm^{-3} zeigt sich ein nahezu monoexponentieller Fluoreszenzverlauf mit einer Fluoreszenzlebensdauer von reichlich einer Mikrosekunde. Messungen an gleich dotierten Duranglasproben mit Zuckerkonzentration als Reduktionsmittel liefern etwas höhere Werte für die Fluoreszenzlebensdauer zwischen 1,2

und knapp $1,3 \mu\text{s}$ (nicht gezeigt). Die leichte Abweichung der Kurve für 10^{20} cm^{-3} vom monoexponentiellen Verlauf ist in der Grafik kaum zu erkennen. Ein Förster-Fit (siehe Abb. 3.14) liefert hier eine intrinsische Lebensdauer von knapp $1,2 \mu\text{s}$, was perfekt zu den Messungen an reduzierend geschmolzenen Duranproben passt. Den Verlauf der Messkurve bei einer Europiumkonzentration von 10^{21} cm^{-3} kann Försters Formel allerdings nur schlecht beschreiben. Insbesondere den anfänglichen steilen Abfall kann die Fitkurve nicht wiedergeben. Erst ab einer relativen Intensität von circa 0,7 laufen Fitkurve und Messwerte nahezu übereinander. Ein multiexponentieller Fit liefert hier 3 Fluoreszenzkomponenten. Die stärkste davon hat eine Lebensdauer von knapp $1 \mu\text{s}$ und stellt den nahezu parallelen Verlauf der Messkurve zu den Messungen bei niedrigeren Dotierungskonzentrationen dar. Hier wird deutlich, dass rein Eu^{2+} -dotiertes Glas nicht zu Konzentrationsquenchen neigt (Eu^{2+} -Anteil in Duran bei ca. 90%). Die zweitstärkste Komponente repräsentiert den anfänglichen steilen Verlauf und hat eine Lebensdauer von circa $0,16 \mu\text{s}$. Bei genauerer Betrachtung stellt man denselben Effekt auch an den Kurven für die Messung bei $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ fest. Die ersten Messwerte zwischen Intensitäten von

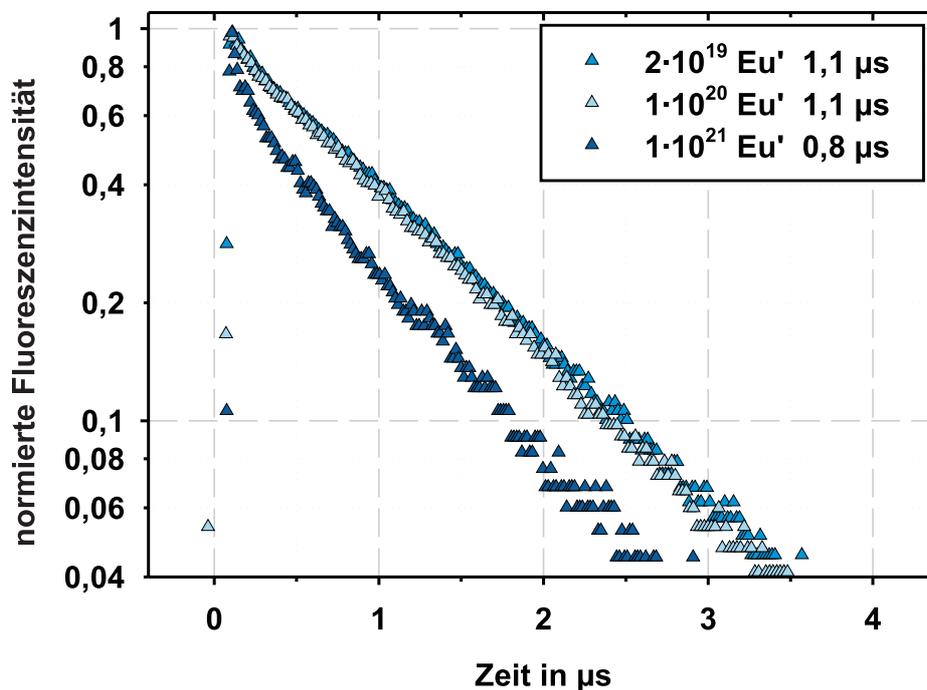


Abbildung 3.13: Fluoreszenzabklingkurven von Eu^{2+} in Duran[®] bei Dotierungskonzentrationen von $2 \cdot 10^{19}$, 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} : Die Dotierungskonzentration hat bis 10^{20} cm^{-3} kaum Einfluss auf den Fluoreszenzverlauf. Für 10^{21} cm^{-3} Europium-dotiertes Duranglas weicht der Fluoreszenzverlauf etwas ab, zeigt aber für längere Messzeiten einen nahezu parallelen Verlauf. Die Legende enthält die effektiven Fluoreszenzlebensdauern.

1 bis ca. 0,9 liegen überhalb der Fitkurve. Unklar ist allerdings die Herkunft dieser sehr kurzen Fluoreszenzkomponente.

Zusätzlich muss angemerkt werden, dass auch die reduzierend geschmolzenen Duranproben mit einer Europiumionenkonzentration von 10^{21} cm^{-3} starke Entmischung zeigten (siehe Abs. 3.1.3).

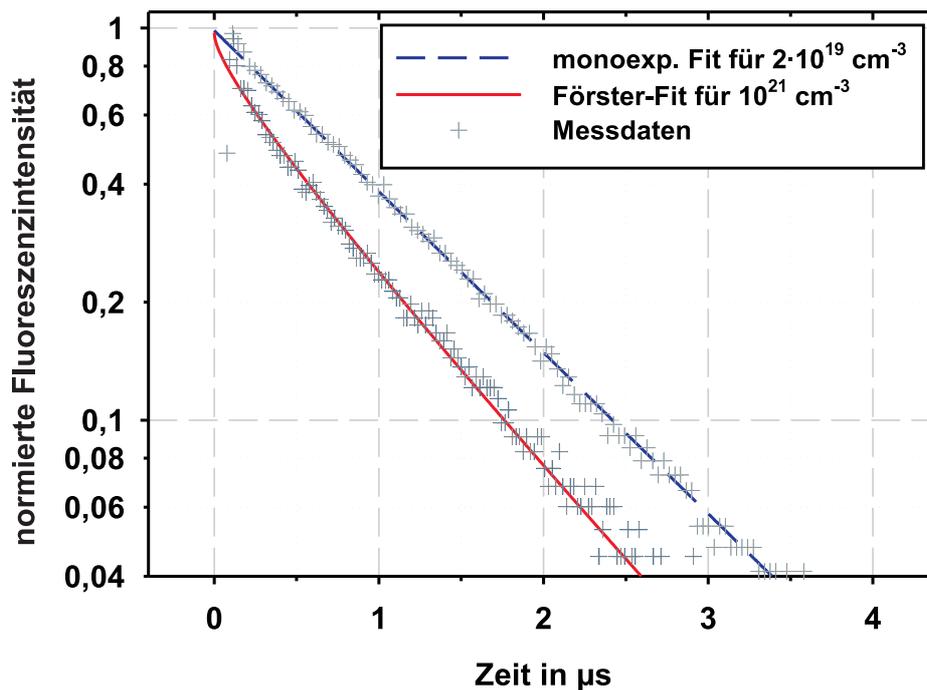


Abbildung 3.14: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von Eu^{2+} in Duran[®] bei Dotierungskonzentrationen von $2 \cdot 10^{19}$ und 10^{21} cm^{-3} : Bei geringer Dotierungskonzentration zeigt die Fluoreszenz einen nahezu monoexponentiellen Verlauf. Den Fluoreszenzverlauf bei 10^{21} cm^{-3} kann Försters Modell aber nur unzureichend wiedergeben. Es versagt bei der Darstellung des anfänglichen steilen Abfalls.

3.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für Europium II

Zweiwertiges Europium zeigt die typischen Fluoreszenzeigenschaften von d-f-Übergängen. Die resultierenden Emissions- und Absorptionsbanden sind sehr breit und ihre Lage stark von der umgebenden Glasstruktur abhängig. Die Fluoreszenzlebensdauer dieser Übergänge ist um den Faktor 1000 geringer als die Lebensdauer der f-f-Übergänge von Eu^{3+} und liegt im Mikrosekundenbereich.

Die Herstellung von hoch Europium II-dotierten Gläsern ist schwierig. Deshalb wurden für zweiwertiges Europium wesentlich weniger Untersuchungen durchgeführt als für Eu-

europium III. Obwohl der Charakter der Fluoreszenzprozesse dieser beiden Ionen grundlegend verschieden ist, zeigen die Ergebnisse teils gute Korrelationen. So scheint auch für Eu^{2+} eine Zunahme der Kovalenz eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer zu bewirken. Auch zweiwertiges Europium zeigt in reinem Phosphatglas P 100 eine wesentlich kürzere Fluoreszenz als in eher fluoridischem FP 10.

Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Ionen ist die geringe natürliche Quenchingtendenz. Für Eu^{2+} wird dies in Duranglas deutlich. Hier erreicht der Eu^{2+} -Anteil Werte von circa 90%. Verantwortlich für die geringe Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer ist –wie auch für Eu^{3+} – die große Energielücke im Energieniveauschema. Für Eu^{2+} überstreicht sie einen Bereich von über $20\,000\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 1.4 auf Seite 13).

In FP-Gläsern gelang die Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} wesentlich schlechter. Dies führte zu einer Kodotierung von Eu^{3+} und Eu^{2+} im Verhältnis von circa 5 zu 1. Dieses Dotierungsverhältnis und die Überlappung von Eu^{2+} -Emission und Eu^{3+} -Absorption bieten optimale Voraussetzungen für einen Energietransfer von Eu^{2+} zu Eu^{3+} . Die Messreihen mit Europium-dotiertem FP 10-Glas verdeutlichen dies. Fits mit Försters Modell können die erhaltenen Fluoreszenzverläufe gut wiedergeben. Die dabei ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Ein etwas anderes Bild liefern die Messungen an reinem Phosphatglas P 100. Sämtliche Fluoreszenzverläufe zeigen mindestens zwei Fluoreszenzkomponenten. Zusätzlich zeigt sich aber auch hier ein lebensdauerverkürzender Effekt bei höheren Dotierungskonzentrationen, welcher sicher auch auf den Energietransfer von Europium II zu Europium III zurückzuführen ist.

Dotierungs- konzentration	effektive Fluoreszenz- lebensdauer τ	intrinsische Fluoreszenz- lebensdauer τ_e	Wechsel- wirkungs- parameter γ	Darstellung
FP 10 (Reduktion mit Glaskohlenstoffiegel-Methode) (siehe Abb. 3.10 auf Seite 44)				
$1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1,25 \mu\text{s}^\diamond$	$1,25 \mu\text{s}^\clubsuit$	$4,6 \cdot 10^{-10} \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
		$1,25 \mu\text{s}$	$1,9 \cdot 10^{-11} \mu\text{s}^{-1/2}$	— —
$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1,16 \mu\text{s}$	$1,25 \mu\text{s}$	$0,12 \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
$1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1,03 \mu\text{s}$	$1,25 \mu\text{s}$	$0,32 \mu\text{s}^{-1/2}$	————
$5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$0,37 \mu\text{s}$	$1,25 \mu\text{s}$	$2,36 \mu\text{s}^{-1/2}$	————
$1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$0,08 \mu\text{s}$	$1,25 \mu\text{s}$	$8,70 \mu\text{s}^{-1/2}$	————
FP 10 (Reduktion mit $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$)				
$1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,31 \mu\text{s}^\diamond$	$1,31 \mu\text{s}^\clubsuit$	$9,8 \cdot 10^{-11} \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
		$1,31 \mu\text{s}$	$4,1 \cdot 10^{-12} \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
$1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1,25 \mu\text{s}$	$1,31 \mu\text{s}$	$0,08 \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
$1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1,04 \mu\text{s}$	$1,31 \mu\text{s}$	$0,38 \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
Duran (siehe Abb. 3.14 auf Seite 48)				
$2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1,06 \mu\text{s}^\diamond$	$1,06 \mu\text{s}^\clubsuit$	$4,0 \cdot 10^{-10} \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
		$1,06 \mu\text{s}$	$1,3 \cdot 10^{-11} \mu\text{s}^{-1/2}$	— —
$1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1,09 \text{ ms}$	$1,06 \mu\text{s}$	$4,1 \cdot 10^{-10} \mu\text{s}^{-1/2}$	n. a.
$1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$0,84 \text{ ms}$	$1,06 \mu\text{s}$	$0,46 \mu\text{s}^{-1/2} \clubsuit$	————

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Fit-Parameter für Eu^{2+} -dotierte Gläser: Die meisten Parameter wurden durch den Förster-Fit mit festem τ_e ermittelt. Hierzu wurde der effektive Wert der Fluoreszenzlebensdauer bei möglichst geringer Dotierungskonzentration verwendet (monoexponentieller Fit \diamond). Zum Vergleich wurden für die niedrigsten Dotierungskonzentrationen auch freie Förster-Fits durchgeführt. Dabei war τ_e variabel (\clubsuit). Beide Fits unterscheiden sich für Eu^{2+} praktisch nicht. Den Fluoreszenzverlauf für hochdotiertes Duranglas kann Försters Modell nicht richtig wiedergeben (\spadesuit).

3.2 Messungen an Terbium-dotierten Gläsern

3.2.1 Statische Fluoreszenz Terbium III-dotierter Gläser

Abbildung 3.15 stellt die Fluoreszenzemissions- und -anregungsspektren von Terbium III in verschiedenen Gläsern dar. Verwendet wurde dabei für alle Gläser eine Dotierkonzentration von 10^{20} cm^{-3} ; die Probendicke betrug konstant 2 mm. Wie alle dreiwertigen Seltenerdionen besteht auch die Tb^{3+} -Fluoreszenz aus recht schmalen Banden der f-f-Übergänge, überraschend ist im Vergleich zu vielen anderen Seltenen Erden aber die große Anzahl dieser.

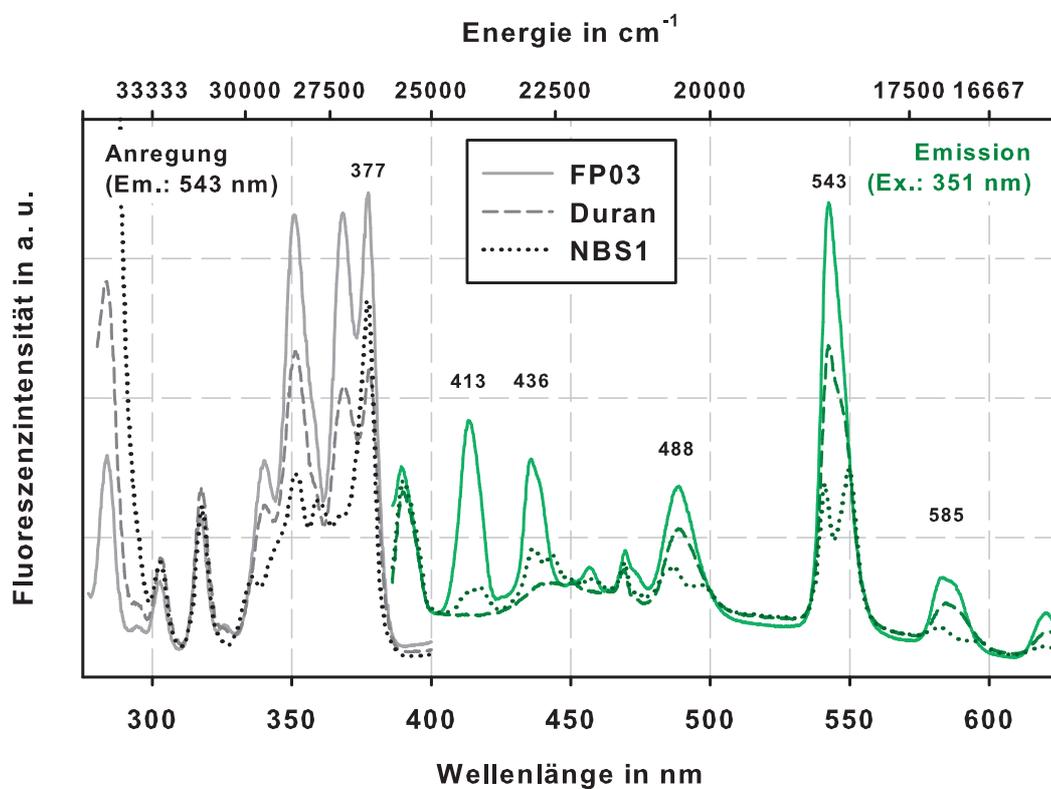


Abbildung 3.15: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Tb}^{3+}$ -dotiertem FP03-, Duran® und NBS1-Glas: Kennzeichnend für Tb^{3+} ist die große Anzahl an Fluoreszenzabsorptions- und -emissionsbanden.

Die Fluoreszenzemission von Tb^{3+} (grüne Kurven) besteht aus zwei Gruppen von Fluoreszenzübergängen (siehe Abs. 1.4.3), eine rührt von Übergängen aus dem Niveau $^5\text{D}_3$ her und beinhaltet unter anderem die Banden bei 378, 413, 436, 457 und 471 nm. Die andere Serie stammt von Übergängen aus dem Niveau $^5\text{D}_4$ und beinhaltet die Banden bei 488, 543, 585 und 619 nm. Der breite Peak bei 488 nm ist dabei eine Überlagerung von zwei Fluoreszenzbanden des $^5\text{D}_3$ -Niveaus und eines Übergangs aus dem $^5\text{D}_4$ -Niveau. Besonders gut ausgeprägt sind die Banden der kurzwelligeren Fluoreszenzserie in FP-Gläsern

bei niedrigen Dotierungskonzentrationen und hohen Fluoridgehalten. Bei hohen Dotierungen und in NBS-Gläsern wird allerdings die ${}^5\text{D}_3$ -Fluoreszenz zugunsten der Fluoreszenz aus dem ${}^5\text{D}_4$ -Niveau gelöscht. Die Gesamtfluoreszenzintensität ist in fluoridischen Gläsern am höchsten; dabei steigt sie mit zunehmendem Fluoridgehalt.

Deutlich zu erkennen ist die starke Aufspaltung der Bande bei 543 nm durch das Ligandenfeld im NBS1-Glas. Auch für die meisten anderen Fluoreszenzübergänge sind in NBS1 zwei Peaks erkennbar.

Die Anregungsspektren (schwarze/grau Kurven) bestehen aus einer Vielzahl von Banden, welche der Absorption des Niveaus ${}^5\text{D}_4$ bei 377 nm ($26\,525\text{ cm}^{-1}$) und der darüber liegenden Energieniveaus entsprechen (vgl. Abb. 1.3 auf Seite 12). Wie man außerdem erkennen kann, ist eine Anregung der Proben mit dem Stickstofflaser bei 337 nm mit ausreichend guter Effektivität möglich.

3.2.2 Dynamische Fluoreszenz Terbium III-dotierter FP-Gläser

Im Gegensatz zu dreiwertigem Europium kann Terbium III das Anregungslicht des N_2 -Lasers bei 337 nm absorbieren (siehe Abb. 3.15). Aus diesem Grund wurden die dynamischen Fluoreszenzmessungen mit dieser Methode durchgeführt. Vermessen wurde zunächst der Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ bei circa 545 nm. Aufgrund der inversen Elektronenkonfiguration sollten hier ähnliche Ergebnisse wie für Europium III zu erwarten sein (vgl. Abs. 1.4.3).

Abbildung 3.16 zeigt die Fluoreszenzabklingkurven für $10^{20}\text{ cm}^{-3}\text{ Tb}^{3+}$ -dotiertes FP 00-, FP 03-, FP 10-, FP 20- und P 100-Glas. Im Vergleich zu den Messkurven für Eu^{3+} fehlt ihnen das konstante Fluoreszenzniveau am Anfang der Messung. Die Ursache hierfür ist die veränderte Messmethode, da die Anregung der Tb^{3+} -Proben mittels Laserpuls erfolgte. Der kurze Anregungspuls zum Zeitpunkt $t = 0$ führt zuerst zu einem verzögertem Ansteigen der Fluoreszenz. Nach circa 1 bis 2 ms erreicht sie ihr Maximum und fällt dann wieder ab. Ursache dieser Verzögerung sind Relaxationsprozesse innerhalb der angeregten Ionen, da nicht direkt das Ausgangsniveau der Fluoreszenz angeregt wurde, sondern energetisch wesentlich höher liegende Energieniveaus (siehe Abs. 2.3).

Der spätere Abfall der Fluoreszenz zeigt allerdings dieselbe Charakteristik, wie sie schon für Eu^{3+} beobachtet werden konnte. Den flachsten Fluoreszenzverlauf, also die längste Fluoreszenz, zeigt Tb^{3+} im rein fluoridischen Glas FP 00. Mit zunehmendem Phosphatgehalt wird der Fluoreszenzabfall steiler. Die Fluoreszenzlebensdauer sinkt von circa 6,1 ms in FP 00 auf reichlich 2,8 ms in P 100. Wenn man die anfängliche Wölbung der Messkurven außer Acht lässt, ergeben sich auch hier meist monoexponentielle Fluores-

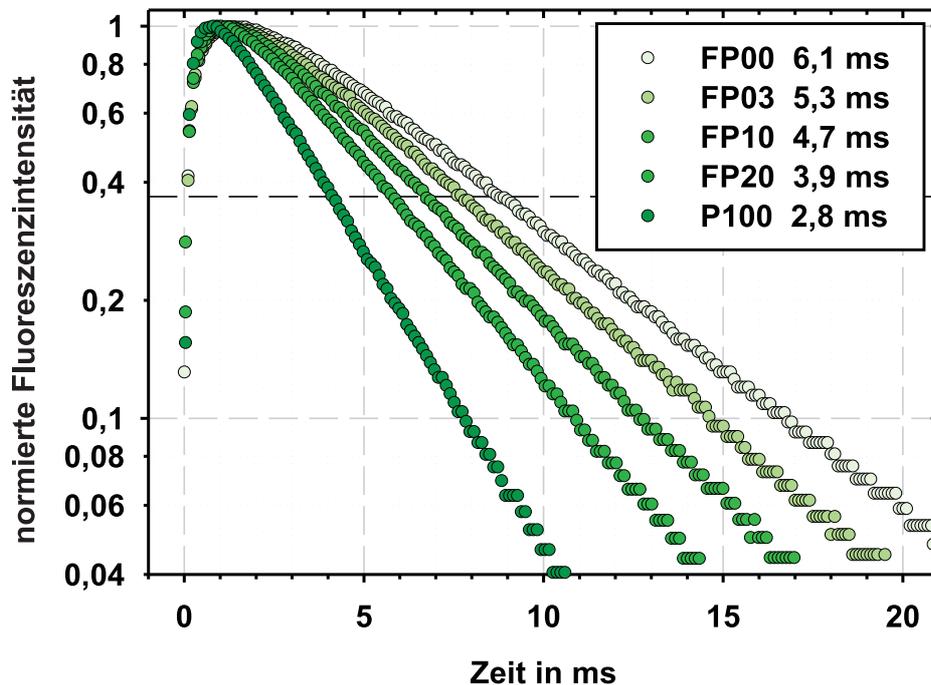


Abbildung 3.16: Fluoreszenzabklingkurven von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Terbium III-dotiertem FP00-, FP03-, FP10-, FP20- und P100-Glas bei ca. 545 nm: Mit zunehmendem Phosphatgehalt klingt die Fluoreszenz schneller ab. In der Legende sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

zenzverläufe. Einzige Ausnahme bildet rein fluoridisches FP00. Hier zeigen sich 2 Fluoreszenzkomponenten. Die Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten ist aber so gering, dass sie im Diagramm nicht sichtbar ist.

Ändert man die Dotierungskonzentration, ergibt sich folgendes Bild: [Abbildung 3.17](#) zeigt beispielsweise die Messungen für P100, die Tb^{3+} -Dotierungskonzentration wurde dabei zwischen $1 \cdot 10^{19}$ und $3 \cdot 10^{21}$ Ionen pro cm^3 variiert. Es fallen zwei Gruppen von Messkurven auf: eine Gruppe mit Dotierungen von bis zu $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und die zweite, zu kürzeren Zeiten verschobene Gruppe mit höheren Dotierungen. Trotz der Verschiebung der Kurven verlaufen die Fluoreszenzabfälle parallel. Verantwortlich für die Verschiebung der Kurven ist der anfängliche steilere Anstieg der Fluoreszenz und das spitzer ausgeprägte Maximum bei hohen Dotierungskonzentrationen. Hier wird deutlich, dass oben beschriebene Relaxationsprozesse bei höheren Dotierungskonzentrationen deutlich schneller ablaufen. Die Fluoreszenzcharakteristik des beobachteten Energieniveaus $^5\text{D}_3$ ändert sich aber bei Variation der Dotierungskonzentration kaum. Die Fluoreszenzlebensdauer in P100-Glas bleibt bei knapp 3 ms nahezu konstant. Dies wird durch den parallelen Verlauf der Fluoreszenzabfälle angezeigt.

Vergleichbare Messungen wurden auch für andere FP-Gläser durchgeführt (siehe Anhang A auf Seite 109). Hier zeigt sich dasselbe Bild: Die anfänglichen Relaxationsprozesse werden mit höherer Dotierungskonzentration beschleunigt, aber die Fluoreszenzlebensdauer selbst bleibt fast unbeeinflusst.

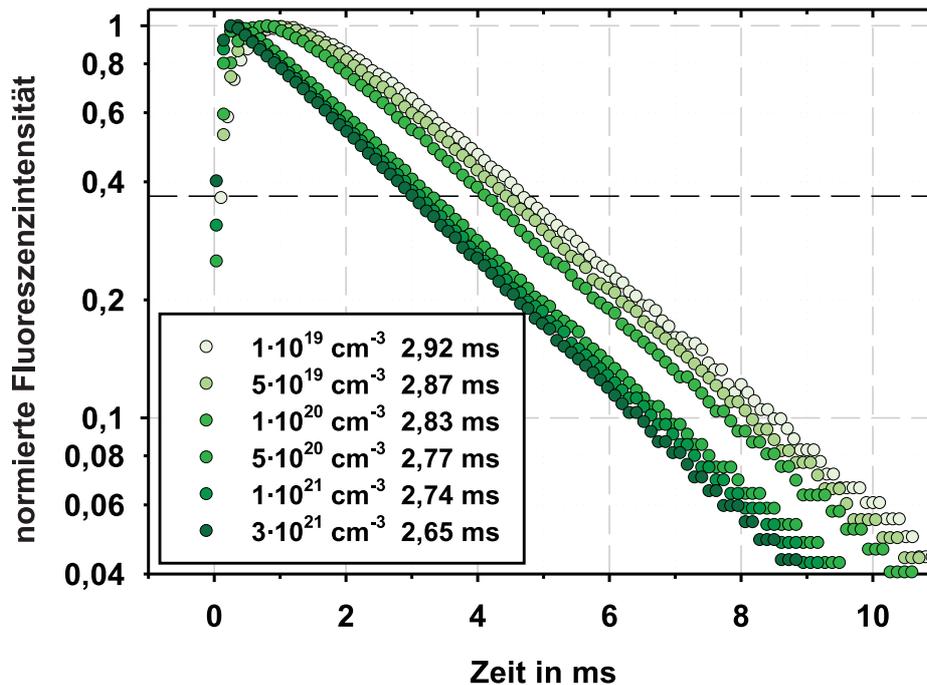


Abbildung 3.17: Fluoreszenzabklingkurven von $1 \cdot 10^{19}$, $5 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$, $5 \cdot 10^{20}$, $1 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} und $3 \cdot 10^{21}$ Tb^{3+} -dotiertem P 100-Glas bei ca. 545 nm: Zwar verschieben sich die Fluoreszenzkurven bei Dotierungserhöhung zu kürzeren Zeiten, die Fluoreszenzlebensdauern sind aber kaum betroffen (paralleler Verlauf der Kurven). In der Legende sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Die im UV bis Blauen liegende Fluoreszenz aus dem $^5\text{D}_3$ -Niveau wurde nicht so detailliert untersucht. Bei hohen Dotierungen und hohen Phosphatgehalten ist sie nur sehr gering. Abbildung 3.18 zeigt verschiedene Fluoreszenzabklingkurven von Tb^{3+} in FP-Gläsern bei einer Dotierungskonzentration 10^{20} cm^{-3} , gemessen bei einer Wellenlänge von 436 nm. Diese Wellenlänge entspricht dem Fluoreszenzübergang $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (vgl. Abb. 1.3). Im Vergleich zu den Messungen der grünen Terbium-Fluoreszenz fällt zunächst auf, dass diesen Kurven der verhältnismäßig langsame anfängliche Anstieg fehlt. Für alle 4 dargestellten Messungen gibt es kaum eine Verzögerung zwischen Laserpulsanregung bei $t = 0$ und Fluoreszenz, die Fluoreszenzintensität ist schon zum Zeitpunkt 0 maximal. Der darauf folgende Fluoreszenzabfall unterscheidet sich wesentlich von den Fluoreszenzverläufen bei 545 nm oder den Verläufen der Eu^{3+} -Messungen. Die Kurven zeigen

eine deutliche Durchbiegung, sind also nicht monoexponentiell. Trotzdem wird auch hier eine Verkürzung der effektiven Fluoreszenzlebensdauern mit zunehmendem Phosphatgehalt deutlich. Die entsprechenden Werte sind in der Legende der Abbildung angegeben. Für reines Phosphatglas P 100 liegt nur eine Messung mit geringerer Zeitauflösung vor, deshalb ist sie nicht in Abbildung 3.18 dargestellt. Ihre effektive Fluoreszenzlebensdauer liegt bei circa 0,7 ms und ist damit wesentlich kürzer als die der restlichen FP-Gläser.

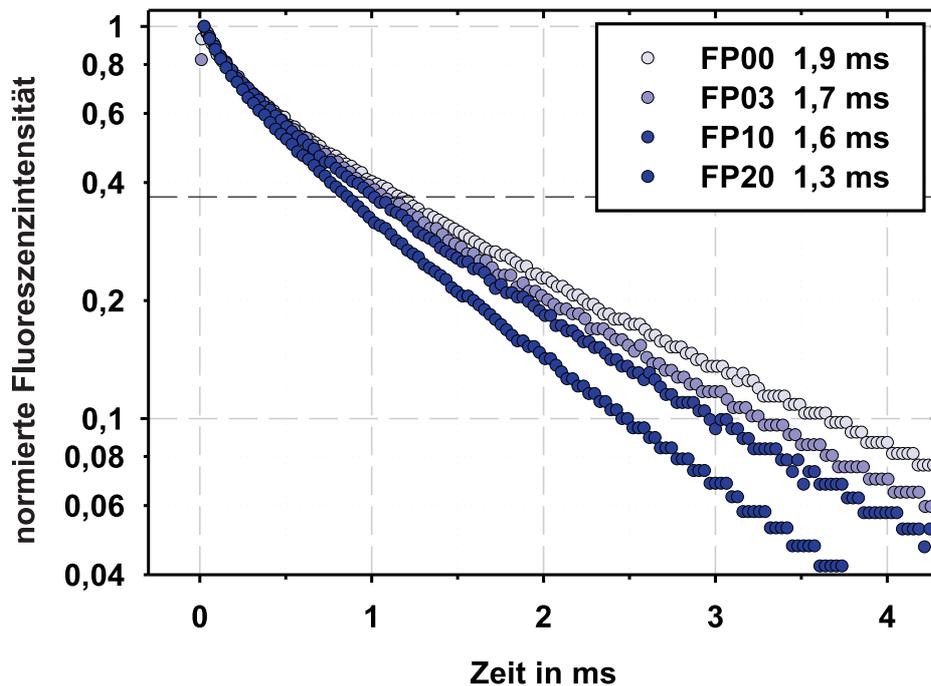


Abbildung 3.18: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{20} cm^{-3} Terbium III-dotiertem FP00-, FP03-, FP10- und FP20-Glas bei ca. 436 nm: Mit zunehmendem Phosphatgehalt klingt die Fluoreszenz schneller ab. In der Legende sind die ermittelten effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Abbildung 3.19 zeigt die Messkurven in reinem Fluoridglas FP00 für drei verschiedene Dotierungskonzentrationen 10^{19} cm^{-3} , 10^{20} cm^{-3} und 10^{21} cm^{-3} . Die Messung bei 10^{21} cm^{-3} wurde an FP10 durchgeführt, da kein reines Fluoridglas mit dieser Dotierung erschmolzen wurde. Es wird deutlich, dass die Messkurve bei niedriger Dotierung (10^{19} cm^{-3}) weit weniger durchgebogen ist; die ermittelte Lebensdauer liegt mit 2,8 ms weit überhalb des Wertes bei 10^{20} cm^{-3} . Wie der recht gerade Verlauf der Abklingkurve vermuten lässt, liefert ein multiexponentieller Fit ein nahezu monoexponentielles Ergebnis. Die leichte Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf könnte aber in der recht starken Streuung der Messwerte begründet liegen (siehe Abschnitt 2.4.2 zur Fehlerdiskussion der Fitprozedur). Bei einer hohen Dotierungskonzentration von 10^{21} cm^{-3}

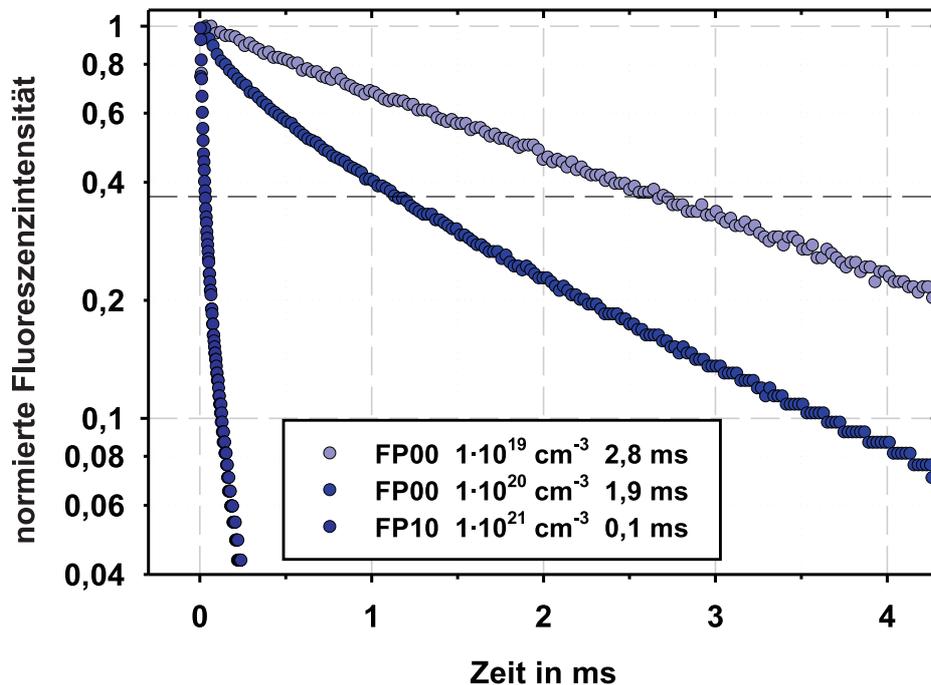


Abbildung 3.19: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} und 10^{20} Tb^{3+} -dotiertem FP 00-Glas bei ca. 436 nm: Die Messung bei 10^{21} cm^{-3} wurde in FP 10 durchgeführt. Die Dotierungskonzentration hat einen starken Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer. In der Legende sind die ermittelten effektiven Lebensdauerwerte angegeben.

verkürzt sich die Fluoreszenz erheblich, die Messkurve fällt steil ab. Auch wenn die dargestellte Kurve die Messung an FP 10 darstellt, dürfte der Fluoreszenzverlauf in FP 00 erfahrungsgemäß sehr ähnlich sein.

Diese drei Messkurven wurden mittels Fits mit Försters Fluoreszenzmodell (Gleichung 1.2) analysiert. Abbildung 3.20 zeigt die Ergebnisse. Zunächst ist der monoexponentielle Fit der Messung bei 10^{19} cm^{-3} dargestellt (blaue unterbrochene Linie). Dieser Fit zeigt, wie schon im Abschnitt zuvor beschrieben, eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Zusätzlich wurde an derselben Messung auch ein Fit mit Försters Modell durchgeführt. Dieser liefert eine intrinsische Fluoreszenzlebensdauer von knapp 3 ms und einen Wechselwirkungsparameter γ von circa $0,07 \text{ ms}^{-1/2}$. Ein monoexponentieller Verlauf mit diesem Wert für die Fluoreszenzlebensdauer sollte also nach Försters Modell den tatsächlichen intrinsischen Fluoreszenzverlauf darstellen (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die so ermittelte Kurve liegt nicht weit von der realen Messung entfernt. Die leichte Abweichung könnte wiederum durch die Streuung der Messwerte begründet sein, welche den freien Fitparametern eine größere Variationsbreite lässt. Für

die weitere Auswertung wurde deshalb der monoexponentiell ermittelte Lebensdauerwert von 2,8 ms als intrinsische Lebensdauer angenommen und als fester Parameter τ für die Fits der Messungen bei höheren Dotierungen mit Försters Modell verwendet. Diese Fits (rote Kurven) zeigen wiederum gute Übereinstimmungen mit den Messwerten. Für 10^{20} cm^{-3} wird ein Wechselwirkungsparameter von $0,56 \text{ ms}^{-1/2}$ ermittelt, für 10^{21} cm^{-3} ist γ sehr groß und liegt bei $6,8 \text{ ms}^{-1/2}$.

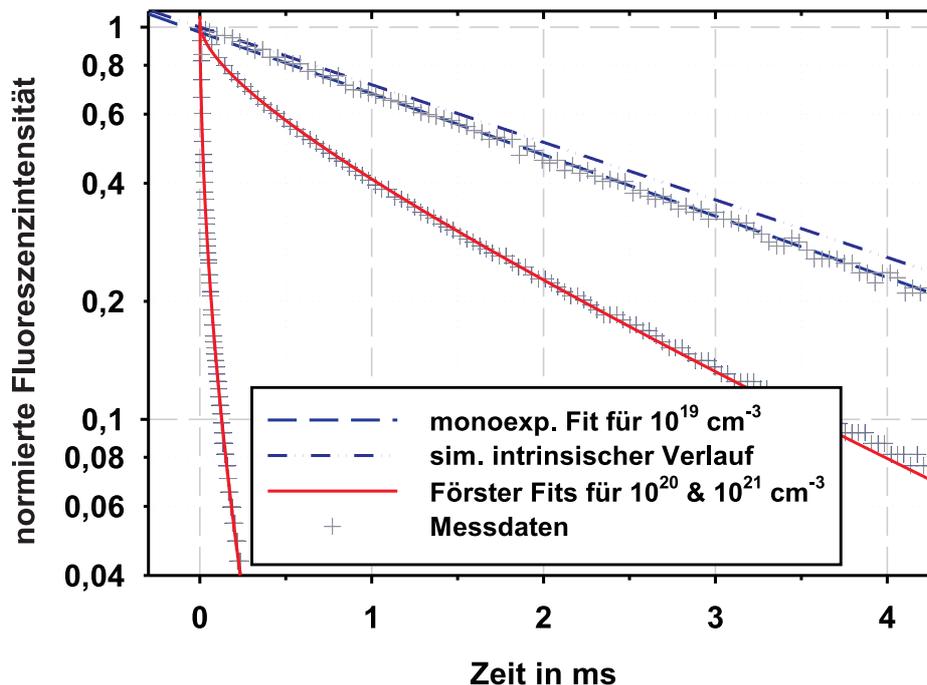


Abbildung 3.20: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Tb^{3+} -dotiertem FP 00- und FP 10-Glas bei ca. 436 nm: Die Messung bei 10^{19} cm^{-3} wurde monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus dem freien Förster-Fit resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{19} cm^{-3} ist gering. Auch können die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

3.2.3 Dynamische Fluoreszenz Terbium III-dotierter NBS-Gläser

Wie schon für Europium III scheint **NBS1-Glas** auch einen besonderen Einfluss auf die dynamischen Terbium-Fluoreszenzmessungen zu haben. Abbildung 3.21 zeigt die entsprechenden Messdiagramme. Die Terbium-Dotierungskonzentration wurde wiederum zwischen 10^{19} und 10^{21} cm^{-3} variiert. Im Gegensatz zu FP-Gläsern liefern multiexpo-

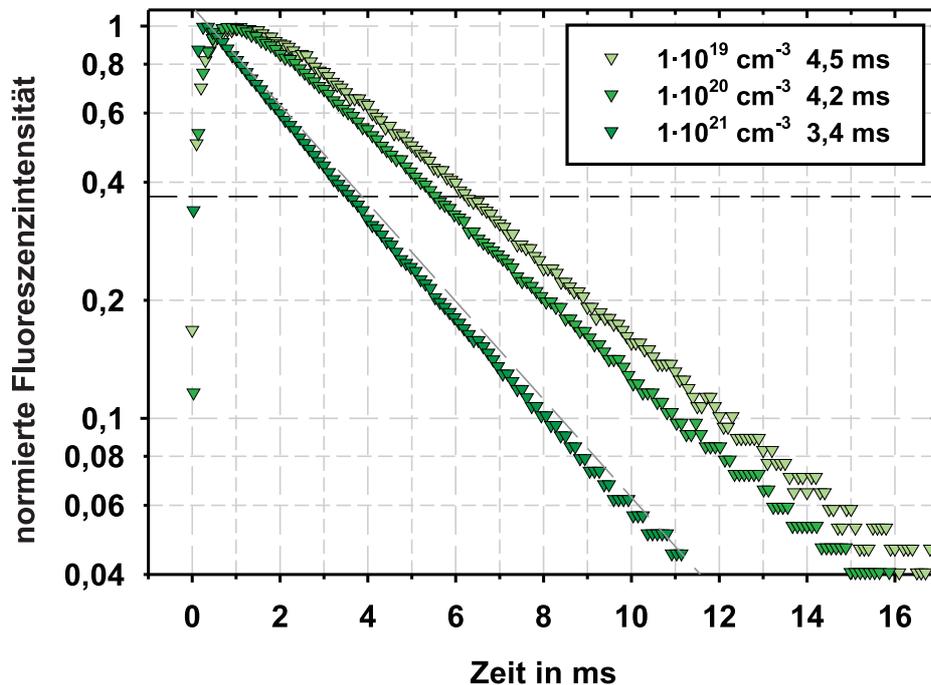


Abbildung 3.21: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Tb^{3+} -dotiertem NBS1-Glas bei ca. 545 nm: Alle Messkurven zeigen eine leichte Durchbiegung. Die Dotierungskonzentration hat einen wesentlich größeren Einfluss, als in FP-Gläsern. In der Legende sind die ermittelten effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

ponentielle Fits für alle drei Dotierungskonzentrationen mindestens zwei Fluoreszenzkomponenten. Diese beiden Komponenten haben Fluoreszenzlebensdauern von circa 5 und knapp 3 ms. Die resultierende Durchbiegung der Messkurven ist aber nur schwach. Am besten ist sie für die Messung bei 10^{21} cm^{-3} zu erkennen, deshalb ist hier zum Vergleich ein monoexponentieller Verlauf als unterbrochene Linie eingezeichnet. Zudem ist die Schwankung der effektiven Fluoreszenzlebensdauer wesentlich höher als in den FP-Gläsern. Mit zunehmender Dotierungskonzentration verringert sie sich etwas. Die konkreten Werte für effektiven Fluoreszenzlebensdauern sind in der Legende von [Abbildung 3.21](#) angegeben.

Einen ganz ähnlichen, aber wesentlich deutlicheren Effekt liefern die Messungen an **Duran**[®]. [Abbildung 3.22](#) zeigt die zugehörigen Messkurven. Für niedrige Dotierungen von 10^{18} und 10^{19} cm^{-3} erhält man erwartungsgemäß nahezu monoexponentielle Fluoreszenzabfälle mit einer vergleichsweise kurzen Fluoreszenzlebensdauer (reichlich 2,6 ms), welche noch unterhalb der Werte für P 100-Glas liegt. Dies entspricht den Ergebnissen, die auch für Europium III erzielt worden sind.

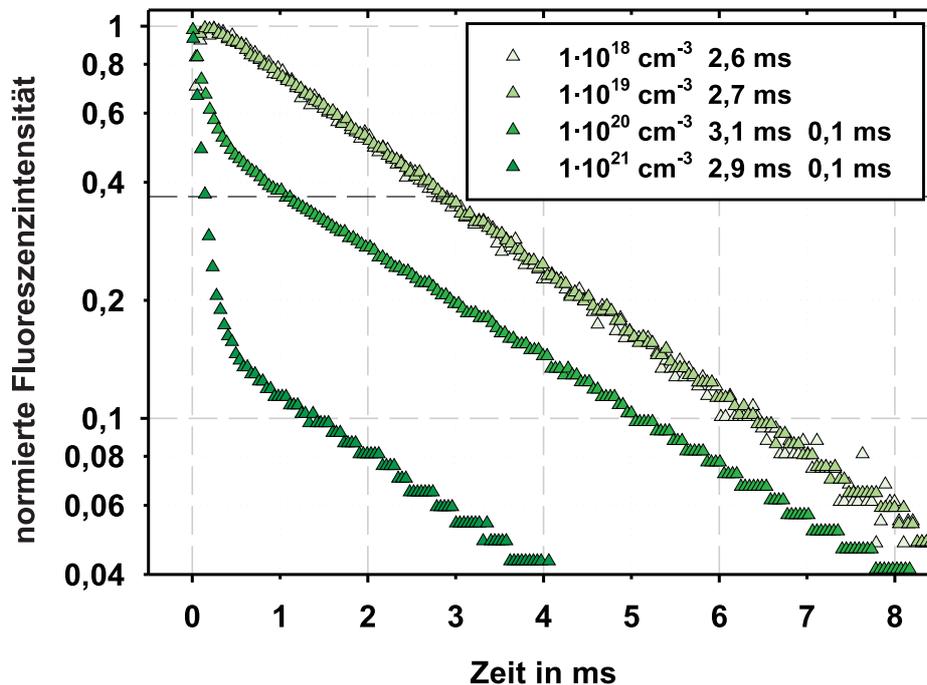


Abbildung 3.22: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Tb^{3+} -dotiertem Duranglas bei ca. 545 nm: Die Messkurven bei niedriger Dotierung zeigen einen monoexponentiellen Verlauf. Bei Dotierungen ab 10^{20} Tb^{3+} pro cm^3 zeigt sich eine zweite Komponente mit einer sehr kurzen Fluoreszenzlebensdauer (anfänglicher steiler Verlauf). Die ursprüngliche Fluoreszenzkomponente bleibt aber erhalten (späterer flacher Verlauf). Bei weiterer Dotierungserhöhung ändern sich nur die Intensitäten der beiden Komponenten, nicht aber deren Lebensdauern. Nähere Erläuterung siehe Text.

Erhöht man die Dotierungskonzentration auf 10^{20} cm^{-3} zeigt sich ein bemerkenswerter Effekt: Am Anfang der Messung manifestiert sich ein steiler Fluoreszenzabfall, aber nach circa 0,5 ms nimmt die Kurve wieder den flacheren Verlauf, den sie schon bei niedrigen Dotierungskonzentrationen gezeigt hat. Multiexponentielle Fits liefern für diese Messung genau zwei Fluoreszenzkomponenten: eine längere mit einer Lebensdauer von reichlich 3 ms und eine sehr kurze mit einer Lebensdauer von circa 0,1 ms. Erhöht man die Dotierungskonzentration weiter auf 10^{21} cm^{-3} , zeigt sich die kurze Komponente noch deutlicher. Ihre relative Intensität nimmt im Vergleich zur Intensität der langen Komponente zu. Da alle Kurven normiert dargestellt sind, äußert sich das in einem Absinken der längeren (flacheren) Fluoreszenzkomponente. Multiexponentielle Fits liefern wiederum genau zwei Lebensdauern, welche überraschenderweise nahezu unverändert sind (0,1 und knapp 3 ms). Es ist also anzunehmen, dass sich nur die Intensitäten der beiden Fluoreszenzkomponenten geändert haben, nicht aber deren Lebensdauern. Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung der langen Fluoreszenzkomponente mit der Fluoreszenz bei

niedrigen Dotierungskonzentrationen. Sichtbar ist dies im Diagramm durch den nahezu parallelen Verlauf der Messungen bei 10^{18} bzw. 10^{19} cm^{-3} und der langen Fluoreszenzkomponenten.

Eine Deutung dieser interessanten Fluoreszenzverläufe ist schwierig. Wie aber schon für Europium III festgestellt, entmischt Duranglas bei Zusatz von 10^{21} cm^{-3} Seltenerd-Oxid. Die erhaltenen Glasproben zeigen eine starke weißliche Trübung. Untersuchungen am Elektronenmikroskop liefern ein zu Europium-dotierten Duranglas analoges Ergebnis. Bild 3.23 zeigt zwei TEM-Aufnahmen einer solchen Probe. Auch hier wird die Ähnlichkeit zu Europium deutlich. Hoch Terbiem-dotiertes Duran[®] entmischt ebenfalls in zwei Phasen. Dabei entstehen größere, circa 80 nm messende und kleinere, circa 10-20 nm große Tropfen. Eine Analyse dieser Entmischungsbereiche zeigt, dass es sich in beiden Fällen um eine hoch borathaltige Phase handelt. Die umgebende Restglasphase hingegen ist SiO_2 -reich. Außerdem konnte eindeutig eine drastische Konzentrationserhöhung an Terbiem in diesen Entmischungsbereichen festgestellt werden. Entsprechen die beiden gemessenen Fluoreszenzlebensdauern also diesen beiden Glasphasen? Messungen an Terbiem-dotiertem reinem B_2O_3 widerlegen diese Vermutung.

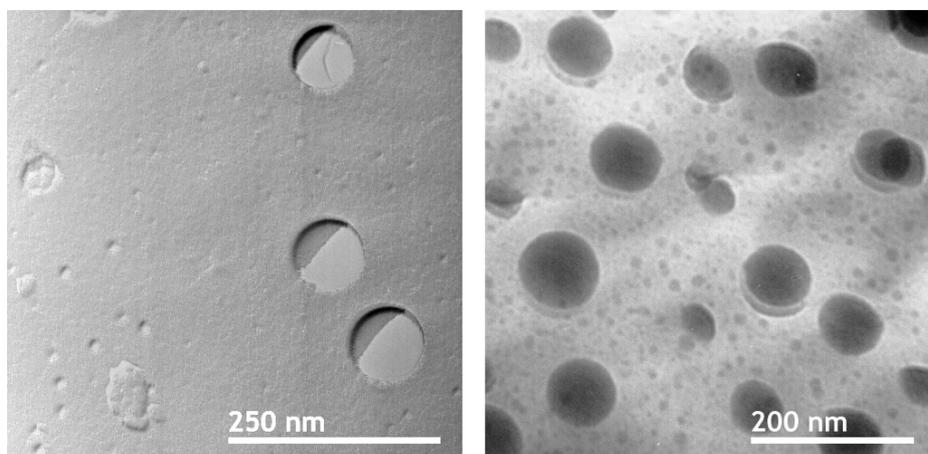


Abbildung 3.23: TEM-Replika- (links) und konventionelle TEM-Aufnahme (rechts) einer $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ Tb}^{3+}$ -dotierten Duranglasprobe: Duran entmischt bei dieser Dotierungskonzentration in eine boratreiche Phase (große und kleine Tröpfchen) und eine SiO_2 -reiche Restglasphase. Die großen Boratropfen erreichen einen Durchmesser von circa 80 nm.

In Abbildung 3.24 sind die entsprechenden Messungen dargestellt. Für eine geringe Dotierung von 10^{18} cm^{-3} zeigt sich exakt dasselbe Bild wie für gleich dotiertes Duranglas: ein monoexponentieller Fluoreszenzabfall mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 2,6 ms. In reinem Boratglas wird allerdings die zusätzliche kurze Komponente schon bei

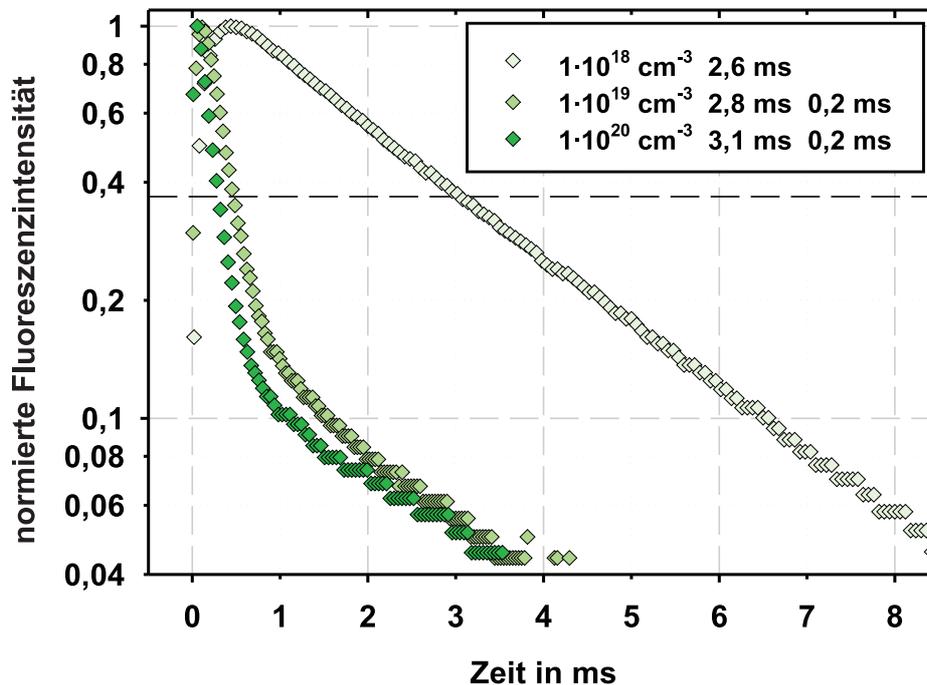


Abbildung 3.24: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} , 10^{19} und 10^{20} cm^{-3} Tb^{3+} -dotiertem reinen B_2O_3 -Glas bei ca. 545 nm: Es zeigt sich derselbe Effekt wie für Duranglas. Bei 10^{18} cm^{-3} zeigt sich ein monoexponentieller Fluoreszenzverlauf mit einer Lebensdauer von ca. 2,6 ms. Ab 10^{19} cm^{-3} zeigt sich eine zusätzliche, sehr kurze Fluoreszenzkomponente. Die ursprüngliche lange Komponente bleibt aber erhalten.

10^{19} Tb^{3+} pro cm^3 deutlich. Ihre Lebensdauer wurde hier zu 0,2 ms bestimmt. Die verbliebene lange Komponente hat, wie in Duranglas, eine Lebensdauer von knapp 3 ms. Eine weitere Dotierungserhöhung verstärkt die kurze Komponente noch etwas, der grobe Fluoreszenzverlauf ändert sich aber nur geringfügig. Terbium III zeigt also in reinem Borat das gleiche Fluoreszenzverhalten wie in Duran.

Zusätzlich muss hier angemerkt werden, dass die Fluoreszenzintensität von Terbium III in reinem Borat extrem schwach ist. Mit bloßem Auge ist sie trotz Anregung mit dem Stickstoff-Laser kaum zu erkennen. Diese schwache Fluoreszenz machte eine Beschränkung der Zeitauflösung erforderlich, um Messungen mit relativ geringem Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Messungen mit höherer Zeitauflösung erbrachten Fluoreszenzlebensdauern der kurzen Komponente von circa 0,02 ms. Es ist aber möglich, dass der tatsächliche Wert sogar noch tiefer liegt.

Weitere Versuche zur Klärung dieses Phänomens wurden anhand von Terbium-dotiertem Lanthanborat LaB (78 Mol% B_2O_3 , 22 Mol% La_2O_3) und Zinkborat ZnB (44 Mol%

B₂O₃, 56 Mol% ZnO) durchgeführt. Für ZnB lagen Proben mit Tb³⁺-Konzentrationen von 10¹⁹, 10²⁰ und 10²¹ cm⁻³ vor, für LaB nur 10¹⁸ cm⁻³. Jedoch konnten für LaB sowohl glasig erstarrte Proben als auch kristalline Proben untersucht werden. Interessanterweise erbrachten all diese Proben ein und dasselbe Ergebnis: einen monoexponentiellen Fluoreszenzverlauf mit einer Fluoreszenzlebensdauer von nahezu konstant 2,3 ms. Sowohl Dotierungserhöhung als auch Phasenänderung haben keinerlei Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der grünen Terbiumfluoreszenz. Die Fluoreszenzlebensdauer in diesen Proben ist allerdings etwas kürzer als in reinem B₂O₃ oder Duran[®].

Die blaue Terbiumfluoreszenz ist in den untersuchten Borosilicatgläsern sehr schwach. Für NBS1 liegt die effektive Fluoreszenzlebensdauer des ⁵D₃-Niveaus bei niedrigen Dotierungskonzentrationen bei knapp 1,6 ms (Messung bei 10¹⁹ cm⁻³). Der Fluoreszenzverlauf ist, wie auch schon für die grüne Fluoreszenz ermittelt, nicht monoexponentiell sondern etwas durchgebogen; mit höherer Dotierung zeigt sich wie bei FP00 eine starke Lebensdauerverkürzung (nicht gezeigt). In Duran[®] ist die Tb³⁺-Fluoreszenz aus dem ⁵D₃-Niveau noch schwächer als schon in NBS1. Zudem ist die Fluoreszenzlebensdauer hier sehr kurz, was höhere Zeitaufösungen am Photomultiplier notwendig macht. Damit wird aber gleichzeitig auch die Empfindlichkeit des Gerätes herabgesetzt. Resultat sind qualitativ sehr schlechte zeitaufgelöste Messungen der blauen Terbiumfluoreszenz in diesem Glas. Die ermittelte Lebensdauer liegt für niedrige Dotierungen bei circa 0,05 ms. Ein Einfluss der Dotierungskonzentration ist nicht zuverlässig messbar.

3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Terbium III

Die Fluoreszenz aus dem ⁵D₄-Niveau von Terbium III zeigt ein ähnliches zeitliches Verhalten wie Europium III.

In FP-Gläsern konnte eine deutliche Abhängigkeit vom Phosphatgehalt festgestellt werden. Eine eher kovalente Umgebung (erhöhter Phosphatgehalt) bewirkt eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer. Eine ionische Umgebung (hoher Fluoridgehalt) bewirkt eine Verlängerung der Fluoreszenz.

Eine Variation der Dotierungskonzentration hat in FP-Gläsern kaum Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz aus dem ⁵D₄-Niveau. Die grüne Terbium III-Fluoreszenz zeigt kaum Tendenz zum Quenchen.

In Borosilicatgläsern zeigt sich eine Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der optischen Basizität. In optisch saurem Duranglas ist die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer kurz, in eher basischem NBS1-Glas ist die Fluoreszenz wesentlich länger.

In NBS1-Glas zeigt sich kein monoexponentieller Fluoreszenzverlauf. Hier wurden zu-

meist zwei Fluoreszenzlebensdauern ermittelt: eine eher kurze im Bereich der intrinsischen Duranfluoreszenz und eine längere im Bereich von FP 10. Energietransfermechanismen können –wie für Europium III– als Ursache dieser Fluoreszenzverläufe nahezu ausgeschlossen werden.

In Duranglas und reinem B_2O_3 -Glas zeigt sich für Terbium III ein besonderer Effekt. Bei hohen Dotierungskonzentrationen liefern die Messungen für beide Gläser genau zwei Fluoreszenzlebensdauern: eine im Bereich der intrinsischen Duran/ B_2O_3 -Fluoreszenz und eine zusätzliche, extrem kurze Fluoreszenzlebensdauer. Mit Erhöhung der Dotierungskonzentration verstärkt sich die kurze Fluoreszenzkomponente, die Fluoreszenzlebensdauern der beiden Komponenten bleiben aber nahezu konstant. Dieser Effekt ist in beiden Glastypen höchstwahrscheinlich auf denselben Effekt zurückzuführen, da die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern übereinstimmen. In reinem B_2O_3 tritt der Effekt allerdings schon bei niedrigeren Dotierungskonzentrationen auf.

Die blaue Terbiumfluoreszenz zeigt in FP-Gläsern dieselben Abhängigkeiten vom Phosphatgehalt wie die Messungen bei 545 nm. Zusätzlich zeigt sich aber hier ein starker Einfluss der Dotierungskonzentration: Die Fluoreszenz aus dem 5D_3 -Niveau wird mit zunehmender Dotierung stark verkürzt.

In Borosilicatgläsern sind die blauen Fluoreszenzübergänge schlecht messbar. In NBS1 zeigt sich jedoch derselbe Effekt wie bei den Messungen bei 545 nm: Auch bei niedrigen Dotierungen ist der Fluoreszenzabfall nicht monoexponentiell.

3.3 Messungen an Dysprosium-dotierten Gläsern

3.3.1 Statische Fluoreszenz Dysprosium III-dotierter Gläser

Abbildung 3.25 zeigt die Fluoreszenzanregungs- (schwarz/grau) und -emissionsspektren (farbig) von 10^{20} cm^{-3} Dy^{3+} -dotiertem FP 20-, Duran[®]- und NBS1-Glas. Die Messungen erfolgten an 4 mm dicken Proben für FP 20 und an 10 mm-Proben für NBS1 und Duran[®]. Man erkennt die zwei wesentlichen Fluoreszenzübergänge ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ bei circa 570 nm und ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ bei ungefähr 480 nm (siehe Abschnitt 1.4.4). Eine weitere Fluoreszenzbande im roten Spektralbereich bei circa 660 nm ist ebenfalls zu erkennen. Diese, wie auch weitere, im Infraroten liegende Fluoreszenzbanden, sind aber nur sehr schwach ausgeprägt.

Die Fluoreszenzintensität ist in Fluorid-Phosphat-Gläsern am höchsten. Hierbei steigt die Fluoreszenz mit zunehmendem Fluoridgehalt erheblich. So liegt die Intensität der beiden wesentlichen Übergänge bei 480 und 570 nm in FP03-Glas um ein Vielfaches höher als im dargestellten FP 20-Glas (nicht gezeigt). Dy^{3+} -dotiertes Duranglas zeigt die

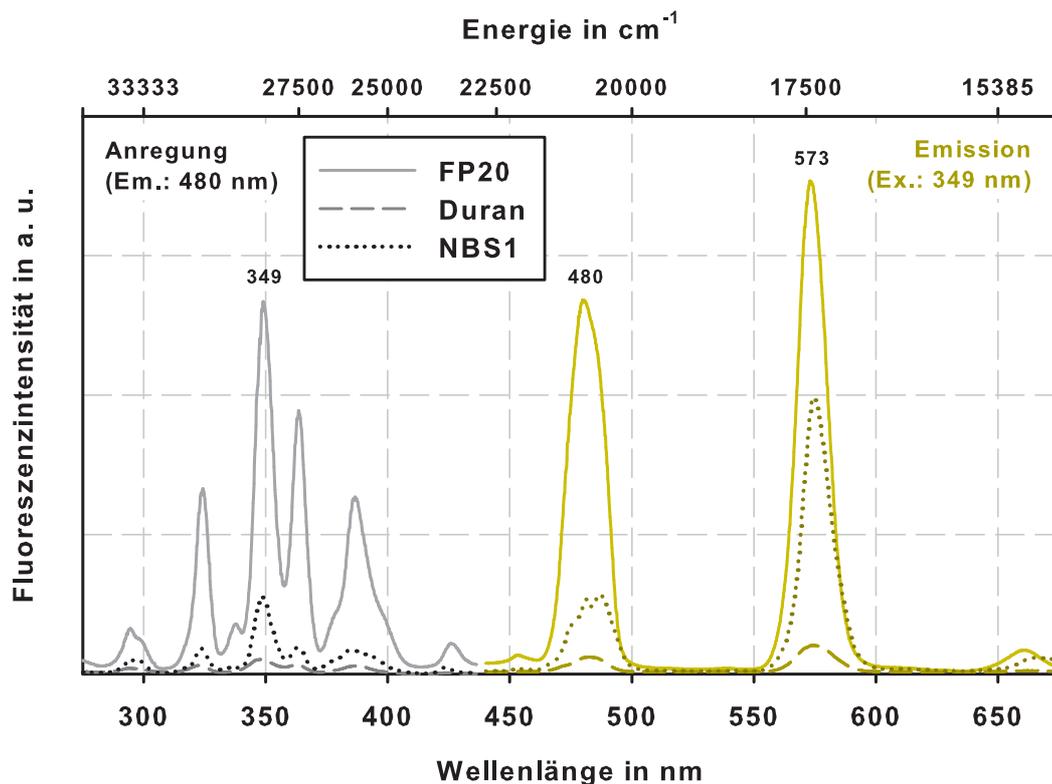


Abbildung 3.25: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von 10^{20} cm^{-3} Dy^{3+} -dotiertem FP 20-, Duran[®]- und NBS1-Glas: Die Fluoreszenzspektren (farbig) zeigen die typischen zwei Dy^{3+} -Banden bei circa 480 und 573 nm. Die Anregungsspektren enthalten eine Vielzahl von Banden, die der Absorption der Energieniveaus überhalb des Niveaus ${}^4\text{F}_{9/2}$ entsprechen.

schwächste Fluoreszenz.

Die Anregungsspektren geben die Vielzahl von Energieniveaus und deren Absorption im kurzwelligigen sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich wieder. Die höchste Anregungseffizienz wird bei einer Wellenlänge von knapp 350 nm erreicht. Eine Anregung der Dy^{3+} -dotierten Proben mit dem Stickstofflaser bei 337 nm ist also in der kurzwelligen Flanke dieser Bande möglich.

3.3.2 Dynamische Fluoreszenz Dysprosium III-dotierter FP-Gläser

Abbildung 3.26 zeigt die zeitlichen Fluoreszenzverläufe für $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Dy}^{3+}$ -dotiertes FP 00-, FP 03-, FP 10-, FP 20- und P 100-Glas aufgenommen im Fluoreszenzmaximum bei ca. 570 nm. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte dabei mit dem Stickstofflaser bei 337 nm.

Die Fluoreszenzlebensdauer von Dysprosium III ist allgemein vergleichsweise kurz. Bei 10^{20} cm^{-3} hat sie für FP 00 mit reichlich 1,4 ms ihren höchsten Wert. Mit zunehmendem Phosphatgehalt sinkt die Fluoreszenzlebensdauer und erreicht im P 100-Glas mit

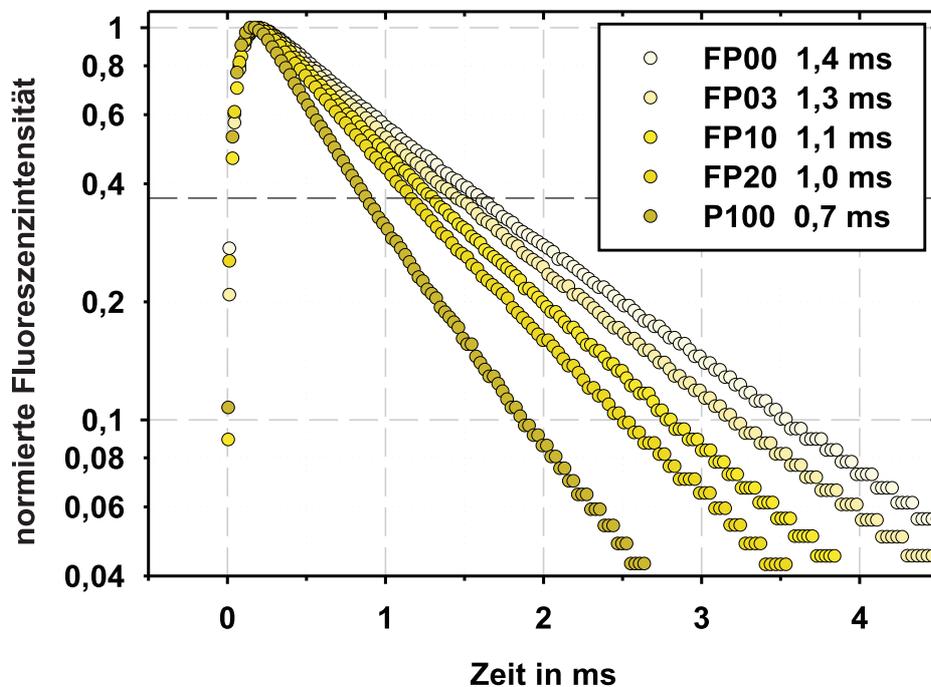


Abbildung 3.26: Fluoreszenzabklingkurven von $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Dy}^{3+}$ -dotiertem FP 00-, FP 03-, FP 10-, FP 20-, und P 100-Glas: Die Fluoreszenz klingt mit zunehmendem Phosphatgehalt schneller ab.

circa 0,7 ms ihren niedrigsten Wert. Die in der Legende angegebenen Werte für τ sind in diesem Fall effektive Werte.

Die dargestellten Fluoreszenzabklingkurven zeigen alle eine leichte Durchbiegung, sind also durch zusätzliche Energietransfermechanismen beeinflusst. Fits mit Försters Modell (Gleichung 1.2 auf Seite 17) liefern anhand dieser Messkurven intrinsische Fluoreszenzlebensdauern zwischen 1,2 ms (P 100) und knapp 1,9 ms für FP 00-Glas. Wie für Europium und Terbium sinkt also die intrinsische Lebensdauer mit steigendem Phosphatanteil im Glas. Die Wechselwirkungsparameter γ liegen zwischen 0,4 (FP 00) und knapp $1,1 \text{ ms}^{-1/2}$ (P 100), bei kontinuierlich steigenden Werten mit zunehmendem Phosphatgehalt.

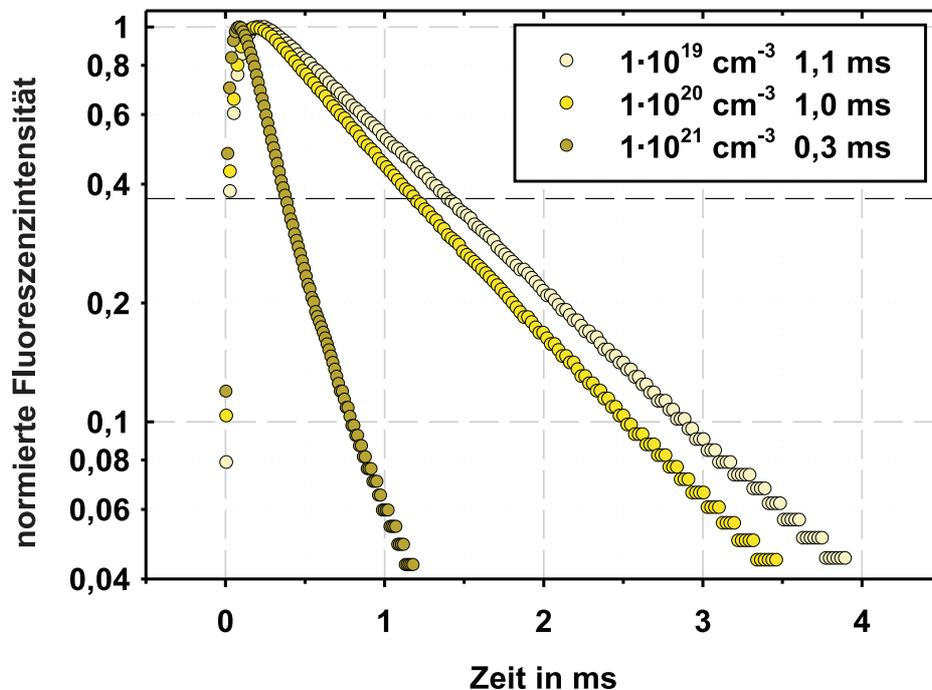


Abbildung 3.27: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Dy^{3+} -dotiertem FP20-Glas: Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration beschleunigt den Fluoreszenzprozess. In der Legende sind als Richtwert die mittleren (effektiven) Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Betrachtet man die Abhängigkeit des dynamischen Fluoreszenzverhaltens von der Dotierungskonzentration (Abb. 3.27 am Beispiel von FP 20) erkennt man im Vergleich zu Eu^{3+} und Tb^{3+} einen völlig anderen Einfluss. Bei niedrigen Dotierungskonzentrationen (10^{19} cm^{-3}) zeigt sich ein annähernd monoexponentieller Verlauf mit einer Lebensdauer von ca. 1,1 ms. Multiexponentielle Fits liefern eine zusätzliche zweite Fluoreszenzkomponente, diese ist aber sehr schwach. Für 10^{20} cm^{-3} ergibt sich eine leichte Durchbiegung

der Kurve, was zu einem etwas steileren Verlauf führt. Die durchschnittliche (effektive) Lebensdauer beträgt dabei noch circa 1 ms. Bei einer hohen Dotierungskonzentration von 10^{21} cm^{-3} , was ungefähr 10 Ma% Dy^{3+} entspricht, verläuft der Fluoreszenzabfall sehr steil. Zusätzlich erscheint die Kurve stärker durchgebogen.

Die Messungen an FP03 und P100 sind im Anhang auf den Seiten 110 und 111 dargestellt. Von den unterschiedlichen intrinsischen Lebensdauern abgesehen, zeigen sich kaum Unterschiede zu FP20.

Dieselben Messkurven zeigt Abbildung 3.28. Dieses Diagramm enthält aber zusätzlich einige Fits. Entsprechend Abschnitt 2.4 wurde die Messkurve für die niedrigste Dotierungskonzentration (in diesem Fall 10^{19} cm^{-3}) sowohl monoexponentiell (blaue, unterbrochene Linie) als auch mit dem freien Förster-Fit gefittet.

Der resultierende Wert für die Fluoreszenzlebensdauer sollte in beiden Fällen die intrinsische, also ungestörte Fluoreszenzlebensdauer des Dotanten darstellen. Weichen beide

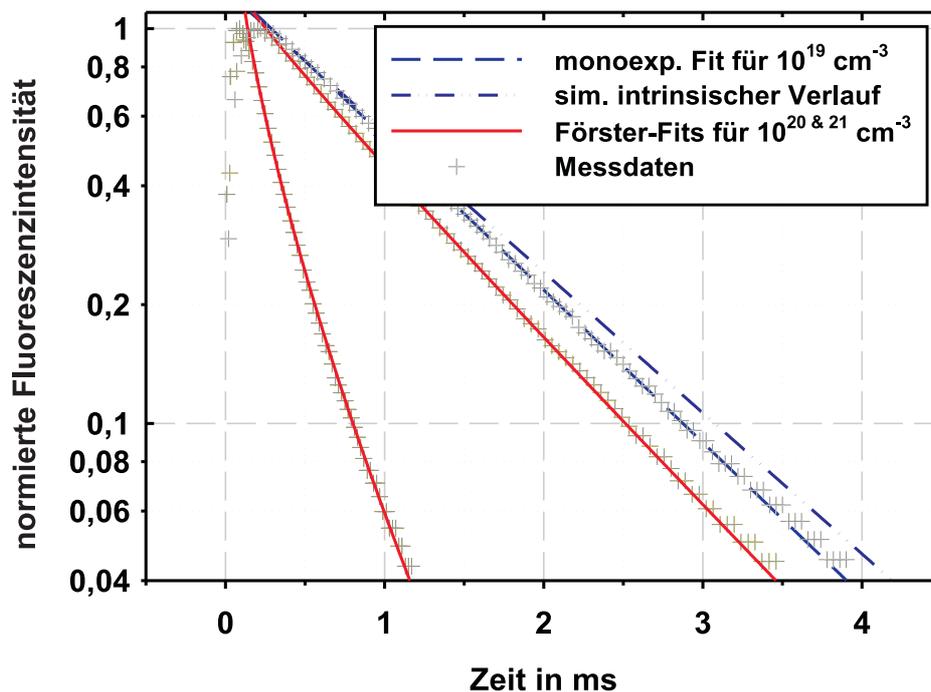


Abbildung 3.28: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Dy^{3+} -dotiertem FP20-Glas: Die Messung bei 10^{19} cm^{-3} wurde monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus zweitem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{19} cm^{-3} ist nicht groß. Auch können die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

Lebensdauern stark voneinander ab, wird die Kurve durch andere Energietransfermechanismen als dem Förster-Transfer oder andere Gegebenheiten beeinflusst. Der durch den freien Förster-Fit ermittelte Wert sollte in einer monoexponentiellen Kurve ebenfalls den intrinsischen Fluoreszenzverlauf darstellen (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Kurve). Wie man gut im Diagramm erkennen kann, liegen beide monoexponentiellen Kurven relativ eng beieinander. Der monoexponentielle Fit der Messung bei 10^{19} cm^{-3} liefert ein τ von 1,12 ms, der freie Förster-Fit 1,22 ms. Grund für die Abweichung ist einerseits die noch etwas zu hohe Dotierungskonzentration (noch kein rein monoexponentieller Verlauf) und andererseits die Streuung der Messwerte, die für den freien Parameter γ im freien Förster-Fit eine gewisse Schwankungsbreite zulässt und damit den Wert für τ erhöht. Die tatsächliche intrinsische Lebensdauer sollte zwischen beiden Werten liegen, aber erfahrungsgemäß eher nahe der Messung bei 10^{19} cm^{-3} . Deshalb wurde für die weiteren Förster-Fits der Lebensdauerwert aus dem monoexponentiellen Fit als fester Parameter verwendet. Die so erhaltenen Fit-Kurven (rot) für die Dotierungen von 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Sämtliche Fluoreszenzverläufe können also durch Försters Formel beschrieben werden.

Dieselben Fits wurden auch für die Messungen an FP 03 und P 100 durchgeführt. Von den unterschiedlichen intrinsischen Lebensdauern abgesehen, sind die Ergebnisse denen von FP 20 sehr ähnlich. Die entsprechenden Diagramme sind im Anhang dargestellt.

3.3.3 Dynamische Fluoreszenz Dysprosium III-dotierter NBS-Gläser

In Abbildung 3.29 ist die Dotierungskonzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzverlaufs von Dy^{3+} -dotiertem **Duranglas** dargestellt. Alle Kurven erscheinen leicht durchgebo-gen. Multiexponentielle Fits liefern für jede Dotierungskonzentration exakt zwei Fluoreszenzkomponenten. Dennoch ist der generelle Einfluss der Dotierungskonzentration auf die dynamische Fluoreszenz recht schwach. Sämtliche Kurven liegen eng beieinander. Dies ist besonders erstaunlich, da auch 10^{21} cm^{-3} Dysprosium-dotiertes Duranglas entmischt. Abbildung 3.30 zeigt die TEM-Aufnahme einer solchen Probe. Wie für Europium-dotiertes Duranglas erkennt man auch hier sehr schön die kreisrunden, circa 90 nm großen, boratreichen Ausscheidungen. Zusätzlich gibt es kleinere, circa 10 bis 20 nm große boratreiche Tröpfchen. Diese sind leider nur relativ unscharf zu erkennen. Die ungefähren Zusammensetzungen der Entmischungsbereiche und der verbleibenden SiO_2 -reichen Restglasphase konnten mittels Röntgenmikrobereichsanalyse ermittelt werden. So wurde festgestellt, dass sich auch die Dy^{3+} -Ionen, wie schon Eu^{3+} und Tb^{3+} , in der boratreichen Phase, also den Entmischungsbezirken, akkumulieren (dunkle Bereiche in Abb. 3.30).

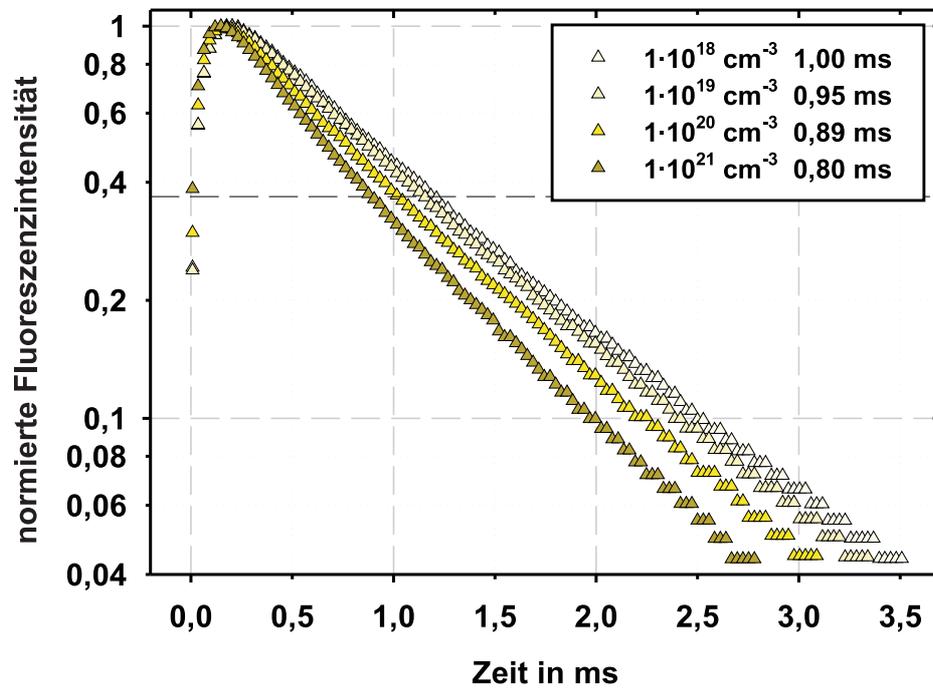


Abbildung 3.29: Fluoreszenzabklingkurven von Dy³⁺ in Duran® bei Dotierkonzentrationen von 10¹⁸, 10¹⁹, 10²⁰ und 10²¹ cm⁻³: Für 10¹⁸ cm⁻³ zeigt sich schon eine leichte Durchbiegung der Messkurve. Ab 10¹⁹ cm⁻³ wird das Abknicken der Kurven etwas deutlicher. Dennoch ist der Einfluss der Dotierkonzentration auf den durchschnittlichen Fluoreszenzverlauf gering.

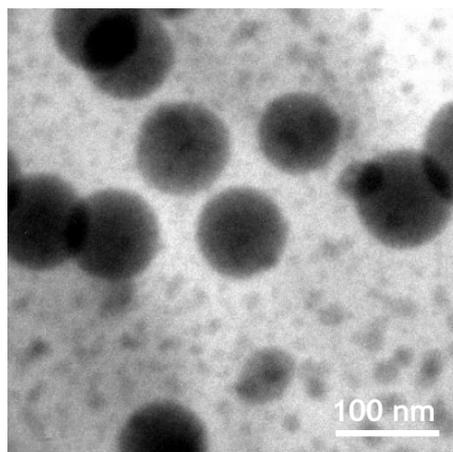


Abbildung 3.30: TEM-Aufnahme einer 10²¹ cm⁻³ Dy³⁺-dotierten Duranglasprobe: Duran entmischt bei dieser Dotierkonzentration in eine boratreiche Phase (große und kleine dunkle Tröpfchen) und eine SiO₂-reiche Restglasphase.

Wendet man dieselben Fitprozeduren auf die Messungen in Abbildung 3.29 an, wie für die FP-Gläser beschrieben, ergibt sich folgendes Bild (Abb. 3.31): Ein monoexponentieller Fit der Messung bei sehr niedriger Dotierungskonzentration (10^{18} cm^{-3}) macht deutlich, dass schon diese einen etwas durchgebogenen Verlauf besitzt (blaue, unterbrochene Linie). Anfangs liegen die Messwerte merklich über der Fit-Geraden, im mittleren Verlauf zwischen ca. 1 und 2 ms deutlich unterhalb dieser und am Ende wieder überhalb. Dasselbe gilt auch für den Förster-Fit bei einer Dotierung von 10^{20} cm^{-3} (rote Kurve). Der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf verläuft weit jenseits der Messung bei 10^{18} cm^{-3} (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Gerade). Försters Modell kann also die gemessenen Fluoreszenzverläufe in Duranglas nicht erklären.

Zusätzlich zu Duranglas wurde auch Dy^{3+} -dotiertes **reines Boratglas** untersucht. Hergestellt wurden Proben mit Dotierungskonzentrationen von 10^{18} und 10^{19} cm^{-3} . Die Fluoreszenz dieser Proben war ausnahmslos extrem schwach und kaum mit bloßem Au-

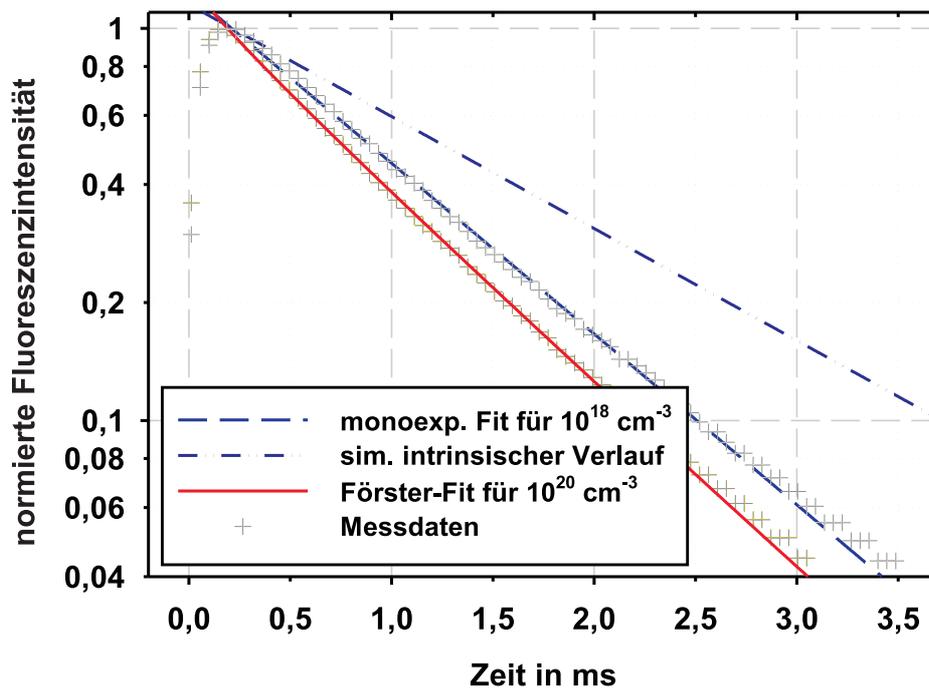


Abbildung 3.31: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} und 10^{20} cm^{-3} Dy^{3+} -dotiertem Duranglas: Die Messung bei 10^{18} cm^{-3} wurde monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus letztem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{18} cm^{-3} erweist sich als sehr groß und damit unrealistisch. Ein Förster-Fit der Messung bei 10^{20} cm^{-3} weicht am Anfang der Kurve und am Ende etwas von den Messwerten ab (rote Kurven).

ge sichtbar. Dennoch lieferten zeitlich aufgelöste Fluoreszenzmessungen (nicht gezeigt) für beide Dotierungen monoexponentielle Fluoreszenzverläufe mit Lebensdauern von 0,97 ms (10^{18} cm^{-3}) und 0,93 ms (10^{19} cm^{-3}). Diese Werte liegen erstaunlich nahe den Werten für niedrig dotiertes Duranglas.

In **NBS1-Glas** ergibt sich wiederum ein etwas anderes Bild (Abbildung 3.32). Wie in Duran[®] zeigen alle Kurven einen durchgebogenen Verlauf; in NBS1-Glas ist dieser jedoch stärker ausgeprägt. Die zusätzlich eingezeichnete monoexponentielle Kurve (gestrichelte Linie) soll dies verdeutlichen. Multiexponentielle Fits liefern 2 oder 3 Komponenten. Im Gegensatz zu Duran hat eine Erhöhung der Dy³⁺-Dotierungskonzentration jedoch einen starken Einfluss: Ähnlich wie in FP 20-Glas verkürzt sich die Fluoreszenz beträchtlich; der Fluoreszenzabfall bei 10^{21} cm^{-3} ist sehr steil.

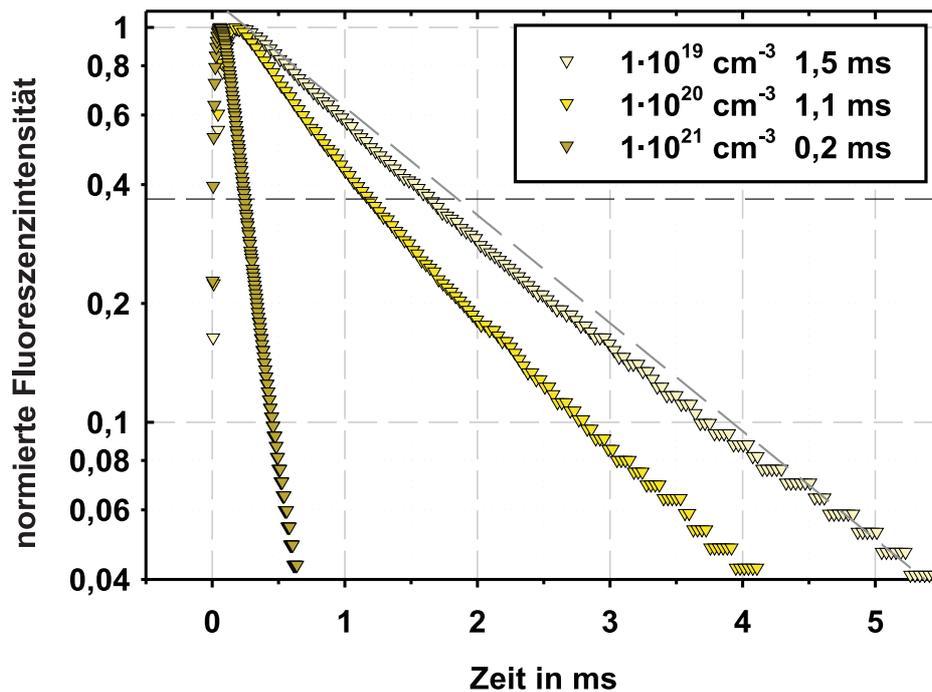


Abbildung 3.32: Fluoreszenzabklingkurven von Dy³⁺ in NBS1 bei Dotierungskonzentrationen von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} : Schon für niedrige Dotierungskonzentrationen (10^{19} cm^{-3}) zeigt sich eine starke Abweichung des Fluoreszenzverhaltens vom monoexponentiellen Verlauf (gestrichelte Linie).

Abbildung 3.33 zeigt die Anwendung der üblichen Fitprozeduren auf die Messwerte für NBS1-Glas. Man erhält recht ähnliche Ergebnisse wie für Duranglas. Der durch einen freien Förster-Fit ermittelte simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf liegt weit von den tatsächlichen Messwerten entfernt (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Li-

nie). Ursache hierfür ist die starke Abweichung der Messkurve bei 10^{19} cm^{-3} vom monoexponentiellen Verlauf. Entsprechend können auch die Fluoreszenzverläufe bei höheren Dotierungen nur schlecht durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven). Der Fit bei 10^{20} cm^{-3} weist deutliche Abweichungen von den Messwerten auf. Zu Beginn der Messung liegen die Messwerte über dem Fit, im weiteren Verlauf, circa zwischen 1 und 2 ms, fallen sie unter die Fitkurve. Der Förster-Fit kann also den anfänglich steilen Abfall nicht nachzeichnen. Gegen Ende der Messung liegen die Messwerte wieder deutlich über dem Fit, insgesamt ist die Durchbiegung der Messkurve also stärker als es ein Fluoreszenzverlauf nach Försters Modell erwarten ließ. Für 10^{21} cm^{-3} gelingt der Fit scheinbar besser, jedoch leidet diese Messung an der Verzögerung durch den Photomultiplier bzw. dessen großen Abschlusswiderstand (siehe Abschnitt 2.4), so dass ein eventueller steilere Abfall zu Beginn der Messung und damit eine stärkere Durchbiegung des Fluoreszenzverlaufes nicht messbar war.

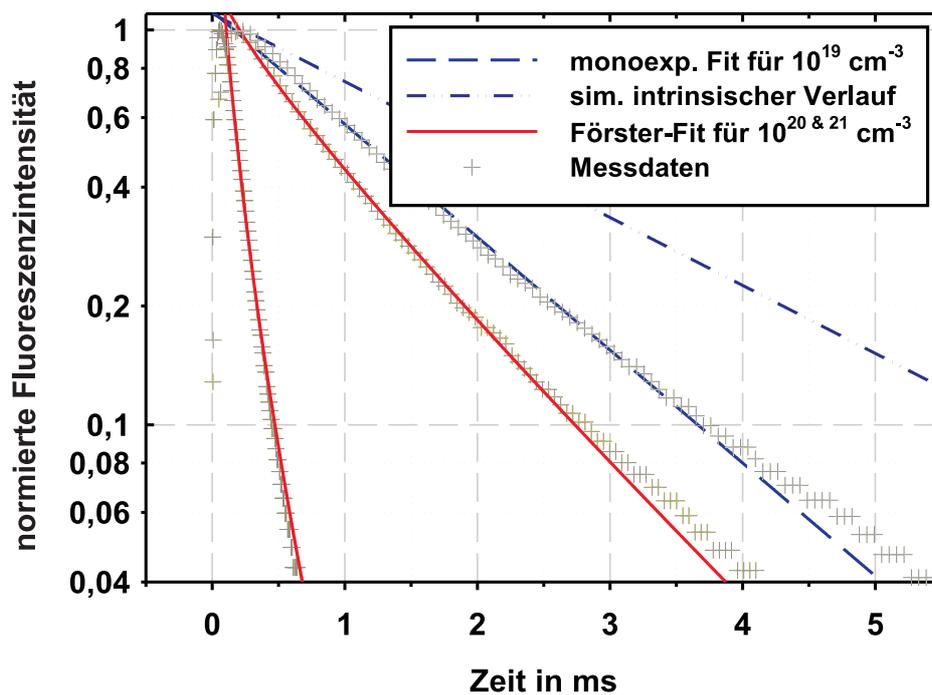


Abbildung 3.33: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Dy^{3+} -dotiertem NBS1-Glas: Schon für die Messung bei 10^{19} cm^{-3} zeigt sich eine starke Abweichung vom monoexponentiellen Fit (blaue, unterbrochene Kurve). Der freie Förster-Fit führt zu einem simulierten intrinsischen Verlauf, der noch weiter von den Messungen entfernt ist als in Duran[®] (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Ein Förster-Fit der Messungen bei höheren Dotierungen zeigt schon für 10^{20} cm^{-3} deutliche Abweichungen von den Messwerten (rote Kurven).

3.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Dysprosium III

Tabellen 3.2 und 3.3 enthalten eine Zusammenfassung der wichtigsten Fitparameter für die meisten Dysprosium-dotierten Glasproben. Hierbei sind für die jeweils niedrigsten Dotierungskonzentrationen sowohl der freie Förster-Fit als auch der Förster-Fit mit festem, monoexponentiell ermitteltem τ_e angegeben. Wie schon in Abschnitt 2.4 erläutert, sollten beide Fits zu einem ähnlichen Ergebnis führen, wenn die Energietransfermechanismen auf Försters Modell beruhen. Wie die ermittelten Werte für τ_e und γ zeigen, kann man für FP 03- und FP 20-Glas im Wesentlichen von einem Förster-Transfer ausgehen. Die Fluoreszenzverläufe bei niedriger Dotierung sind nahezu monoexponentiell, beide Werte für die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer sind nahezu gleich groß (1,63 und

Dotierungs- konzentration	effektive Fluoreszenz- lebensdauer τ	intrinsische Fluoreszenz- lebensdauer τ_e	Wechsel- wirkungs- parameter γ	Darstellung
FP 03 (siehe Abb. A.2 auf Seite 110)				
10^{19} cm^{-3}	1,53 ms \blacklozenge	1,63 ms \clubsuit	0,11 ms $^{-1/2}$	— . . —
		1,53 ms	0,0027 ms $^{-1/2}$	— —
10^{20} cm^{-3}	1,29 ms	1,53 ms	0,30 ms $^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	0,37 ms	1,53 ms	2,86 ms $^{-1/2}$	————
FP 20 (siehe Abb. 3.28 auf Seite 67)				
10^{19} cm^{-3}	1,12 ms \blacklozenge	1,22 ms \clubsuit	0,16 ms $^{-1/2}$	— . . —
		1,12 ms	0,0031 ms $^{-1/2}$	— —
10^{20} cm^{-3}	1,00 ms	1,12 ms	0,27 ms $^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	0,29 ms	1,12 ms	3,29 ms $^{-1/2}$	————
P 100 (siehe Abb. A.3 auf Seite 111)				
10^{19} cm^{-3}	0,90 ms \blacklozenge	1,11 ms \clubsuit	0,46 ms $^{-1/2}$	— . . —
		0,90 ms	0,01 ms $^{-1/2}$	— —
10^{20} cm^{-3}	0,71 ms	0,90 ms	0,57 ms $^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	0,20 ms	0,90 ms	4,18 ms $^{-1/2}$	————

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Fit-Parameter für Dy³⁺-dotierte FP-Gläser: Die meisten Parameter wurden durch den Förster-Fit mit festem τ_e ermittelt. Hierzu wurde der effektive Wert der Fluoreszenzlebensdauer bei möglichst geringer Dotierungskonzentration verwendet (\blacklozenge). Zum Vergleich wurden für die niedrigsten Dotierungskonzentrationen auch freie Förster-Fits durchgeführt. Dabei war τ_e variabel (\clubsuit).

Dotierungs- konzentration	effektive Fluoreszenz- lebensdauer τ	intrinsische Fluoreszenz- lebensdauer τ_e	Wechsel- wirkungs- parameter γ	Darstellung
Duran[®] (siehe Abb. 3.31 auf Seite 70)				
10^{18} cm^{-3}	1,00 ms [♦]	1,52 ms [♣] 1,00 ms	0,82 ms ^{-1/2} 0,01 ms ^{-1/2}	— . . — — —
10^{19} cm^{-3}	0,95 ms	1,00 ms	0,12 ms ^{-1/2}	n. a.
10^{20} cm^{-3}	0,89 ms	1,00 ms	0,26 ms ^{-1/2}	————
10^{21} cm^{-3}	0,80 ms	1,00 ms	0,54 ms ^{-1/2}	n. a.
NBS1 (siehe Abb. 3.33 auf Seite 72)				
10^{19} cm^{-3}	1,52 ms [♦]	2,52 ms [♣] 1,52 ms	0,69 ms ^{-1/2} 0,02 ms ^{-1/2}	— . . — — —
10^{20} cm^{-3}	1,12 ms	1,52 ms	0,53 ms ^{-1/2}	————
10^{21} cm^{-3}	0,16 ms	1,52 ms	5,71 ms ^{-1/2}	————

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Fit-Parameter für Dy³⁺-dotiertes NBS1 und Duranglas: Die meisten Parameter wurden durch den Förster-Fit mit festem τ_e ermittelt. Hierzu wurde der effektive Wert der Fluoreszenzlebensdauer bei möglichst geringer Dotierungskonzentration verwendet (♦). Zum Vergleich wurden für die niedrigsten Dotierungskonzentrationen auch freie Förster-Fits durchgeführt. Dabei war τ_e variabel (♣). Die große Diskrepanz zwischen beiden deutet darauf hin, dass Försters Modell für diese Gläser nur sehr eingeschränkte Gültigkeit besitzt.

1,53 ms für FP 03; 1,22 und 1,12 ms für FP 20). Die zugehörigen Werte für den Wechselwirkungsparameter γ liegen nahe 0. Auch können die Fits mit Försters Modell die Fluoreszenzverläufe bei höheren Dotierungen recht gut wiedergeben. Für Duran[®] und NBS1 ist das nur eingeschränkt der Fall. Hier zeigen sich große Abweichungen zwischen freiem Förster-Fit und dem Fit mit festem, monoexponentiell ermitteltem τ_e . Auch zeigt sich für diese Gläsertypen schon bei niedriger Dotierungskonzentration eine merkliche Durchbiegung der Messkurven. Diese äußert sich in einem vergleichsweise hohen Wert für den Wechselwirkungsparameter γ in den freien Förster-Fits (jeweils erste Zeile in Tabelle 3.3), da in diesem Modell nur der Parameter γ eine Durchbiegung des Graphen bewirken kann. Der Effekt selbst sollte aber eher auf unterschiedliche Populationen von Dy³⁺-Ionen mit jeweils unterschiedlicher lokaler Umgebung hindeuten, als auf einen Energietransfer.

Die Messungen für P 100-Glas stellen einen Grenzfall dar. Die Abweichungen der beiden Förster-Fits untereinander und die Abweichungen der Fits von den Messwerten sind zwar

deutlich, jedoch bei weitem nicht so stark, wie bei den Borosilicatgläsern. Hier könnte also eine Mischung verschiedener Einflüsse vorliegen.

Zusammenfassend kann man sagen:

Wie für Europium- und Terbium-dotierte Gläser zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Kovalenz der umgebenden Glasmatrix in FP-Gläsern. Eine stark ionische Umgebung, wie z. B. in FP 03, begünstigt eine lange Fluoreszenzlebensdauer. In den beiden untersuchten Borosilicatgläsern zeigt sich ein ähnlicher Effekt in Abhängigkeit von der optischen Basizität der jeweiligen Gläser. So begünstigt eine hohe optische Basizität, wie im NBS1, eine relativ lange effektive Fluoreszenzlebensdauer. Im optisch sauren Duran hingegen ist die effektive Fluoreszenzlebensdauer kurz. Die Ergebnisse in reinem Boratglas ähneln den Messungen in Duran.

Die untersuchten Dysprosium-dotierten Gläser neigen stark zu Konzentrationsquenchen: die effektive Fluoreszenzlebensdauer verkürzt sich mit zunehmender Dotierungskonzentration deutlich. Eine Ausnahme bildet hierbei Duranglas. In FP-Gläsern kann dieses Verhalten im wesentlichen auf einen Förster-Energietransfer zwischen den Ionen zurückgeführt werden. Der Energietransfer ist dabei umso stärker, je höher der Phosphatgehalt des entsprechenden Glases ist (γ -Parameter in Tabelle 3.2). Der Energietransfer durch Försters Modell spielt sicher auch in NBS1-Glas eine Rolle, jedoch scheinen hier zusätzlich auch andere Faktoren einen Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten zu haben.

3.4 Messungen an Samarium-dotierten Gläsern

3.4.1 Statische Fluoreszenz Samarium III-dotierter Gläser

Die Samarium III-Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich besteht im Wesentlichen aus drei Fluoreszenzbanden bei 560, knapp 600 und circa 645 nm, welche den Übergängen $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$ und $^6H_{9/2}$ entsprechen. Siehe hierzu auch Abschnitt 1.4.1 auf Seite 11.

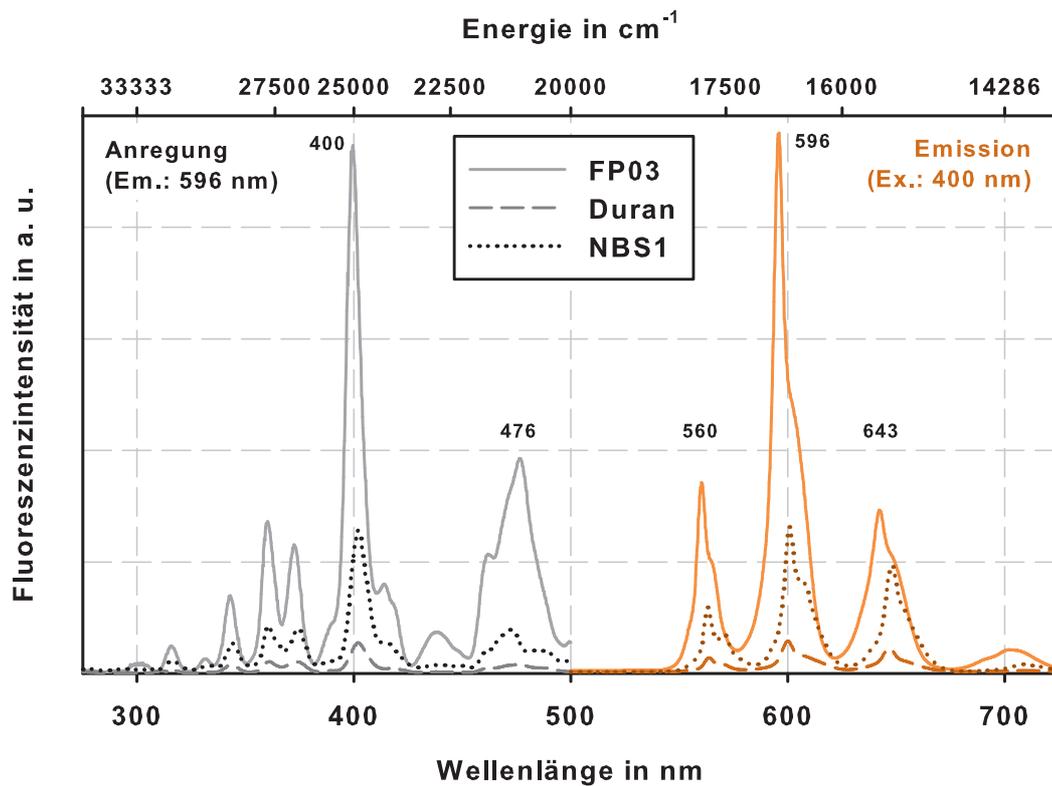


Abbildung 3.34: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ Sm}^{3+}$ -dotiertem FP03-, Duran®- und NBS1-Glas: Die Emissionsspektren (farbig) zeigen die typischen drei Sm^{3+} -Banden bei circa 560, 596 und 643 nm. Die Anregungsspektren geben die Absorption der Vielzahl von Energieniveaus im Sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich wieder.

Abbildung 3.34 zeigt sowohl die Sm^{3+} -Fluoreszenzemissionsspektren im Sichtbaren für 10^{20} cm^{-3} dotiertes FP03-, NBS1- und Duranglas als auch die jeweiligen Anregungsspektren. Vermessen wurden hierzu Proben von 4 mm Dicke. Eine Ausnahme bildete dabei die Duranglasprobe mit einer Dicke von 10 mm.

Ähnlich der Dysprosium III-Fluoreszenz ist auch die Samarium III-Fluoreszenz im Sichtbaren in fluoridischen Gläsern am stärksten. Mit zunehmendem Phosphatgehalt wird sie etwas schwächer (nicht gezeigt). Wesentlich schwächer ist die Sm^{3+} -Fluoreszenz in Sili-

catgläsern wie NBS1 und Duran®.

Die Anregungsspektren bestehen aus einer Vielzahl von Banden, welche der Absorption der Energieniveaus über dem Niveau $^4G_{5/2}$ entsprechen. Die breite Bande bei 476 nm (ca. $21\,000\text{ cm}^{-1}$) resultiert aus der Überlagerung der Absorption des $^4G_{7/2}$ - und nahe gelegenen Energieniveaus. Die höchste Anregungseffektivität ist für alle Gläser bei knapp 400 nm gegeben. Trotzdem wurde für die dynamischen Messungen die Anregung mit dem Stickstofflaser bei 337 nm bevorzugt. Bessere Fokussierbarkeit und höhere Intensität des Lasers machen die wesentlich schwächere Anregungseffizienz bei dieser Wellenlänge wieder wett.

3.4.2 Dynamische Fluoreszenz Samarium III-dotierter FP-Gläser

Wie die statischen Fluoreszenzeigenschaften, ähnelt auch das dynamische Fluoreszenzverhalten von Samarium III dem von Dysprosium III. Abbildung 3.35 zeigt die zeitlichen Fluoreszenzverläufe im Peak bei 600 nm für $10^{20}\text{ cm}^{-3}\text{ Sm}^{3+}$ -dotiertes FP 00-, FP 03-, FP 10-, FP 20- und P 100-Glas. Die Anregung erfolgte dabei mit dem N_2 -Laser bei 337 nm.

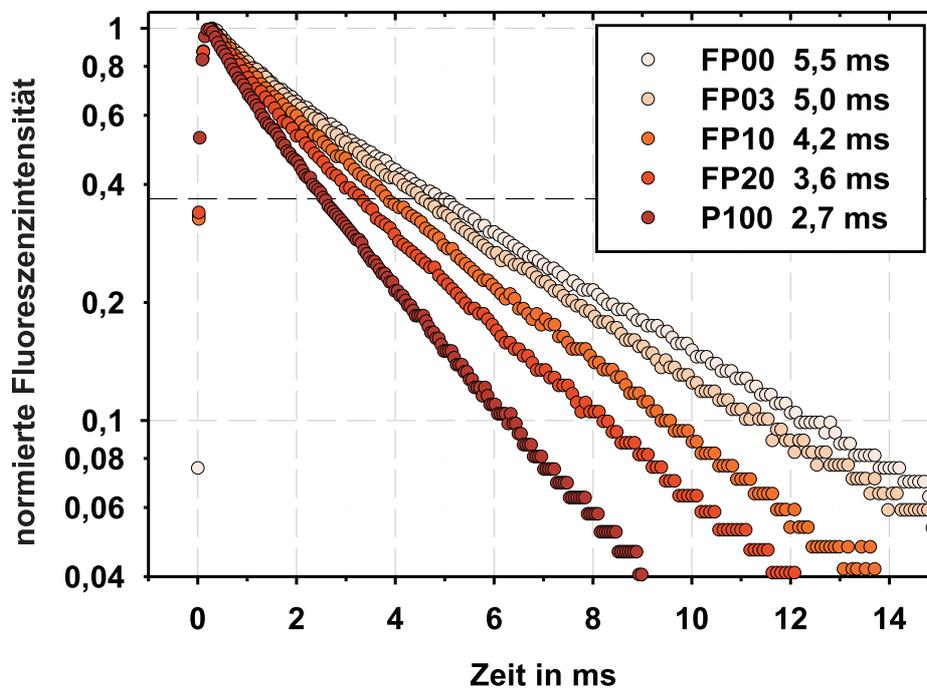


Abbildung 3.35: Fluoreszenzabklingkurven von $10^{20}\text{ cm}^{-3}\text{ Sm}^{3+}$ -dotiertem FP 00-, FP 03-, FP 10-, FP 20-, und P 100-Glas: Die Fluoreszenz klingt mit zunehmendem Phosphatgehalt schneller ab.

Samarium III hat eine relativ lange Fluoreszenzlebensdauer τ . Die effektiven Werte für τ sind in der Legende von Abbildung 3.35 angegeben. Wie auch für die Dysprosium-Messungen ergeben sich für Sm^{3+} in diesen Gläsern bei dieser Dotierungskonzentration keine monoexponentiellen Abklingkurven. Multiexponentielle Fits ermitteln 2 oder 3 Komponenten. Grund hierfür mag die etwas schlechtere Qualität der Messungen sein. Fits mit Försters Modell liefern anhand dieser Messungen intrinsische Fluoreszenzlebensdauern zwischen 3,9 ms für P 100 und 7,6 ms für FP 00. Die Wechselwirkungsparameter γ liegen mit 0,24 (FP 00) bis 0,40 $\text{ms}^{-1/2}$ im P 100 etwas tiefer als für Dy^{3+} . Die Fehler für diese Fits sind allerdings recht hoch anzusetzen, da solche Fits besser bei niedrigeren Dotierungskonzentrationen durchgeführt werden sollten. Dennoch, sowohl intrinsische und effektive Lebensdauer als auch γ zeigen dieselben Abhängigkeiten vom Phosphatgehalt wie für Dysprosium III: τ sinkt und γ steigt mit zunehmendem Phosphatanteil im Glas.

Abbildung 3.36 zeigt die Abhängigkeit des zeitlichen Fluoreszenzverlaufs von der Dotierungskonzentration anhand von FP 03-Glas. Wie für Dysprosium ergibt sich auch für Samarium III eine starke Verkürzung der Fluoreszenz mit zunehmender Dotierungskonzentration. Die effektive Fluoreszenzlebensdauer sinkt von 6,3 ms bei niedriger Dotie-

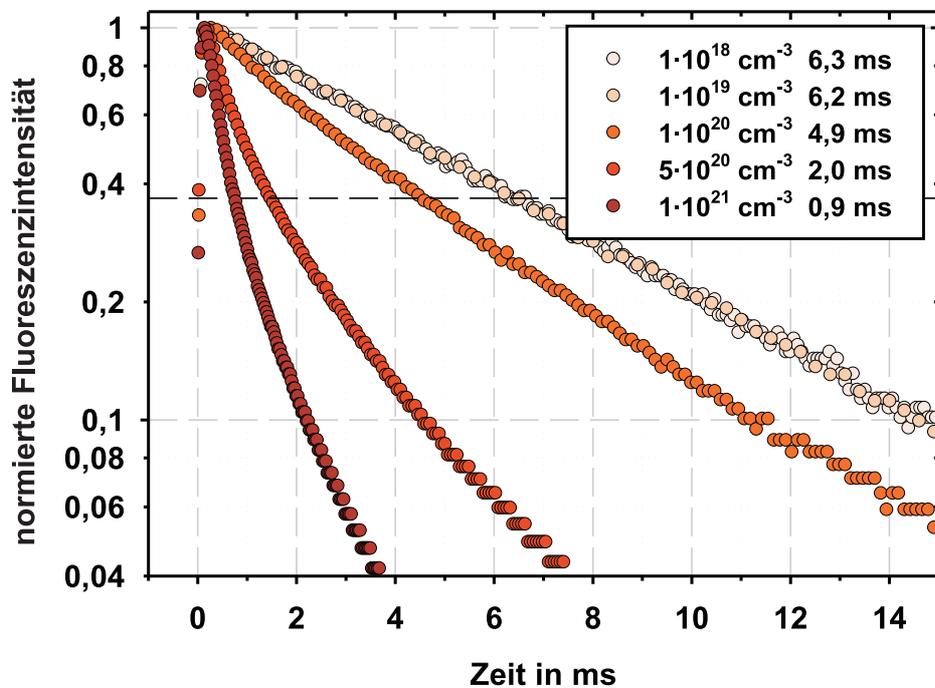


Abbildung 3.36: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} , $5 \cdot 10^{20}$ und $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ Sm}^{3+}$ -dotiertem FP 03-Glas: Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration beschleunigt den Fluoreszenzprozess. In der Legende sind als Richtwert die effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

rungskonzentration (10^{18} cm^{-3}) bis auf unter 1 ms bei hoher Dotierung (10^{21} cm^{-3}). Die Messkurven für Sm^{3+} -Konzentrationen von 10^{18} und 10^{19} cm^{-3} verlaufen quasi deckungsgleich und nahezu monoexponentiell. Dennoch liefern multiexponentielle Fits für beide Kurven drei Fluoreszenzkomponenten. Bei 10^{20} Sm^{3+} pro cm^3 wird eine leichte Durchbiegung der Kurve sichtbar, die effektive Fluoreszenzlebensdauer verkürzt sich auf reichlich 4,9 ms. Mit weiter zunehmender Dotierungskonzentration knicken die Kurven noch stärker ab.

Obwohl für Dotierungen von 10^{18} und 10^{19} Sm^{3+} pro cm^3 monoexponentielle Fits durchaus gute Ergebnisse liefern ($\tau = 6,3 \text{ ms}$), wurde auf diese Messungen auch der Fit mit Försters Formel angewendet. Dieser lieferte für beide Messungen eine intrinsische Fluoreszenzlebensdauer von reichlich 6,6 ms (simulierter intrinsischer Fluoreszenzverlauf), was einer Abweichung vom monoexponentiell ermittelten Wert von ca. 6% entspricht. Die resultierenden gefitteten Kurven zeigt Abbildung 3.37. Für den Wechselwir-

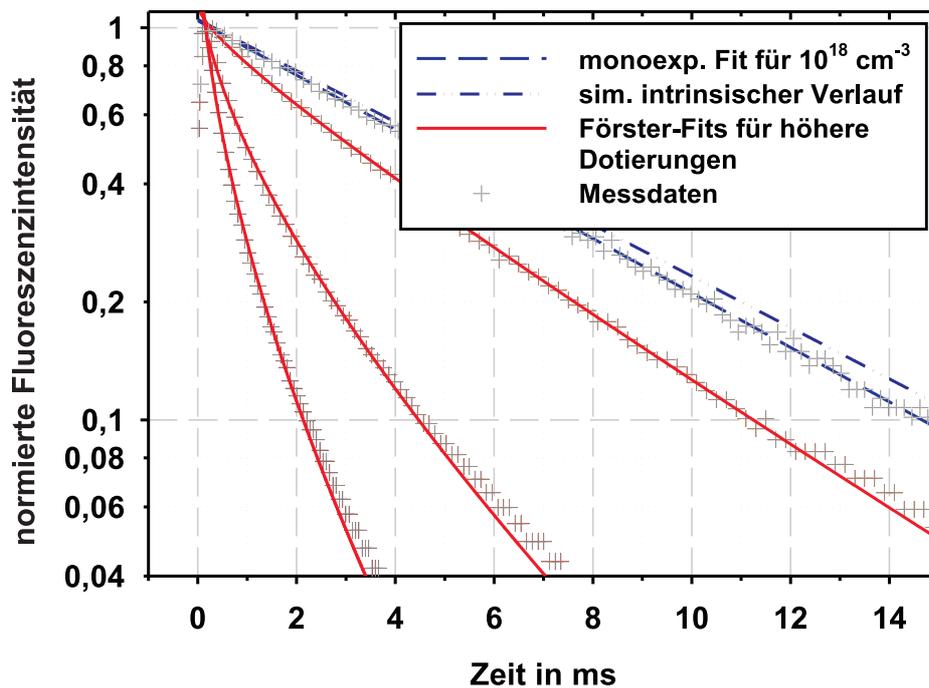


Abbildung 3.37: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} , 10^{20} , $5 \cdot 10^{20}$ und $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ Sm}^{3+}$ -dotiertem FP03-Glas: Die Messung bei 10^{18} cm^{-3} wurde monoexponentiell (blaue unterbrochene Kurve) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus letztem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{18} cm^{-3} ist nur gering. Auch können die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen noch relativ gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

kungsparameter γ wurde ein erwartungsgemäß kleiner Wert von $0,04 \text{ ms}^{-1/2}$ bei 10^{18} cm^{-3} ermittelt. Beide intrinsischen Lebensdauern könnten nun als fester Parameter für weitere Fits mit Försters Formel benutzt werden, der monoexponentiell ermittelte Wert scheint aber etwas realistischer, da sich die Messungen bei Dotierungskonzentrationen von 10^{18} und 10^{19} cm^{-3} kaum unterscheiden und die Messung bei 10^{18} cm^{-3} somit schon dem intrinsischen Fluoreszenzverlauf entsprechen sollte. Der etwas höhere Wert durch den freien Förster-Fit resultiert aus der Verbindung von schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis dieser Messung und dem zusätzlichen freien Fitparameter γ .

Die Förster-Fits mit festem τ von $6,3 \text{ ms}$ können alle anderen Messkurven relativ gut darstellen (rote Kurven in Abb. 3.37), nur für längere Zeiten ergeben sich merkliche Abweichungen. Der Wechselwirkungsparameter γ steigt für 10^{20} cm^{-3} auf reichlich $0,19 \text{ ms}^{-1/2}$; für $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $0,94 \text{ ms}^{-1/2}$ bis auf $1,87 \text{ ms}^{-1/2}$ für 10^{21} cm^{-3} . Diese Fits dürften wesentlich genauer sein, als die zuvor anhand von 10^{20} cm^{-3} dotierten FP-Gläsern gemachten. Wählt man $\tau = 6,6 \text{ ms}$ als festen Parameter, ergeben sich für alle Fits nur geringfügige Abweichungen.

Dieselben Messungen und Fitprozeduren wurden auch für FP 20 und P 100 durchgeführt. Für P 100 standen dabei aber nur Dotierungskonzentrationen von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} zu Verfügung. Die Ergebnisse sind den Messungen von FP 03 sehr ähnlich und deshalb im Anhang ab Seite 112 dargestellt. Einziger Unterschied ist neben der veränderten intrinsischen Fluoreszenzlebensdauer in diesen Gläsern der etwas höher liegende Wert für den Wechselwirkungsparameter γ . Er steigt mit zunehmendem Phosphatgehalt etwas an.

3.4.3 Dynamische Fluoreszenz Samarium III-dotierter NBS-Gläser

Wie die anderen Seltenerd-dotierten Duranproben entmischt auch 10^{21} cm^{-3} Samarium-dotiertes **Duranglas** in eine boratreiche und eine SiO_2 -reiche Phase. Abbildung 3.38 zeigt eine TEM-Aufnahme einer solchen Probe. Man erkennt deutlich die runden, boratreichen Entmischungsbereiche. Es gibt auch hier zwei unterschiedliche Größen an Ausscheidungen: knapp 100 nm messende und kleinere, mit einem Durchmesser von circa 10 bis 30 nm . Die ungefähren Zusammensetzungen dieser Entmischungsbereiche und der verbleibenden SiO_2 -reichen Restglasphase konnten mittels Röntgenmikrobereichsanalyse ermittelt werden. Wie die anderen Seltenerdionen akkumulieren sich auch die Sm^{3+} -Ionen in der boratreichen Phase.

Abbildung 3.39 zeigt die Ergebnisse der dynamischen Fluoreszenzmessungen für Sm^{3+} -dotiertes Duran® bei Dotierungskonzentrationen von 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} .

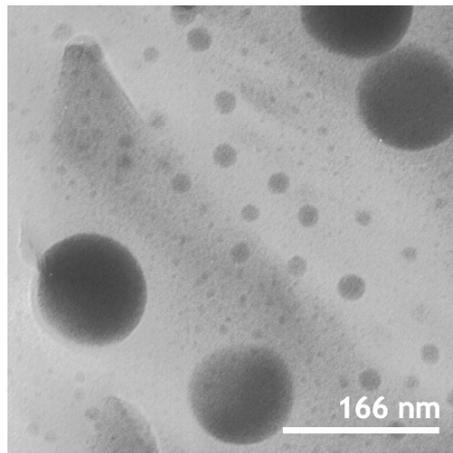


Abbildung 3.38: TEM-Aufnahme einer $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ Sm}^{3+}$ -dotierten Duranglasprobe: Duran entmisch bei dieser Dotierungskonzentration in eine boratreiche Phase (große und kleine dunkle Tröpfchen) und eine SiO_2 -reiche Restglasphase.

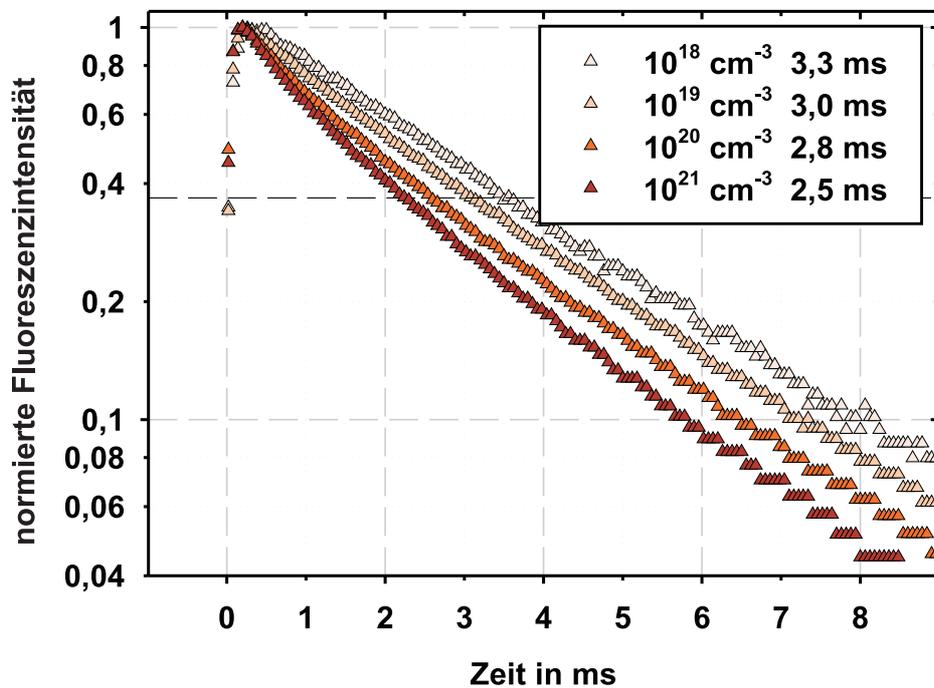


Abbildung 3.39: Fluoreszenzabklingkurven von Sm^{3+} in Duran® bei Dotierungskonzentrationen von 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} : Für 10^{18} cm^{-3} zeigt sich ein monoexponentieller Fluoreszenzverlauf. Ab 10^{19} cm^{-3} wird ein Abknicken der Kurven deutlich. Dennoch ist der Einfluss der Dotierungskonzentration auf den durchschnittlichen Fluoreszenzverlauf gering.

Auffällig ist, wie für Dysprosium, der sehr geringe Einfluss der Dotierungskonzentration. Alle Kurven liegen recht eng beieinander; die effektiven Fluoreszenzlebensdauern sinken mit zunehmender Dotierung nur wenig.

Für 10^{18} cm^{-3} liefert ein multiexponentieller Fit nur eine Fluoreszenzkomponente. Dieser Fluoreszenzverlauf (blaue, unterbrochene Kurve in Abb. 3.40) ist also bereits als ungestört (intrinsisch) anzusehen. Aber schon für 10^{19} cm^{-3} wird das Durchbiegen der Messkurven deutlich (Abb. 3.39). Multiexponentielle Fits liefern hier 2, bei höheren Dotierungen 3 Fluoreszenzkomponenten.

Fittet man die Messung bei 10^{18} cm^{-3} mit dem freien Förster-Fit, liefert dieser dennoch einen wesentlich höheren Wert für die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer (3,7 ms). Die Abweichung vom monoexponentiell ermittelten Wert beträgt knapp 15%. Ursache hierfür mag die starke Streuung der Messwerte und die damit verbundene starke Variationsbreite des Fitparameters γ sein, denkbar wäre aber auch, dass der Fluoreszenz-

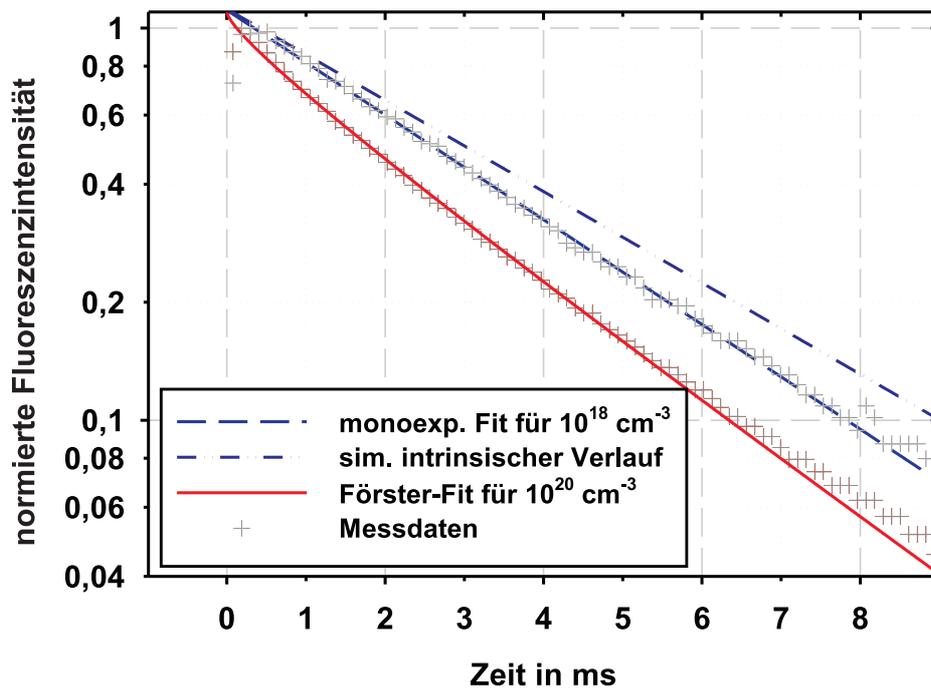


Abbildung 3.40: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} und 10^{20} cm^{-3} Sm^{3+} -dotiertem Duranglas: Der Fit der Messkurve bei 10^{18} cm^{-3} liefert einen monoexponentiellen Verlauf (blaue, unterbrochene Kurve). Der freie Förster-Fit führt zu einem simulierten intrinsischen Verlauf, der etwas von der Messung entfernt liegt (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Ein Förster-Fit der Messungen bei höheren Dotierungen zeigt schon für 10^{20} cm^{-3} merkliche Abweichungen von den Messwerten, insbesondere am Beginn und Ende der Messung (rote Kurven).

verlauf bei 10^{18} cm^{-3} doch nicht ganz monoexponentiell ist. Um dies zu klären, wären Messungen mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis erforderlich.

Benutzt man die monoexponentiell ermittelte intrinsische Fluoreszenzlebensdauer als festen Parameter für weitere Förster-Fits an den Messungen bei höheren Dotierungen, stellt man fest, dass diese den Fluoreszenzabfall nicht komplett beschreiben können. Schon bei 10^{20} cm^{-3} zeigen sich Abweichungen vor allem für kleine Zeiten und im späten Fluoreszenzverlauf (rote Kurve in Abb. 3.40). Försters Formel kann also –wie für Dysprosium III– nicht die verhältnismäßig starke Durchbiegung der Duran-Messkurven darstellen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch für Sm^{3+} -dotiertes **NBS1-Glas**. Zusätzlich hat hier aber die Dotierungskonzentration einen sehr starken Einfluss. Abbildung 3.41 zeigt die entsprechenden Messungen. Die ermittelten effektiven Fluoreszenzlebensdauern sind in der Legende der Abbildung angegeben. Die Fluoreszenz verkürzt sich von 4,1 ms bei 10^{19} bis auf unter 0,3 ms bei 10^{21} Sm^{3+} -Ionen pro cm^3 . Multiexponentielle Fits liefern für alle Messungen zumindest zwei Fluoreszenzkomponenten. Selbst bei einer niedrigen

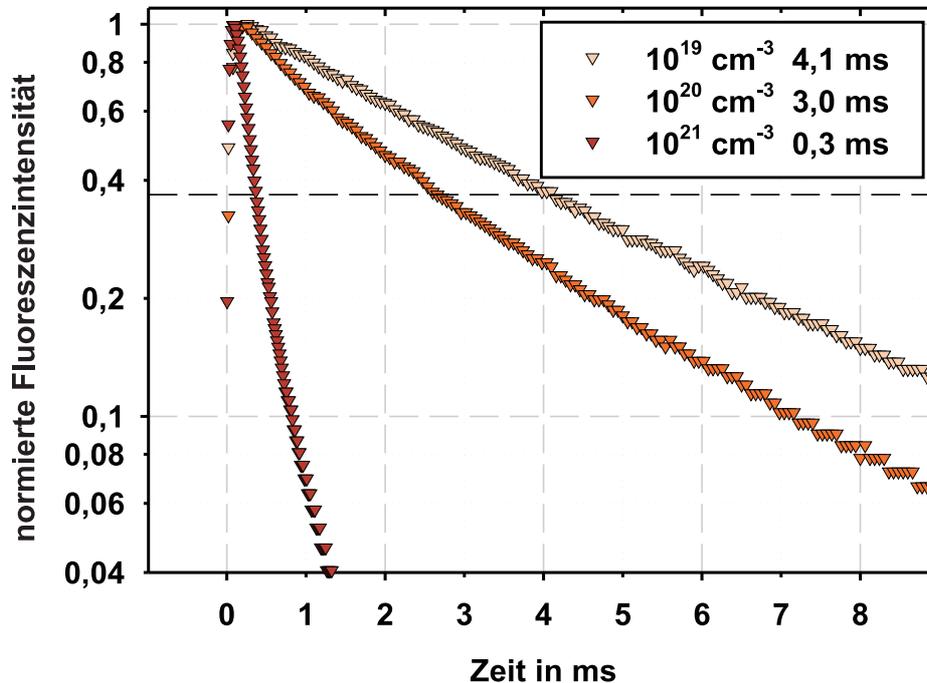


Abbildung 3.41: Fluoreszenzabklingkurven von Sm^{3+} in NBS1 bei Dotierungskonzentrationen von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} : Der Einfluss der Dotierungskonzentration auf den durchschnittlichen Fluoreszenzverlauf ist sehr stark. Die effektive Fluoreszenzlebensdauer (in der Legende angegeben) sinkt mit zunehmender Dotierungskonzentration beträchtlich.

Dotierungskonzentration von 10^{19} cm^{-3} ist schon eine Durchbiegung der Kurve erkennbar. Etwas besser wird dies in Abbildung 3.42 deutlich. Die blaue, unterbrochene Linie kennzeichnet hier den monoexponentiellen Verlauf mit $\tau = 4,1 \text{ ms}$.

Ein freier Förster-Fit liefert eine intrinsische Fluoreszenzlebensdauer von reichlich 5,4 ms. Die entsprechende simulierte Kurve (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie in Abb. 3.42) liegt weit vom gemessenen Fluoreszenzverlauf entfernt. Zudem kann der Fit mit dem monoexponentiell ermittelten Wert für die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer (4,1 ms) als festem Parameter die Messkurve für 10^{20} cm^{-3} nicht befriedigend darstellen. Abweichungen zeigen sich –wie bei den Duran-Messungen– vor allem im Anfangsbereich der Kurve für Zeiten kleiner 1 ms und im späten Verlauf (flachere rote Kurve in Abb. 3.42). Der Fit kann also auch für NBS1-Glas die starke Durchbiegung der Messkurve nicht wiedergeben.

Im späteren Verlauf der Untersuchungen wurden auch Samarium III-dotierte **reine Borat-Gläser** erschmolzen. Die Dotierungskonzentration wurde dabei nur zwischen 10^{18}

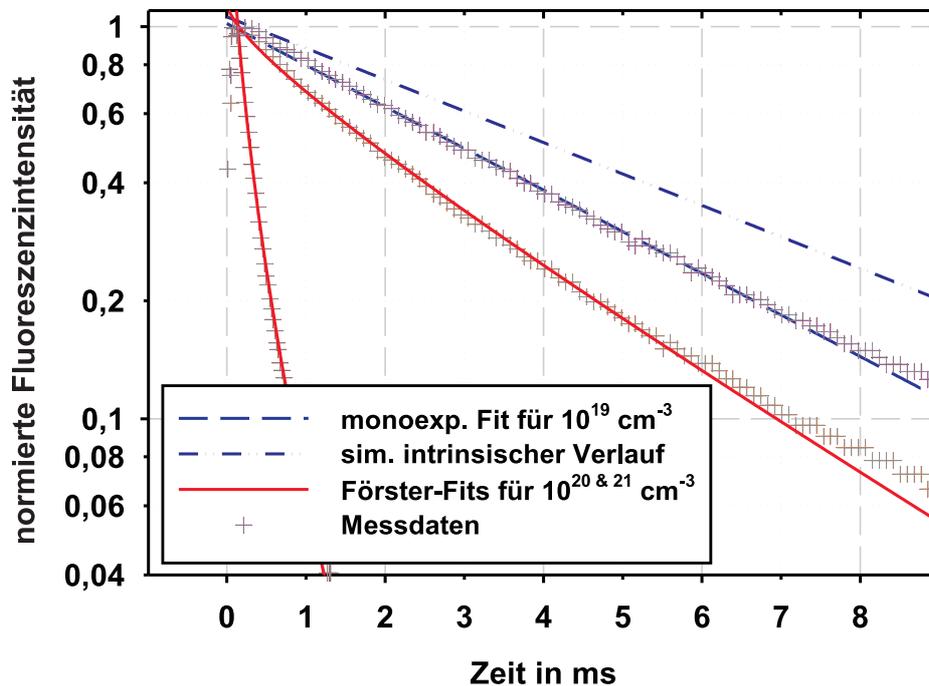


Abbildung 3.42: Fits der Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ Sm}^{3+}$ -dotiertem NBS1-Glas: Schon für die Messung bei 10^{19} cm^{-3} zeigt sich eine Abweichung vom monoexponentiellen Fit (blaue, unterbrochene Kurve). Der freie Förster-Fit führt zu einem simulierten intrinsischen Verlauf, der noch weiter von den Messungen entfernt ist als für Duran® (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Ein Förster-Fit der Messungen bei höheren Dotierungen zeigt schon für 10^{20} cm^{-3} Abweichungen von den Messwerten (rote Kurven).

und 10^{19} cm^{-3} variiert. Zeitlich aufgelöste Fluoreszenzmessungen waren aufgrund der extrem schwachen Fluoreszenz nur mit sehr schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis möglich (nicht gezeigt). Fits der erhaltenen Kurven lieferten effektive Fluoreszenzlebensdauern von 2,8 ms für die 10^{18} cm^{-3} -dotierte und 2,9 ms für die 10^{19} cm^{-3} -dotierte Probe. Wiederum ähneln diese Ergebnisse stark den Messungen für Duranglas. Aussagen zur Fluoreszenzcharakteristik sind bei der schlechten Qualität der erhaltenen Messungen jedoch nicht sinnvoll.

3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Samarium III

Dreiwertiges Samarium hat im Allgemeinen eine recht lange Fluoreszenzlebensdauer. Trotzdem ähnelt das Fluoreszenzverhalten von Samarium III, wie schon angedeutet, stark dem Verhalten von Dysprosium III. Man findet im Wesentlichen dieselben Abhängigkeiten von Glaszusammensetzung und Dotierungskonzentration (siehe Abs. 3.3.4 auf Seite 73). In Tabellen 3.4 und 3.5 sind die Fit-Ergebnisse für die Samarium III-dotierten Gläser zusammengefasst.

In FP-Gläsern zeigen sich deutlich zwei Effekte: zum einen die eindeutige Abhängigkeit der (intrinsischen) Fluoreszenzlebensdauer von der Kovalenz der umgebenden Glasmatrix und zum anderen die starke Dotierungskonzentrationsabhängigkeit der effektiven Fluoreszenzlebensdauer. Wie für alle untersuchten Seltenerdionen sinkt die (intrinsische) Fluoreszenzlebensdauer mit zunehmendem Phosphatgehalt, also zunehmender Kovalenz der lokalen Umgebung um die Dotanten. Eine erhöhte Dotierungskonzentration verkürzt die Sm^{3+} -Fluoreszenz zusätzlich. Wie schon für Dy^{3+} ist auch für Sm^{3+} im wesentlichen der Förster-Energietransfer Ursache dieses Verhaltens. Die Fits mit Försters Modell können die Messergebnisse recht gut beschreiben. Eine kleine Ausnahme bildet wiederum das reine Phosphatglas P 100. Bei diesem sind die Abweichungen etwas größer. Die Stärke des Energietransfers nimmt mit steigendem Phosphatgehalt zu (γ -Werte in Tabelle 3.4).

Für Borosilicatgläser ergibt sich ein anderes Bild (siehe Tabelle 3.5). Sowohl für NBS1 als auch Duran[®] gibt der Fit mit Försters Modell die Fluoreszenzverläufe schlechter wieder als für die FP-Gläser. Die Diskrepanzen sind allerdings nicht so stark wie bei den Dysprosium-Messungen. Besonders schlecht ist die Übereinstimmung für NBS1. Simulierter intrinsischer und tatsächlicher intrinsischer Fluoreszenzverlauf weichen deutlich voneinander ab. So wird auch für Samarium deutlich, dass die Fluoreszenzprozesse in beiden Gläsern zusätzlich durch andere Effekte beeinflusst werden. Auffällig ist wieder-

um die geringe Quenchingtendenz in optisch saurem Duranglas, wenn die Fluoreszenzlebensdauer in diesem Glas auch generell schon vergleichsweise kurz ist. In NBS1-Glas mit hoher optischer Basizität ist sie wesentlich länger.

Dotierungs- konzentration	effektive Fluoreszenz- lebensdauer τ	intrinsische Fluoreszenz- lebensdauer τ_e	Wechsel- wirkungs- parameter γ	Darstellung
FP 03 (siehe Abb. 3.37 auf Seite 79)				
10^{18} cm^{-3}	$6,25 \text{ ms}^\blacklozenge$	$6,63 \text{ ms}^\clubsuit$ $6,25 \text{ ms}$	$0,04 \text{ ms}^{-1/2}$ $0,0019 \text{ ms}^{-1/2}$	— . . — — —
10^{19} cm^{-3}	$6,20 \text{ ms}$	$6,25 \text{ ms}$	$0,01 \text{ ms}^{-1/2}$	n. a.
10^{20} cm^{-3}	$4,91 \text{ ms}$	$6,25 \text{ ms}$	$0,19 \text{ ms}^{-1/2}$	————
$5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$2,01 \text{ ms}$	$6,25 \text{ ms}$	$0,94 \text{ ms}^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	$0,91 \text{ ms}$	$6,25 \text{ ms}$	$1,87 \text{ ms}^{-1/2}$	————
FP 20 (siehe Abb. A.4 auf Seite 112)				
10^{18} cm^{-3}	$4,41 \text{ ms}^\blacklozenge$	$4,72 \text{ ms}^\clubsuit$ $4,41 \text{ ms}$	$0,06 \text{ ms}^{-1/2}$ $0,0022 \text{ ms}^{-1/2}$	— . . — — —
10^{19} cm^{-3}	$4,17 \text{ ms}$	$4,41 \text{ ms}$	$0,06 \text{ ms}^{-1/2}$	n. a.
10^{20} cm^{-3}	$3,50 \text{ ms}$	$4,41 \text{ ms}$	$0,23 \text{ ms}^{-1/2}$	————
$5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	$1,33 \text{ ms}$	$4,41 \text{ ms}$	$1,23 \text{ ms}^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	$0,63 \text{ ms}$	$4,41 \text{ ms}$	$2,34 \text{ ms}^{-1/2}$	————
P 100 (siehe Abb. A.5 auf Seite 113)				
10^{19} cm^{-3}	$3,12 \text{ ms}^\blacklozenge$	$3,69 \text{ ms}^\clubsuit$ $3,12 \text{ ms}$	$0,17 \text{ ms}^{-1/2}$ $0,0041 \text{ ms}^{-1/2}$	— . . — — —
10^{20} cm^{-3}	$2,66 \text{ ms}$	$3,12 \text{ ms}$	$0,18 \text{ ms}^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	$0,39 \text{ ms}$	$3,12 \text{ ms}$	$3,12 \text{ ms}^{-1/2}$	————

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der Fit-Parameter für Sm^{3+} -dotierte FP-Gläser: Die meisten Parameter wurden durch den Förster-Fit mit festem τ_e ermittelt. Hierzu wurde der effektive Wert der Fluoreszenzlebensdauer bei möglichst geringer Dotierkonzentration verwendet (\blacklozenge). Zum Vergleich wurden für die niedrigsten Dotierkonzentrationen auch freie Förster-Fits durchgeführt. Dabei war τ_e variabel (\clubsuit).

Dotierungs- konzentration	effektive Fluoreszenz- lebensdauer τ	intrinsische Fluoreszenz- lebensdauer τ_e	Wechsel- wirkungs- parameter γ	Darstellung
Duran® (siehe Abb. 3.40 auf Seite 82)				
10^{18} cm^{-3}	3,25 ms \blacklozenge	3,73 ms \clubsuit 3,25 ms	0,14 ms $^{-1/2}$ 0,0030 ms $^{-1/2}$	— . . — — —
10^{19} cm^{-3}	3,04 ms	3,25 ms	0,08 ms $^{-1/2}$	n. a.
10^{20} cm^{-3}	2,76 ms	3,25 ms	0,18 ms $^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	2,47 ms	3,25 ms	0,31 ms $^{-1/2}$	n. a.
NBS1 (siehe Abb. 3.42 auf Seite 84)				
10^{19} cm^{-3}	4,09 ms \blacklozenge	5,42 ms \clubsuit 4,09 ms	0,22 ms $^{-1/2}$ 0,0043 ms $^{-1/2}$	— . . — — —
10^{20} cm^{-3}	3,03 ms	4,09 ms	0,29 ms $^{-1/2}$	————
10^{21} cm^{-3}	0,30 ms	4,09 ms	4,03 ms $^{-1/2}$	————

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der Fit-Parameter für Sm^{3+} -dotiertes NBS1 und Duranglas: Die meisten Parameter wurden durch den Förster-Fit mit festem τ_e ermittelt. Hierzu wurde der effektive Wert der Fluoreszenzlebensdauer bei möglichst geringer Dotierungskonzentration verwendet (\blacklozenge). Zum Vergleich wurden für die niedrigsten Dotierungskonzentrationen auch freie Förster-Fits durchgeführt. Dabei war τ_e variabel (\clubsuit). Die große Diskrepanz zwischen beiden deutet darauf hin, dass Försters Modell für diese Gläser nur sehr eingeschränkte Gültigkeit besitzt.

3.4.5 Statische Fluoreszenz Samarium II-dotierter Gläser

Die Samarium II-Fluoreszenz konnte nur anhand von Duranglas untersucht werden. In anderen Glastypen gelang leider keine Reduktion des eingesetzten dreiwertigen Samariums. Dennoch soll an dieser Stelle auf diese Versuche eingegangen werden, da zweiwertiges Samarium, wie schon im Abschnitt Grundlagen beschrieben, sehr interessante spektroskopische Eigenschaften besitzt. Zum einen hat es eine erstaunlich starke, tiefrrote Fluoreszenz, zum anderen zeigt es die Überlagerung eines typischen, breiten d-f-Fluoreszenzübergangs mit verschiedenen schmalen Banden von f-f-Übergängen. Abbildung 3.43 zeigt ein solches Sm^{2+} -Emissionsspektrum mit zugehörigem Anregungsspektrum in Duranglas. Die Sm^{2+} -Konzentration lag bei schätzungsweise 10^{17} cm^{-3} . Im Emissionsspektrum (rote Kurve) erkennt man deutlich eine breite, von circa 600 bis 800 nm reichende Bande, welcher drei schmale Peaks bei circa 683, 725 nm und 810 nm überlagert sind. Diese drei schmalen Banden entsprechen den f-f-Fluoreszenzübergängen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (vgl. Abbildung 1.4 auf Seite 13). Einige weitere Übergänge aus dem $^5\text{D}_0$ -Niveau sind ebenfalls als kleinere Erhebungen zu erkennen,

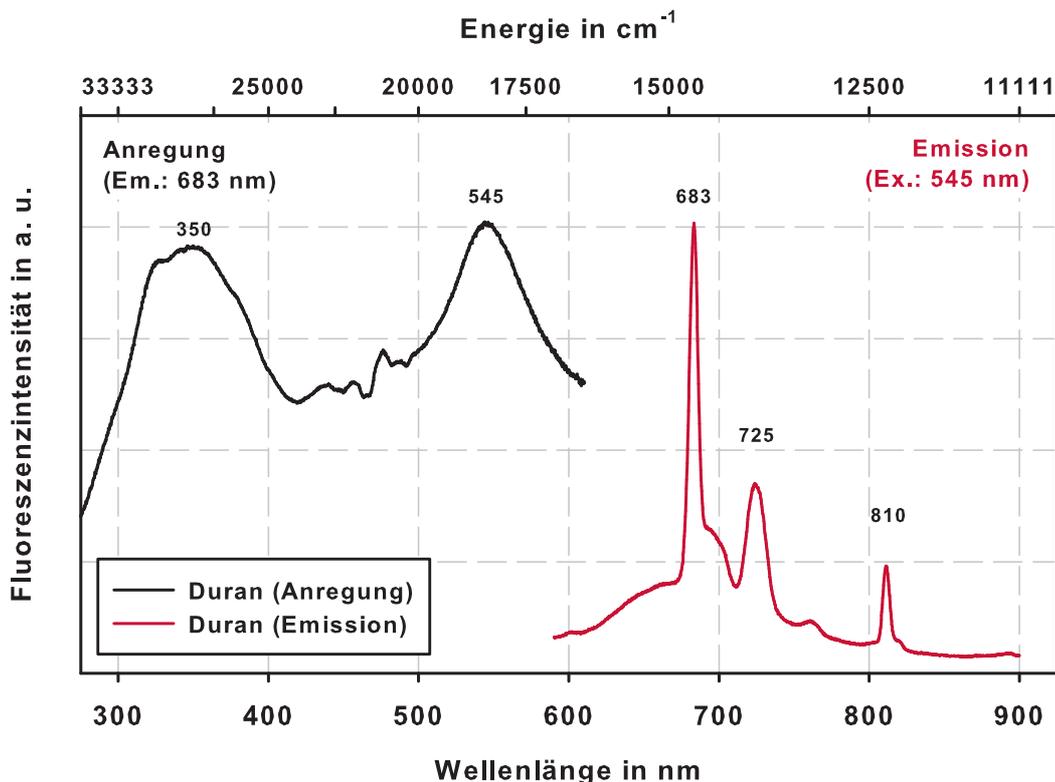


Abbildung 3.43: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektrum von Sm^{2+} -dotiertem Duran®: Im Gegensatz zu den dreiwertigen Seltenen Erden zeigt sich im Sm^{2+} -Emissionsspektrum (rot) die Überlagerung einer breiten Fluoreszenzbande (ca. 600 bis 800 nm) mit mehreren schmalen Peaks. Das Anregungsspektrum (schwarz) ist extrem breit.

z. B. bei reichlich 700 nm, bei circa 760 nm oder knapp 900 nm. Die breite untergelagerte Bande ist der d-f-Fluoreszenzübergang aus der $4f^55d$ -Konfiguration.

Das Anregungsspektrum von Samarium II (schwarze Kurve) erstreckt sich vom UV bis weit in den sichtbaren Spektralbereich und ist eine Kombination aus der Absorption unzähliger Energieniveaus der $4f^55d$ -Konfiguration und der Absorption der $4f^6$ -Energieniveaus. Wie das Spektrum zeigt, ist Sm^{2+} in Duran[®] sehr gut mit dem Stickstofflaser anregbar.

3.4.6 Dynamische Fluoreszenz von Samarium II-dotiertem Duran-glas

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, zeigt Samarium II zwei verschiedene Arten von Fluoreszenzübergängen, zum einen d-f-Fluoreszenz ähnlich dem Europium II und zum anderen die für dreiwertige Seltene Erden typischen f-f-Fluoreszenzübergänge. Dynamische Messungen sollten also ebenfalls zwei verschiedene Fluoreszenzmuster aufzeigen. Zu erwarten sind eine sehr kurze, im Mikrosekundenbereich liegende Fluoreszenz des d-f-Übergangs ähnlich dem Eu^{2+} und eine lange, im Millisekundenbereich liegende Fluoreszenz der f-f-Übergänge. Die Messungen wurden also einerseits im stärksten f-f-Fluoreszenzpeak bei 683 nm durchgeführt, zum anderen aber auch in der langwelligen Flanke des Peaks bei knapp 750 nm. Die Messung bei 683 nm sollte im Wesentlichen die Fluoreszenzanteile des zugehörigen f-f-Übergangs enthalten, zusätzlich ist hier aber auch mit einer kurzen Komponente zu rechnen, die vom überlagerten d-f-Übergang herrührt. Die Messung bei 750 nm hingegen sollte (fast) nur die kurze Fluoreszenz des d-f-Übergangs enthalten. Der Anteil der langen f-f-Fluoreszenz sollte hier gering sein. Eine Messung in der kurzwelligen Flanke des Spektrums bei ca. 650 nm würde nur die kurze d-f-Fluoreszenz zeigen, jedoch stört hier die Fluoreszenz des Samarium III, das ebenfalls noch in den Glasproben enthalten war.

Während bei den statischen Spektren eine Trennung der beiden Samarium-Fluoreszenzen durch selektive Anregung des zweiwertigen Samariums möglich war, standen für die dynamischen Messungen nur zwei Anregungswellenlängen zur Verfügung (siehe Abs. 2.3): 337 nm (N_2 -Laser) oder 395 nm (LED). Da sowohl Sm^{2+} als auch Sm^{3+} bei beiden Wellenlängen angeregt werden können, war eine Trennung der dynamischen Fluoreszenzmessungen mit den vorhandenen Mitteln nicht möglich. Verwendet wurde letztendlich die Anregung mittels Stickstofflaser, da diese wesentlich bessere Messergebnisse lieferte. Weiterhin kam den Messungen zugute, dass Sm^{3+} generell eine vielfach schwächere Fluoreszenz zeigt als Sm^{2+} .

Abbildung 3.44 zeigt Messungen an Sm^{2+} -dotiertem Duranglas bei 683 nm. Die Gesamtsamariumkonzentration betrug in diesen Proben $5 \cdot 10^{19}$, 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} , der Anteil an Sm^{2+} liegt wahrscheinlich bei circa 10^{17} cm^{-3} . Eine genaue Konzentrationsbestimmung für Samarium II ist bei diesen geringen Konzentrationen kaum möglich. Die Schwankungen der Absorption und statischen Fluoreszenz von Samarium III zwischen reduzierend und nicht-reduzierend geschmolzenen Durangläsern sind vernachlässigbar. Der Anteil an reduziertem Sm^{2+} liegt also im Messfehler. Trotz dieser extrem geringen Samarium II-Konzentration zeigen die Proben bei Anregung mit dem Stickstofflaser eine deutliche tiefrote Fluoreszenz und unter Tageslicht eine gelbe bis rotbraune Färbung (starke Absorption im nahen UV und grünen Spektralbereich).

Die Messkurven verlaufen anfangs sehr steil, zeigen aber schnell einen deutlichen Knick und verlaufen bis zum Ende der Messung hin eher flach. Man erkennt hier sehr gut die beiden genannten Fluoreszenzanteile: die extrem kurze d-f-Fluoreszenz (anfänglicher, steiler Verlauf) und die lange f-f-Fluoreszenz (flacher, späterer Verlauf). Die effektive Fluoreszenzlebensdauer des f-f-Übergangs konnte aus diesen Messungen zu circa 2,2 ms

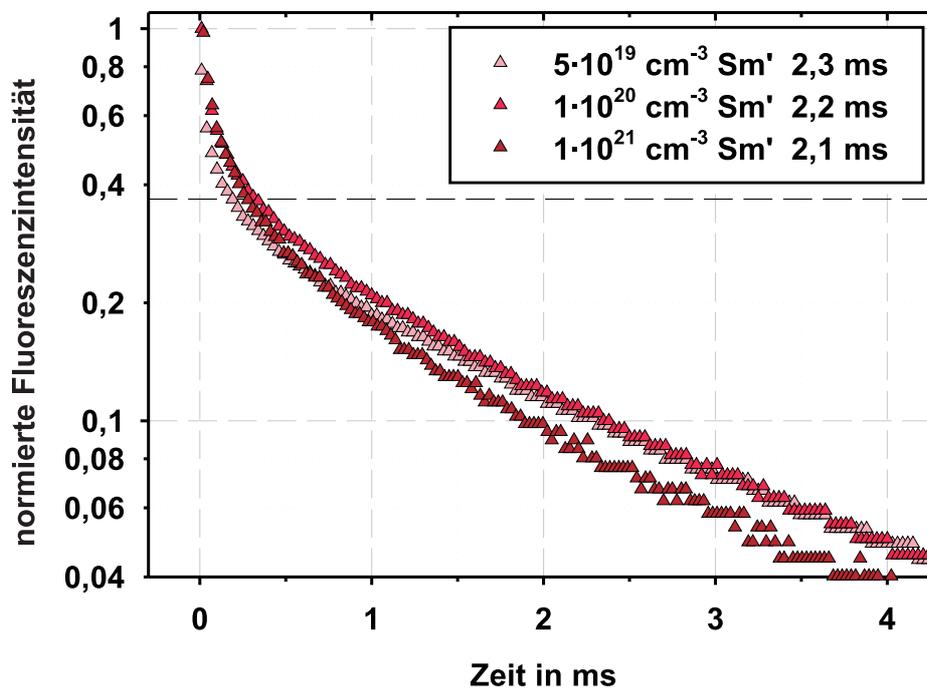


Abbildung 3.44: Bei 683 nm aufgenommene Fluoreszenzabklingkurven von Sm^{2+} in Duran[®] bei Samarium-Dotierungskonzentrationen von $5 \cdot 10^{19}$, 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} . Die tatsächliche Sm^{2+} -Konzentration dürfte in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} liegen. Die Messungen zeigen multiexponentielle Verläufe. Deutlich sichtbar ist eine extrem kurze Komponente und ein späterer flacher Fluoreszenzverlauf. Die Legende gibt die Fluoreszenzlebensdauern der langen Komponente wieder. Diese sollten der f-f-Fluoreszenz entsprechen.

bestimmt werden. Die tatsächlichen Werte für die einzelnen Proben sind in der Legende des Diagramms angegeben. Ermittelt wurden sie mit einem multiexponentiellen Fit.

In Abbildung 3.45 sind Messungen derselben Proben bei einer Wellenlänge von 750 nm dargestellt. Erwartungsgemäß war dabei eine wesentlich höhere Zeitauflösung notwendig. Leider sind auch hier die Messkurven deutlich durchgebogen, eine eindeutige Trennung der zwei Fluoreszenzkomponenten war also nicht möglich. Multiexponentielle Fits liefern für alle Messungen mindestens 3 verschiedene Komponenten, die Fluoreszenzlebensdauer der stärksten Komponente liegt bei circa 3 μs . Von den anderen Fluoreszenzlebensdauern entspricht keine der langen, im Millisekundenbereich liegenden f-f-Fluoreszenz.

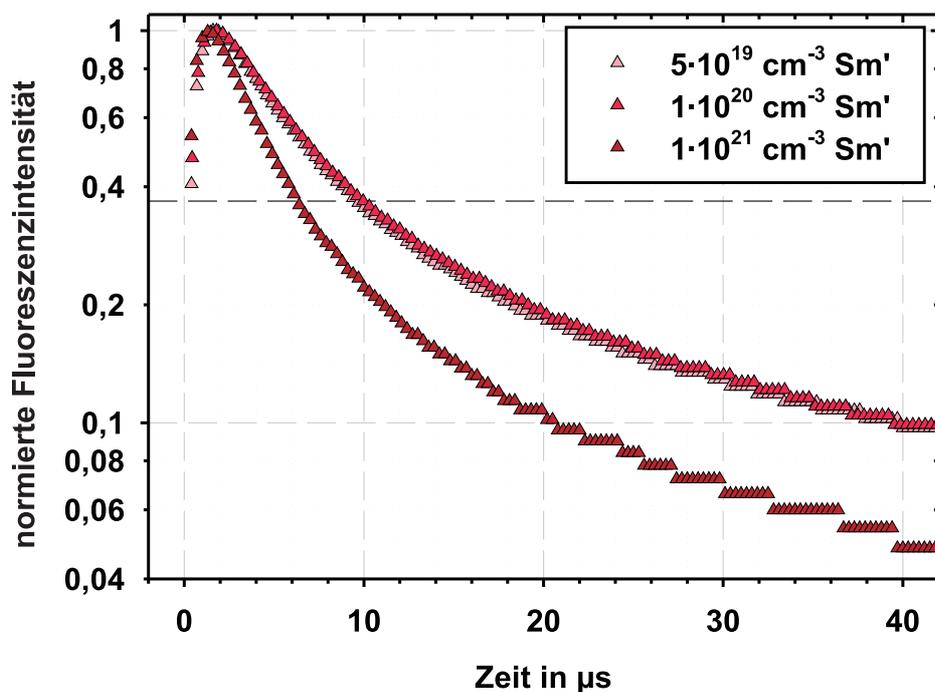


Abbildung 3.45: Bei 750 nm aufgenommene Fluoreszenzabklingkurven von Sm^{2+} in Duran[®] bei Samarium-Dotierungskonzentrationen von $5 \cdot 10^{19}$, 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} : Die tatsächliche Sm^{2+} -Konzentration dürfte in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} liegen. Die Messungen zeigen multiexponentielle Verläufe, bei dieser Wellenlänge dominieren aber die im Mikrosekundenbereich liegenden Fluoreszenzkomponenten (d-f-Übergang).

3.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für Samarium II

Eine Interpretation der Messdaten erweist sich als äußerst schwierig und eine Korrelation mit der Glasstruktur ist in diesem Falle schier unmöglich. Zu viele Faktoren und Fremdeinflüsse behindern eine genaue Messung des dynamischen Fluoreszenzverhaltens von Sm^{2+} . Nicht einmal die genaue Sm^{2+} -Dotierungskonzentration kann ermittelt werden. Trotzdem, die lange f-f-Fluoreszenz und die kurze Fluoreszenz des d-f-Übergangs konnten eindeutig nachgewiesen werden. Zwischen den ermittelten Fluoreszenzlebensdauern liegt erwartungsgemäß der Faktor 1000.

Die verschiedenen Fluoreszenzkomponenten im Mikrosekundenbereich sind eventuell trotzdem durch die überlagerte lange f-f-Fluoreszenz von Sm^{2+} oder Sm^{3+} zu erklären. Im gemessenen Zeitfenster von $40 \mu\text{s}$ wird die lange Fluoreszenz quasi nicht erfasst. Dargestellt ist also nur das beginnende Abknicken der Kurve, nicht aber ein für die lange Fluoreszenz repräsentatives Zeitfenster. Im gemessenen Zeitfenster ermittelt der Fit also eine wesentlich kürzere f-f-Fluoreszenzlebensdauer, da die zugehörige Messkurve erst viel später ihren eigentlichen viel flacheren Verlauf zeigt. Die Diskrepanzen sind also dadurch erklärbar, dass man nicht zwei um den Faktor 1000 auseinander liegende Messgrößen gleichzeitig genau bestimmen kann.

Bemerkenswert ist außerdem die erstaunlich starke Samarium II-Fluoreszenz, die selbst bei so niedrigen Dotierungskonzentrationen wie schätzungsweise 10^{17} Ionen pro cm^3 deutlich sichtbar ist.

Kapitel 4

Diskussion

4.1 Fluorid-Phosphat-Gläser

Fluorid-Phosphat-Gläser wurden seit ihrer Entwicklung am Otto-Schott-Institut in den 1980er Jahren kontinuierlich auf ihre Struktur und ihre optischen Eigenschaften untersucht. In der vorliegenden Arbeit standen dabei erstmals die dynamischen Fluoreszenzeigenschaften von verschiedensten fluoreszierenden Ionen im sichtbaren Spektralbereich in diesen Gläsern im Fokus des wissenschaftlichen Interesses.

Erstaunlich ist die Homogenität der gesammelten Ergebnisse. Alle Untersuchungen zeigen ohne Ausnahme den starken Einfluss des Phosphatgehaltes in diesen Gläsern auf die Fluoreszenzlebensdauer der jeweilig dotierten Ionen. Dabei führt eine Erhöhung des Phosphatanteils, also eine Verstärkung des kovalenten Bindungscharakters der Glasmatrix, zu einer Herabsetzung der intrinsischen Fluoreszenzlebensdauer der dotierten Ionen. Abbildung 4.1 zeigt eine einfache Darstellung der Fluorid-Phosphat-Glasstruktur und die Koordinationsmöglichkeiten der dotierten Seltenerdionen (SE). In reinem Fluoridglas FP 00 sind die dotierten Seltenerdionen nur von Fluor-Liganden umgeben, in reinem Phosphatglas P 100 nur mit Sauerstoff-Liganden koordiniert. In den anderen FP-Gläsern ergibt sich je nach Phosphatanteil eine gemischte Fluor-Sauerstoff-Koordination, wobei die Anzahl der Sauerstoff-Liganden und damit der kovalente Bindungscharakter mit zunehmendem Phosphatgehalt steigt.

Die festgestellte Verringerung der Fluoreszenzdauer mit zunehmendem Phosphatgehalt ist dabei nicht durch verstärkte Fluoreszenz-Konkurrenzprozesse bedingt, sondern per se ein Effekt des lokalen Bindungscharakters der dotierten Ionen in der Glasstruktur. Dies beweisen eindrucksvoll die Messungen an Europium III- und Terbium III-dotierten FP-Gläsern, da sowohl die rote Fluoreszenz von Eu^{3+} (Fluoreszenzausgangsniveau $^5\text{D}_0$) als auch die grüne Fluoreszenz von Tb^{3+} (Fluoreszenzausgangsniveau $^5\text{D}_4$)

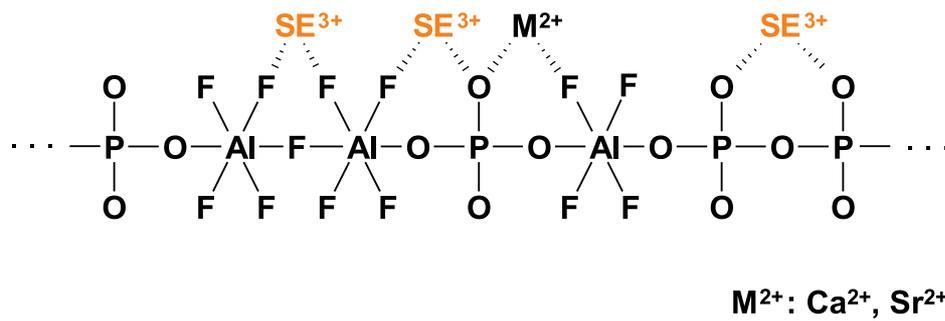


Abbildung 4.1: Koordinationsmöglichkeiten von Seltenerdionen (SE^{3+}) in einem Fluorid-Phosphatglas (schematisch)

keinerlei Beeinflussung durch Energietransfer- oder anders geartete Quenchingprozesse erfahren. Nahezu sämtliche vermessenen Fluoreszenzabklingkurven haben einen monoexponentiellen Charakter, unabhängig von Dotierungskonzentration und Phosphatgehalt. Die leichte Lebensdauerverkürzung bei erhöhten Dotierungen dieser Ionen (bis 10 Ma%) dürfte ebenfalls auf Glasstrukturänderungen durch derartig hohe Anteile an Seltenerdfluorid oder Seltenerdoxid in der Glaszusammensetzung zurückzuführen sein.

Leichte Abweichungen vom monoexponentiellen Fluoreszenzverlauf ergeben sich für Eu^{3+} und Tb^{3+} (und auch alle anderen untersuchten Ionen) in reinem Fluoridglas FP 00. Ursache hierfür könnte die schnelle Abkühlung der Glasschmelze bei der Herstellung dieser Proben sein. So wird ein noch stärkerer Unordnungszustand in der Glasstruktur eingefroren als in den langsam abgekühlten anderen Gläsern. Eine weitere Deutungsmöglichkeit wäre der erhöhte Sauerstoffgehalt in diesem Glas, da hochreine, sauerstofffreie Fluoride nur schwer herzustellen sind. So enthalten kommerziell erhältliche Fluoride meist mehrere Prozent Sauerstoff. Beide Möglichkeiten würden in einer erhöhten Varianz der lokalen Strukturen um die dotierten Ionen resultieren. Wie die Simulation von Fluoreszenzabklingkurven zeigt (siehe Abschnitt 2.4.2), führt aber schon eine Standardabweichung der Fluoreszenzlebensdauer von über 2% zur Ermittlung von zwei oder mehr Fluoreszenzkomponenten durch multiexponentielle Fits. Die erhöhte Unordnung in der FP 00-Struktur und die damit verbundene Varianz in den Fluoreszenzlebensdauern der SE-Ionen in verschiedenen Lokalstrukturen könnte also tatsächlich die erhaltenen Fitergebnisse bewirken. Gleichzeitig bedeutet dies aber auch, dass die dotierten Ionen in den übrigen FP-Gläsern erstaunlich homogen verteilt sein müssen, wenn dort für Eu^{3+} und Tb^{3+} fast ausschließlich monoexponentielle Fluoreszenzverläufe ermittelt werden. Die Varianz der Fluoreszenzlebensdauern der verschiedenen Lokalstrukturen müsste also bei circa 2% oder sogar darunter liegen.

Aber auch die intrinsischen Fluoreszenzlebensdauern der anderen untersuchten Ionen zeigen eindeutig dieselbe Abhängigkeit vom lokalen Bindungscharakter in der Glasstruktur.

tur, völlig unabhängig von der Art der Fluoreszenzübergänge. So zeigt zum Beispiel auch der d-f-Übergang von Eu^{2+} in eher fluoridischem Glas eine längere Fluoreszenzlebensdauer als in Phosphatglas.

Diese Ergebnisse stimmen mit den in früheren Untersuchungen gemachten Erfahrungen überein. So wurden am Otto-Schott-Institut für Glaschemie vor allem in den 1990er Jahren der Einfluss der Glaszusammensetzung auf die Fluoreszenzlebensdauer verschiedener, im Infraroten emittierender Seltenerdionen untersucht. In [8] wird beispielsweise auf den Einfluss des Phosphatgehaltes in FP-Gläsern auf die Fluoreszenzlebensdauer des ${}^2\text{F}_{5/2}$ Niveaus von Yb^{3+} (vgl. Abb. 1.3 auf Seite 12) eingegangen. Die Lebensdauer verkürzt sich dabei kontinuierlich von knapp 2 ms in FP 00 auf reichlich 1,3 ms in FP 20 (Dotierungskonzentration jeweils $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Zu einem analogen Ergebnis gelangen Ehrhart und Töpfer für Yb^{3+} -dotiertes FP 05- bis FP 40-Glas [18] und Ebendorff-Heidepriem et al. für Er^{3+} -dotierte Fluorid-Phosphat-, Phosphat- und Oxidgläser (Übergang ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ bei circa 1530 nm) [17, 19] und Nd^{3+} -dotierte Phosphatgläser (Fluoreszenzniveau ${}^4\text{F}_{3/2}$) [16]. Auch der Vergleich externer Quellen für wenig untersuchte Seltenerdionen stützt diese Ergebnisse. So können zum Beispiel für Pr^{3+} -dotierte Fluoroaluminat-, Fluorid- und Oxidgläser (Fluoreszenzniveau ${}^3\text{P}_0$) dieselben Abhängigkeiten festgestellt werden [61, 62].

Zusätzlich zeigt sich ein weiterer Effekt in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt: So konnte eindeutig eine Verstärkung von Energietransferprozessen bei erhöhtem Phosphatgehalt nachgewiesen werden. Dies zeigen die Werte der ermittelten Wechselwirkungsparameter γ der Förster-Fits bei Messungen an Dysprosium III- und Samarium III-dotierten FP-Gläsern (siehe Tabellen 3.2 und 3.4). Angeregte Ionen beider Elemente können ihre Anregungsenergie an nahe gelegene, nicht angeregte Ionen weitergeben und damit ihre eigene Fluoreszenz löschen. Abbildung 4.2 zeigt diesen Prozess am Beispiel der Energieniveauschemen zweier Dy^{3+} -Ionen: links das angeregte Dy^{3+} -Ion mit zwei möglichen Fluoreszenzübergängen (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ und ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$), rechts ein Dy^{3+} -Ion im Grundzustand. Die Energie der beiden eingezeichneten Fluoreszenzübergänge ist nahezu genauso groß wie die Energie der Elektronenniveaus ${}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$ und ${}^6\text{F}_{7/2}$. Dies entspricht der Überlappung von Fluoreszenzspektrum des angeregten Ions und Absorptionsspektrum des nicht angeregten Ions. Damit kann ein nicht angeregtes Dy^{3+} -Ion einen Teil der Energie des angeregten Dy^{3+} -Ions aufnehmen und zum Beispiel in das Niveau ${}^6\text{F}_{7/2}$ übergehen. Das vorher angeregte Ion wechselt dabei in den Zustand ${}^6\text{H}_{7/2}$ und verliert die Möglichkeit der Abgabe eines Photons der entsprechenden Energie. Die Variation der lokalen Plätze der Ionen und die damit verbundene Varianz der energetischen Lagen ihrer Energieniveaus verstärkt diesen Effekt noch.

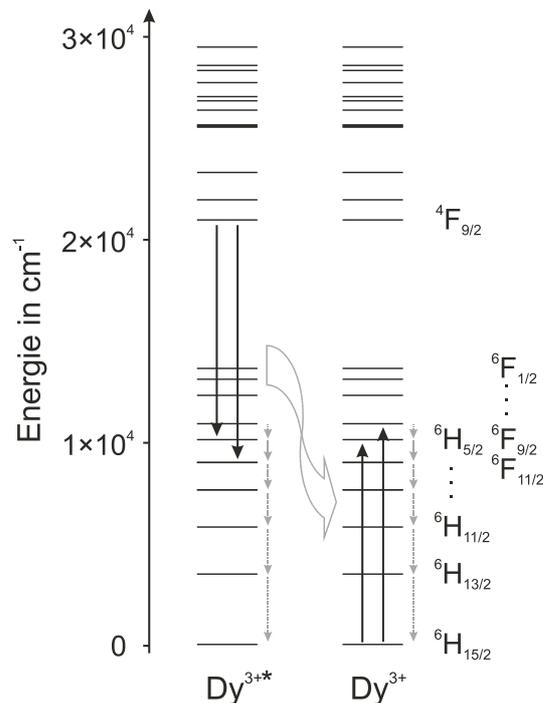


Abbildung 4.2: Energieniveauschemen für zwei Dy³⁺-Ionen und Veranschaulichung der Fluoreszenzlöschung durch Kreuzrelaxation: Dabei gibt das angeregte Ion (links *) einen Teil seiner Energie an das nicht angeregte Ion (rechts) ab. Die Desaktivierung der verbliebenen Anregung erfolgt durch „strahlungslosen“ Energietransfer an das umgebende Gitter (graue Pfeile).

Da die energetischen Abstände zu den tiefer liegenden Energieniveaus klein sind (Größenordnung 1000-3000 cm⁻¹), können diese Energiedifferenzen durch Anregung der Gitterschwingungen der Glasstruktur abgegeben werden und beide Ionen gehen „strahlungslos“ (d. h. ohne Emission im Sichtbaren) in den Grundzustand über. Diese Desaktivierung ist durch die grauen unterbrochenen Pfeile dargestellt. Den gesamten Prozess nennt man Kreuzrelaxation. Ähnliche Prozesse können auch in Sm³⁺-dotierten Gläsern stattfinden. Dabei werden das Sm³⁺-Fluoreszenzniveau ⁴G_{5/2} desaktiviert und nahe gelegene, nicht angeregte Sm³⁺-Ionen in die Niveaus ⁶F_{5/2} bis ⁶F_{11/2} gehoben (vgl. Abb. 1.4). Auch die blaue Fluoreszenz von Terbium III und die Fluoreszenz der meisten anderen Seltenen Erden können auf diese Weise gelöscht werden. Eine entscheidende Rolle spielt dabei neben den Phononen-Energien der jeweiligen Glasstruktur auch der OH-Gehalt der Gläser und die Dotierungskonzentration der fluoreszierenden Ionen. So steigt der Wechselwirkungsparameter γ erwartungsgemäß mit steigender Dotierung und tendenziell auch mit steigendem Phosphatgehalt. Der um ein Vielfaches höhere OH-Gehalt in reinem Phosphatglas P 100 spiegelt sich aber in den ermittelten γ -Werten nicht wider.

Bisherige Untersuchungen zur Korrelation von OH-Gehalt und Wechselwirkung zwischen fluoreszenten Ionen sind uneindeutig. Für Nd³⁺-dotiertes P 100- und Lanthan-Phosphat-Glas konnte eine stetige Zunahme der Wechselwirkung mit steigendem OH-

Gehalt bis zu E/d -Werten von ca. 6 cm^{-1} nachgewiesen werden, in Barium-Phosphat-Glas jedoch nicht [16]. Sehr hohe OH-Konzentrationen führen allerdings zu einer vollkommenen Löschung der Nd^{3+} -Fluoreszenz [63]. Untersuchungen an Er^{3+} -dotierten Phosphatgläsern lieferten für OH-Gehalte mit E/d -Werten unter 3 cm^{-1} ebenfalls nur uneindeutige Ergebnisse [19]. Der Einfluss der jeweiligen Glasstruktur scheint den Einfluss des OH-Gehaltes für E/d -Werte in diesen Größenordnungen bei weitem zu überwiegen. Detailliertere Untersuchungen an Sm^{3+} - oder Dy^{3+} -dotierten Meta- und Ultraphosphatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzungen könnten hier weiteren Aufschluss geben.

Ein zur soeben erklärten Desaktivierung analoger Prozess wurde auch in Terbium III-dotierten FP-Gläsern beobachtet. Hier wurde eine Verschiebung der Fluoreszenzabklingkurven zu niedrigen Zeiten deutlich. Diese Verschiebung resultierte aus einem schnelleren Fluoreszenzanstieg zu Beginn der Messung und einem spitzer ausgeprägten Peak des zeitlichen Fluoreszenzverlaufs (siehe z. B. Diagramme 3.16 und 3.17). Beide Effekte verstärken sich mit zunehmender Dotierungskonzentration und zunehmendem Phosphatgehalt. Sichtbar wird hier der Einfluss dieser beiden Parameter auf die Relaxation des Anregungsniveaus bei $29\,665 \text{ cm}^{-1}$. Wiederum liegen die Abstände zwischen den unmittelbar tiefer liegenden Energieniveaus im Bereich bis circa 2000 cm^{-1} (vgl. Abbildung 1.3). Die unregelmäßige Glasstruktur bewirkt eine Variation der energetischen Lage der Energieniveaus der einzelnen Terbiumionen und damit eine zusätzliche Verringerung der effektiven Energiedifferenzen zwischen den Niveaus verschiedener Tb^{3+} -Ionen. Diese Energiedifferenzen können unter Anregung der Gitterschwingungen oder durch Kreuzrelaxation mit nicht angeregten Tb^{3+} -Ionen abgegeben werden.

Wie schon in Abschnitt 1.2 beschrieben, liegen die charakteristischen Schwingungsenergien der Aluminium-Fluor-Bindungen bei circa 650 cm^{-1} , die Phononen-Energien der Phosphor-Sauerstoff-Bindungen sind wesentlich höher und liegen im Bereich zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} . Eine Desaktivierung des Anregungsniveaus wird also mit zunehmendem Phosphatgehalt effektiver, das heißt schneller. Aber auch größere Energiedifferenzen können auf diese Weise überwunden werden. So ist beispielsweise auch ein Einfluss des tendenziell steigenden OH-Gehaltes in phosphatreicheren Gläsern nicht auszuschließen (OH-Schwingungsenergie bei ca. 3600 cm^{-1}). Eine größere Bedeutung dürften hierbei aber Multiphononen-Relaxationen haben, also die gleichzeitige Anregung mehrerer Phononen unter Abgabe eines Energiequants der entsprechenden Energiesumme. Solche Prozesse können typischerweise zur Desaktivierung von Energiedifferenzen von bis zur 4- oder 5-fachen Phononen-Energie führen [64], die Wahrscheinlichkeit dafür sinkt jedoch mit zunehmender Energiedifferenz. Dies wird sehr deutlich, vergleicht man die Messungen des dynamischen Fluoreszenzverhaltens der blauen ($^5\text{D}_3$)- und grünen ($^5\text{D}_4$)-Terbium-Fluoreszenz. Die Messungen der blauen Fluoreszenz zeigen keinerlei Verzöge-

rungen am Anfang der Messung. Hier dominieren also die schnellen Phononenrelaxationen. Der energetische Abstand von knapp 6000 cm^{-1} zwischen ${}^5\text{D}_3$ - und nächsttiefer liegendem ${}^5\text{D}_4$ -Niveau kann zwar sowohl durch Multiphononen- als auch Kreuzrelaxation mit nicht angeregten Tb^{3+} -Ionen überwunden werden, in diesem Fall dauert der Relaxationsprozess aber wesentlich länger und macht sich als messbare Verzögerung in den dynamischen Fluoreszenzverläufen bemerkbar. Haben die angeregten Ionen jedoch das Niveau ${}^5\text{D}_4$ erreicht, verhindert die große Energielücke zum Niveau ${}^7\text{F}_0$ (ca. 14000 cm^{-1}) jegliche weitere „strahlungslose“ Relaxation und die Energiedifferenz muss durch Abstrahlung eines Photons im sichtbaren Spektralbereich überwunden werden. Aus diesem Grund beeinflussen Phosphatgehalt und Dotierungskonzentration zwar den anfänglichen zeitlichen Fluoreszenzverlauf, aber die Fluoreszenzlebensdauer des ${}^5\text{D}_4$ -Niveaus bleibt konstant.

Die Messungen an Dy^{3+} - und Sm^{3+} -dotierten Gläsern zeigen bei genauerer Betrachtung der Messkurven den selben Effekt, jedoch ist die Verschiebung der Peaklagen der zeitlichen Fluoreszenzverläufe hier weit weniger deutlich.

Für Europium II haltiges P 100 Glas wurde ein von den anderen Messungen abweichendes dynamisches Fluoreszenzverhalten festgestellt. Hier wurden auch bei schwach dotierten Proben keine monoexponentiellen Fluoreszenzverläufe gefunden. Försters Modell konnte die Messungen nicht beschreiben. Eine nähere Analyse der stark reduzierend geschmolzenen P 100-Gläser erbrachte aber das Ergebnis, dass das eingesetzte Reduktionsverfahren nicht nur das dreiwertige Europium reduziert, sondern auch den fünfwertigen Phosphor der Phosphatgruppen [58]. Der selbe Effekt ist auch für Ultraphosphatgläser beschrieben [65]. Dabei wird davon ausgegangen, dass Phosphor V in zwei Stufen zunächst zu Phosphor III und dann zu Phosphor 0 reduziert wird. Phosphor III hat eine s^2 -Konfiguration und sollte, wie andere s^2 -Ionen (z. B. Sn^{2+} , Pb^{2+} oder Sb^{3+}) eine starke Absorption im UV aufweisen. Diese Vermutung wurde durch Ehrt et al. [65] bestätigt. Der Nachweis des Phosphor 0 erfolgte durch Temperung der reduzierend geschmolzenen Glasproben; dabei bildeten sich gelbliche P^0 -Kolloide.

Spektroskopische Untersuchungen an diesen reduzierend geschmolzenen Ultraphosphat-Proben zeigen zudem einen bislang unbekanntem Absorptions- und Emissionspeak bei circa 270 und 420 nm, welcher wahrscheinlich dem Phosphor III zuzuschreiben ist. In diesen Bereichen liegen aber auch Absorption und Emission von Europium II, so dass diese zusätzlichen Banden in Europium-dotiertem P 100-Glas zunächst nicht auffielen. Erst die zeitaufgelösten Messungen deuteten auf diese zusätzliche Fluoreszenz hin. Die spektroskopische Lage und die recht große Halbwertsbreite der gefundenen Peaks machen es wahrscheinlich, dass in den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen neben der Europium II-Fluoreszenz auch diese Phosphor III-Fluoreszenz aufgezeichnet wurde. Nähere

statische und dynamische Fluoreszenz-Untersuchungen an undotierten, reduzierend geschmolzenen P 100-Proben könnten dies bestätigen.

Nicht auszuschließen ist auch ein Fluoreszenzbeitrag von Cu^+ -Ionen, da das zur Glasherstellung verwendete $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ oftmals mit Kupfer verunreinigt ist. Die Kupfergehalte können dabei bis 4 ppm betragen. Die Fluoreszenzeigenschaften von Kupfer I in P 100-Glas wurden bereits von Ehrt und Brettschneider untersucht [66]. Cu^+ konnte dabei schon bei sehr niedrigen Dotierungen von unter 1 ppm (ca. 10^{17} cm^{-3}) mittels Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen werden. Das Anregungsmaximum liegt bei circa 230 nm, die Fluoreszenz im Peak bei circa 450 nm. Auch diese Banden sind recht breit und überlagern sich mit den Eu^{2+} -Spektren. Eine Anregung mit dem Stickstofflaser bei 337 nm, also in der langwelligen Flanke des Cu^+ -Absorptionspeaks, ist allerdings wenig wahrscheinlich.

Bei diesen Messungen wird deutlich, wie sensitiv die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen sind. Sie können wesentliche Beiträge zur Aufklärung von Fluoreszenzeffekten liefern.

4.2 NBS-Gläser

Die Untersuchungen an **Duran**[®] zeigen weit weniger einheitliche Ergebnisse. Die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer ist allerdings für alle untersuchten Ionen sehr kurz. Sie liegt zumeist nahe der Werte für reines Phosphatglas P 100, was auf eine stark kovalente Bindungscharakteristik und eine schwache optische Basizität in der unmittelbaren Umgebung der dotierten Ionen schließen lässt. Die dynamischen Fluoreszenzverläufe bei niedrigen Dotierungen zeigen zumeist monoexponentielles Verhalten. Lässt man das eher exotische Sm^{2+} -Ion außer Acht, stellt Dy^{3+} die einzige Ausnahme dar. Hier wurden 2 Fluoreszenzkomponenten ermittelt, wobei eine jedoch nur recht schwach ausgeprägt ist.

Erhöht man die Dotierungskonzentration, ergibt sich für Samarium III und Dysprosium III eine merkliche Durchbiegung der Abklingkurven. Multiexponentielle Fits ermitteln zusätzliche Fluoreszenzkomponenten. Dieser Effekt kann jedoch nicht wie in den FP-Gläsern durch Försters Energietransfermodell beschrieben werden. Der Einfluss der Dotierungserhöhung und die Verkürzung der effektiven Fluoreszenzlebensdauer ist dafür in Duran[®] zu schwach. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre eine vermehrte Besetzung von Plätzen energetisch „ungünstigerer“ Lokalstruktur bei erhöhter Dotierung. Diese alternativen Plätze im Glasnetzwerk müssten sich aber wesentlich von den intrinsisch besetzten Plätzen unterscheiden, um eine derartig starke Durchbiegung der Kurven zu bewirken. Eine einfache Erhöhung der Varianz der lokalen Fluoreszenzlebensdauern, wie

für FP 00 diskutiert, würde nur in einer verstärkten Streuung der Messwerte resultieren, nicht aber in einem Durchbiegen der Kurve (siehe auch Abs. 2.4.2). Gegen die Hypothese der zusätzlichen Netzwerkplätze sprechen aber die Messungen an Europium III und Terbium III. Für Europium III wird gar keine Änderung der lokalen Bindungscharakteristik bei erhöhter Dotierung verzeichnet; für Terbium III ergibt sich zwar ein starker Effekt, dieser ist jedoch völlig anderer Natur als die Effekte für Samarium III und Dysprosium III.

Eine andere Deutungsmöglichkeit wäre eine Clusterung der Ionen mit zunehmender Dotierung. Solch eine Clusterung hätte auf die Fluoreszenzlebensdauern von Eu^{3+} und Tb^{3+} keinen Einfluss, da diese kein Konzentrationsquenchen zeigen, Dy^{3+} und Sm^{3+} wären aber stark von dem Effekt betroffen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der hoch dotierten Duranproben scheinen diese Theorie zu stützen. Es konnte eindeutig eine Entmischung der Proben in eine boratreiche Phase und eine SiO_2 -reiche Phase festgestellt werden, wobei sich alle untersuchten Seltenerdionen in der Boratphase akkumulieren. Da aber die intrinsischen Fluoreszenzlebensdauern von Eu^{3+} und Tb^{3+} kaum auf diese Umverteilung reagieren, müssten die lokalen Plätze der Ionen in der Boratphase den zuvor intrinsisch besetzten Plätzen im Glasnetzwerk sehr ähnlich sein. Eine Assoziation der dotierten Ionen mit Boratgruppen in der Glasmatrix scheint also auch bei niedrigen Dotierungskonzentrationen sehr wahrscheinlich.

Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration könnte zu einer Agglomeration solcher Seltenerd-assoziierten Boratgruppen und damit auch zu einer lokal erhöhten Seltenerd-konzentration in diesen Bereichen führen. Größere Ansammlungen dieser Art würden also eine kürzere Fluoreszenzlebensdauer der assoziierten Dy^{3+} - und Sm^{3+} -Ionen bewirken, während einzelne Seltenerdionen oder kleinere Agglomerationen nur geringfügig veränderte (längere) Fluoreszenzlebensdauern liefern. Bei besonders hoher Dotierung (ca. 10^{21} cm^{-3}) werden diese Ansammlungen schließlich so groß, dass sie auch makroskopisch als Entmischung sichtbar werden. In den dynamischen Fluoreszenzverläufen bleiben die Änderungen jedoch gering, da die hohe lokale Dotierungskonzentration zwar eine starke Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer (und damit eine stärkere Durchbiegung der Abklingkurven), aber auch eine starke Fluoreszenzlöschung dieser schnellen Fluoreszenzkomponente bewirkt. Das Intensitätsverhältnis zwischen langen und kurzen Fluoreszenzkomponenten könnte dabei also ungefähr konstant bleiben. So wären die gemessenen Fluoreszenzverläufe vollständig erklärbar. Gleichzeitig würde das bedeuten, dass diese Umverteilung und die damit verbundene Clusterung von Boratphase und Seltenerdionen mit dynamischen Fluoreszenzmessungen schon bei Dotierungen von nur 10^{19} cm^{-3} detektierbar wäre, während sie als Entmischung makroskopisch erst bei 100-fach höherer Dotierung sichtbar wird.

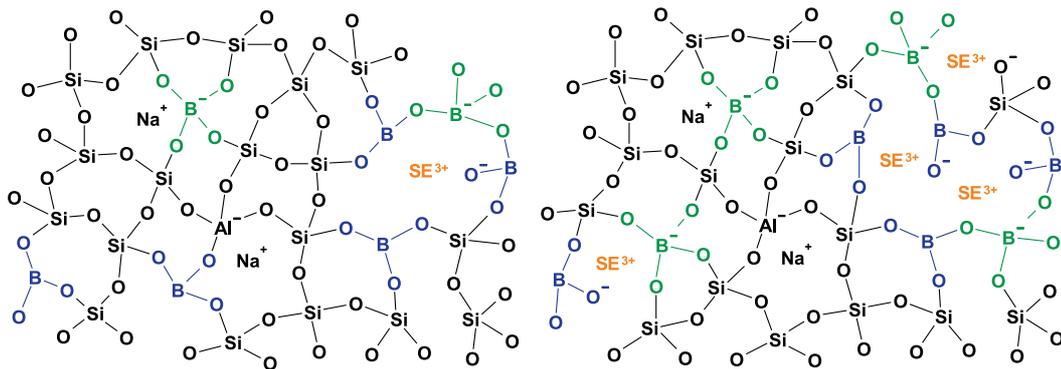


Abbildung 4.3: Koordinationsmöglichkeiten von Seltenerdionen (SE^{3+}) in Duranglas (schematisch): Linkes Teilbild: Bei niedrigen Dotierungskonzentrationen werden vereinzelt Trennstellen im SiO_2 -Netzwerk gebildet. Diese Positionen sollten vorzugsweise durch Seltenerdionen besetzt werden. Zusätzlich werden BO_3 -Gruppen in BO_4 -Gruppen umgewandelt. Rechtes Teilbild: Bei höheren Dotierungskonzentrationen agglomerieren sich Boratgruppen und Seltenerdionen (rechte Hälfte des Teilbildes), die Bildung von Seltenerdborat ist dabei möglich. Vereinzelt gibt es aber zusätzlich auch Seltenerdionen mit unveränderter Umgebung (links unten).

Abbildung 4.3 gibt ein stark vereinfachtes, zweidimensionales Strukturmodell von Seltenerd-dotiertem Duranglas wieder, das diese Überlegungen einbezieht: Wesentliches Merkmal der Duranstruktur ist das Netz von SiO_4 -Tetraedern, BO_3 -, BO_4 - und AlO_4 -Gruppen, welches nahezu keine Trennstellen enthält (vgl. Abb. 1.2 auf Seite 6). Durch Zugabe von Seltenerdoxid wird diese Netzstruktur aufgebrochen und einige Trennstellen entstehen. Zusätzlich werden BO_3 - in BO_4 -Gruppen umgewandelt. Die verbliebenen Seltenerdionen sollten aufgrund ihrer Größe und ihrer positiven Ladung vorzugsweise die entstandenen Trennstellen-Positionen besetzen (linkes Teilbild). Vorherrschend ist an diesen Plätzen aber trotzdem die Koordination mit brückenbildendem Sauerstoff. Wie die dynamischen Fluoreszenzuntersuchungen vermuten lassen, sind die Seltenerdionen dabei wahrscheinlich vor allem mit Boratgruppen assoziiert. Bei höheren Dotierungen (rechtes Teilbild) beginnen sich die Boratgruppen und die dotierten Seltenerdionen zu agglomerieren. Die höhere lokale Dotierungskonzentration an diesen Stellen führt für die dortigen Dy^{3+} - und Sm^{3+} -Ionen zu einer kürzeren effektiven Fluoreszenzlebensdauer. Die hauptsächliche Koordination mit Brückensauerstoff in diesen boratreichen Bereichen ist aber unverändert. Zum Teil ist auch eine Koordination mit Trennstellensauerstoff möglich.

Neben den beschriebenen Seltenerd-Borat-Agglomerationen existieren aber auch noch einzelne Seltenerdionen an Netzwerkplätzen mit unveränderter Lokalstruktur (links unten im rechten Teilbild). Deren Fluoreszenzlebensdauer ist von der erhöhten Dotierung nicht bzw. kaum beeinflusst. So entstehen also für Dy^{3+} - und Sm^{3+} -dotiertes Duranglas

bei einer Gesamtdotierungskonzentration von circa 10^{19} cm^{-3} zwei (oder mehrere) Fluoreszenzanteile mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern. Bei noch höheren Dotierungen verstärkt sich die Agglomeration von Seltenerdionen und Boratgruppen, die effektive Fluoreszenzlebensdauer der Dy^{3+} - und Sm^{3+} -Ionen in diesen Bereichen sinkt weiter, was zu einer noch stärkeren Durchbiegung der Messkurven führt. Bei einer Dotierung von 10^{21} Ionen pro cm^3 wird dieser Prozess schließlich auch makroskopisch als Entmischung sichtbar (nicht dargestellt).

Diese Vermutung wird durch Entmischungsuntersuchungen am System Lathanoxid/Borsäure bzw. Seltenerdoxid/Borsäure gestützt [67, 68]. Beide Systeme besitzen eine ausgeprägte, stabile Mischungslücke für Boratgehalte größer 70-75 Mol%. Dieser Bereich der Nichtmischbarkeit wird durch 2 mögliche Mischphasen begrenzt: eine sehr Seltenerdarme Mischphase (B_2O_3 -Gehalt > 99 Mol%) und in geringerem Maße auch eine Phase mit einer ungefähren Zusammensetzung von $1(\text{SE/La})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Diese beiden Möglichkeiten könnten das Analogon zu den gefundenen zwei Lebensdauern darstellen, wobei die Seltenerd-arme Phase der langen Lebensdauer entspräche und die kurze Komponente der 1:3-Mischphase.

Untersuchungen zur Kristallstruktur von Seltenerdboraten zeigen zusätzlich, dass im Seltenerdboratkristall im Wesentlichen die Zusammensetzungsverhältnisse $1\text{SE}_2\text{O}_3 : 3\text{B}_2\text{O}_3$, 1:1 und 3:1 bevorzugt werden. Eine Kristallisation in den Entmischungsbereichen von Duranglas in diesen Zusammensetzungsverhältnissen ist also denkbar. Nebenher können aber auch unzählige andere stabile Seltenerdborat-Strukturen verschiedenster Stöchiometrien und Koordinationsmöglichkeiten gebildet werden [69].

Terbium III zeigt in Duranglas ein besonderes Verhalten. Hier wird ab Dotierungskonzentrationen von 10^{20} cm^{-3} eine zweite, aber sehr schnelle Fluoreszenzkomponente ermittelt. Da für den beobachteten Fluoreszenzübergang kein Energietransfer und damit keine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer durch Quenchingprozesse möglich ist, muss diese zweite Fluoreszenzkomponente durch Terbiumionen an anderen Plätzen in der Glasstruktur bedingt sein. Da sich alle Seltenerdionen mit Boratgruppen assoziieren, ist es wahrscheinlich, dass auch diese, anders koordinierten Terbiumionen Borat-assoziiert sind. Die extrem kurze Fluoreszenzlebensdauer lässt dabei auf eine stark kovalente Bindung der Ionen schließen. Möglich wäre also zum Beispiel die Bildung eines Terbiumborates innerhalb der Entmischungsbereiche von Duran[®], also eine teilweise Kristallisation in diesen Entmischungsbereichen. Auch diese Strukturänderung ist mit dynamischen Fluoreszenzmessungen detektierbar, bevor sie makroskopisch sichtbar wird.

Europium III zeigt dieses Verhalten nicht. Allerdings könnte der kleine Offset der Messung bei einer Dotierung von 10^{21} Eu^{3+} pro cm^3 dieselbe Ursache haben, wie der anfäng-

liche steile Abfall der entsprechenden Terbium-Messungen. Der Effekt wäre in diesem Fall aber wesentlich schwächer ausgeprägt als für Terbium. Generell kann man sagen, dass Seltenerdionen eine Vielzahl verschiedener Kristallstrukturen mit Boraten bilden und (trotz ihrer Ähnlichkeit) in Abhängigkeit von ihren Atomradien auch verschiedene Kristallstrukturen bevorzugen [69, 70, 71]. Ein unterschiedliches Verhalten von Europium und Terbium ist in diesem System also nicht auszuschließen.

Dysprosium und Samarium können prinzipiell auch Seltenerdborate bilden, diese wären aber aufgrund ihres hohen Dy^{3+} - und Sm^{3+} -Gehalts und der damit verbundenen Fluoreszenzlöschung nicht mit den hier verwendeten Untersuchungsmethoden detektierbar.

Wiederum andere Ergebnisse liefern die Messungen an **NBS1-Glas**. Hier zeigen sich bei allen untersuchten Ionen auch für niedrige Dotierungen mindestens zwei Fluoreszenzkomponenten. Dies ist insbesondere für Europium III und Terbium III bemerkenswert, da die dynamische Fluoreszenz dieser Ionen nicht durch Energietransferprozesse, sondern nur durch die Lokalstruktur um diese beeinflusst wird. Eine Dotierungserhöhung führt zu einer zusätzlichen Verkürzung aller Fluoreszenzkomponenten und damit auch zu einer leichten Verkürzung der gesamten Fluoreszenz. Eine Dotierungserhöhung bewirkt also eine leichte Veränderung der Lokalstruktur der Netzwerkplätze der dotierten Ionen. Für Dysprosium III und Samarium III bewirkt eine Dotierungserhöhung –ähnlich wie in FP-Gläsern– eine starke Verkürzung der effektiven Fluoreszenz. Diese Verkürzung ist zweifelsohne auf dieselben Energietransferprozesse wie bereits in der Diskussion der Ergebnisse für FP-Gläser beschrieben, zurückzuführen. Jedoch passen die Fits der Fluoreszenzabklingkurven mit Försters Modell in NBS1-Glas wesentlich schlechter zu den Messergebnissen als für FP-Gläser. Besonders hoch sind die Abweichungen für Dysprosium III. Försters Modell kann also die gemessenen Fluoreszenzverläufe nur ungenügend beschreiben. Die Fluoreszenz von Dy^{3+} und Sm^{3+} muss also ebenfalls durch zusätzliche Faktoren beeinflusst sein. Interessant ist dabei der Fakt, dass die Lebensdauer der kürzeren intrinsischen Fluoreszenzkomponente für alle vier Ionen erstaunlich nahe an der jeweiligen intrinsischen Fluoreszenzlebensdauer für Duran[®] liegt.

Denkbar wäre in NBS1 also die Ausbildung von zwei verschiedenen Lokalstrukturen für die dotierten Ionen: Zum einen Netzwerkplätze mit recht hohen ionischen Bindungsanteilen, welche für die dortigen Seltenerdionen zu vergleichsweise langen Fluoreszenzlebensdauern führen und andererseits Plätze, die den dotierten Ionen eine ähnliche Lokalstruktur wie in Duranglas, also schwach ionischen Bindungscharakter und niedrige lokale optische Basizität bieten.

Das wesentliche Merkmal der NBS1-Glasstruktur ist –im Gegensatz zu Duran[®]– die Vielzahl an Trennstellen. Die dotierten Seltenerdionen sollten also vorzugsweise diese Trennstellen-Positionen besetzen. Abweichend zur Duranstruktur ist hier eine Koordinie-

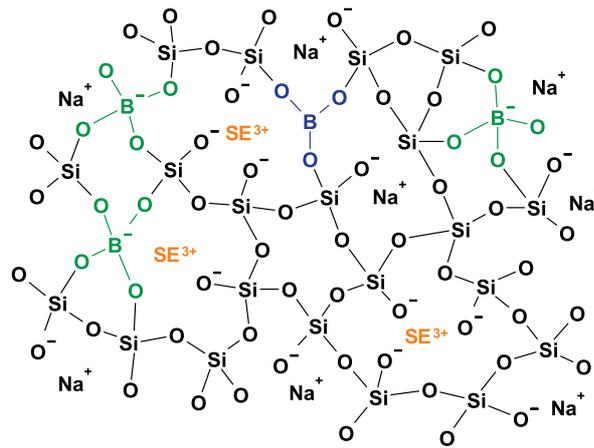


Abbildung 4.4: Koordinationsmöglichkeiten von Seltenerdionen (SE^{3+}) in NBS1-Glas (schematisch): In NBS1-Glas besteht die Möglichkeit zweier verschiedener Lokalstrukturen an den Netzwerkplätzen der dotierten Ionen: Einerseits eine Trennstellendominierte Position, hier wird die dreifach positive Ladung der SE-Ionen durch drei Trennstellensauerstoffionen kompensiert; andererseits eine teilweise Koordination der SE-Ionen mit BO_4^- -Gruppen.

rung mit jeweils drei Trennstellensauerstoffionen möglich. Solche Netzwerkplätze müssten aufgrund ihres recht starken ionischen Charakters zu einer verhältnismäßig langen Fluoreszenzlebensdauer der dortigen Seltenerdionen führen. Möglich ist in NBS1 aber auch eine (zumindest teilweise) Ladungskompensation durch BO_4^- -Gruppen. Deren negative Ladung ist auf die gesamte BO_4 -Gruppe verteilt und die unmittelbare ionische Wirkung auf das benachbarte Seltenerdion gering. Ein so koordiniertes Seltenerdion müsste also eine geringere Fluoreszenzlebensdauer aufweisen. In Abbildung 4.4 sind beide Koordinationsmöglichkeiten von Seltenerdionen (SE) in der NBS1-Glasstruktur dargestellt.

Eine Erhöhung des Seltenerdoxidanteils (SE_2O_3) in der Glaszusammensetzung führt einerseits zwar zur Generierung zusätzlicher Trennstellen, könnte aber auch, wie bereits für Duran[®] beschrieben, zu einer Umwandlung von verbliebenen BO_3 -Gruppen zu BO_4 -Gruppen führen. Im Mittel würde so also die Kovalenz der Netzwerkplätze der Seltenerdionen erhöht und die durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern würden mit zunehmender Dotierungskonzentration wie beobachtet abnehmen.

Denkbar ist für Duran[®] und NBS1 zusätzlich ein Einfluss des OH-Gehaltes, die E_d -Werte liegen jedoch für beide Gläser unter $1,5 \text{ cm}^{-1}$ und damit wesentlich tiefer als beispielsweise für P 100-Glas. Somit ist also ein maßgeblicher Einfluss des OH-Gehaltes auf die erhaltenen Fluoreszenzverläufe auszuschließen, wenn generell auch ein geringer Beitrag denkbar ist.

Zusammenfassung

Dynamische Fluoreszenzmessungen erweisen sich als sehr sensitive Methode zur Analyse der Lokalstruktur Seltenerd-aktivierter Gläser. Mit dynamischen Fluoreszenzmessungen lassen sich auf relativ einfachem Weg Strukturänderungen in Gläsern detektieren, bevor sie mit dem bloßen Auge oder z. B. mittels elektronenmikroskopischen Untersuchungen sichtbar werden. Der zentrale Parameter dieses Verfahrens ist die Fluoreszenzlebensdauer.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass der zeitlich aufgelöste Fluoreszenzverlauf stark vom lokalen Bindungscharakter der dotierten Ionen abhängt. Eine ionische Umgebung bewirkt für alle untersuchten Ionen eine lange Fluoreszenzlebensdauer; eine eher kovalente Umgebung bewirkt eine Verkürzung der Fluoreszenz. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Art des verwendeten Ions und der Art des beobachteten Fluoreszenzübergangs; es konnte gleichermaßen für d-f-Übergänge mit sehr kurzer Fluoreszenzlebensdauer und f-f-Übergänge mit um Größenordnungen höher liegenden Lebensdauern nachgewiesen werden.

Die bei den Untersuchungen verwendeten Seltenerdionen zeigen prinzipiell verschiedenartiges dynamisches Fluoreszenzverhalten. Dysprosium III und Samarium III neigen ab Dotierungskonzentrationen von circa 10^{19} Ionen pro cm^3 zu Fluoreszenzlöschung. Verantwortlich hierfür sind Kreuzrelaxationsprozesse zwischen angeregten und nahe gelegenen, nicht angeregten Ionen desselben Elementes. Diese Energietransferprozesse und die damit verbundene Desaktivierung der (sichtbaren) Fluoreszenz verkürzen die effektive Fluoreszenzdauer; bei Dotierungen von über 10^{20} Ionen pro cm^{-3} wird dieser Effekt erheblich. Die resultierenden zeitlichen Fluoreszenzverläufe lassen sich in Fluorid-Phosphat-Gläsern relativ gut mit Försters Fluoreszenzmodell beschreiben. Die Effektivität des Energietransfers nimmt dabei mit Dotierungskonzentration und Phosphatgehalt im FP-Glas zu. Je höher der Phosphatgehalt, desto stärker ist aber auch die Abweichung von Försters Modell. Dysprosium III und Samarium III lassen sich also zum Nachweis konzentrationsabhängiger Effekte –wie z. B. Clusterung– verwenden.

Europium III, Europium II und die Terbium III-Fluoreszenz aus dem 5D_4 -Niveau zeigen prinzipiell keine Fluoreszenzlöschung. Die großen Energielücken in den Energieniveauschemen dieser Ionen verhindern phononen-gekoppelte Desaktivierungs- oder Kreuzrelaxationsprozesse. Die dynamischen Fluoreszenzverläufe sind also nur durch die Lokalstruktur um die dotierten Ionen beeinflusst. Insbesondere Europium III und Terbium III sind also für Strukturanalysen mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen geeignet; Europium II ist allerdings schwer herzustellen und eventuell verbliebenes Eu^{3+} führt schnell zur unerwünschten Desaktivierung der Eu^{2+} -Fluoreszenz durch Energietransferprozesse und damit zur Verfälschung der Messergebnisse.

Die Untersuchungen an Fluorid-Phosphat-Gläsern zeigen in Verbindung mit Modellrechnungen, dass die dotierten Seltenerdionen überraschend homogen in der Glasstruktur verteilt sind. Die Messungen an Eu^{3+} - und Tb^{3+} -dotierten FP-Gläsern liefern für nahezu alle Dotierungskonzentrationen und FP-Glastypen monoexponentielle Fluoreszenzabklingkurven. Unter Annahme einer Gaußverteilung der Fluoreszenzlebensdauern der dotierten Ionen durch verschiedene Lokalstrukturen an den Plätzen der Ionen im Glasnetzwerk konnte die Standardabweichung dieser Lebensdauern auf circa 2% abgeschätzt werden.

Die Messungen an Europium III- und Terbium III-dotierten Natriumborosilicatgläsern lieferten, je nach Glastyp, ebenfalls unterschiedliche Fluoreszenzcharakteristika. So bewirken Netzwerkplätze mit stark kovalentem Bindungscharakter und schwacher lokaler optischer Basizität (z. B. durch Koordination mit brückenbildendem Sauerstoff) eine vergleichsweise kurze Fluoreszenzlebensdauer, Positionen mit stark ionischem Bindungscharakter und hoher lokaler optischer Basizität (Koordination mit Trennstellensauerstoff) bewirken eine längere Fluoreszenzlebensdauer der dortigen Seltenerdionen. Diese Ergebnisse stützen die bisherigen Strukturmodelle für optisch saures Duranglas und NBS1-Glas mit hoher optischer Basizität. Überraschenderweise wurde aber für beide Gläser eine inhomogene Verteilung der Seltenerdionen nachgewiesen. In NBS1-Glas lassen die Messergebnisse generell auf zwei verschiedene Netzwerkplätze der Seltenerdionen in der Glasstruktur schließen: Neben den vermuteten Positionen mit hoher lokaler optischer Basizität scheinen auch Plätze mit schwacher lokaler optischer Basizität durch die dotierten Ionen besetzt zu sein. Im Duranglas deuten die Ergebnisse auf eine Clusterung der Seltenerdionen in Verbindung mit einer Agglomeration der Boratgruppen hin. Elektronenmikroskopische Untersuchungen und zusätzliche Messungen an reinem, Seltenerd-dotiertem Boratglas stützen diese Ergebnisse.

Die Sensitivität der dynamischen Fluoreszenzmessungen wird in den Versuchen mit Terbium III-dotiertem Duranglas und Europium II-dotiertem P 100-Glas deutlich. In beiden Messreihen wurden zusätzliche, bisher unbekannte Fluoreszenzbeiträge entdeckt. Nähere Untersuchungen des Effektes in Duran® deuten auf die Bildung eines Terbiumborates hin; die Messungen an reduzierend geschmolzenem P 100 lassen einen Fluoreszenzbeitrag von Phosphor III oder einwertigem Kupfer vermuten. In statischen Spektren sind beide Effekte bisher nicht aufgefallen.

Der OH-Gehalt hat in den untersuchten Glasproben nur geringen Einfluss auf die dynamischen Fluoreszenzverläufe. Grund hierfür sind die grundsätzlich niedrigen E/d -Werte von reichlich 1 cm^{-1} (Borosilicatgläser) und weit darunter (FP-Gläser). Einzig in reinem Phosphatglas lag der OH-Gehalt wesentlich höher, ein merklicher Einfluss auf die Messergebnisse war aber nicht zu verzeichnen.

Die Untersuchungen an Europium II & III und an Samarium II zeigen deutlich den Fluoreszenzlebensdauerunterschied zwischen „verbotenen“ f-f-Übergängen und Laporte-erlaubten d-f-Übergängen. Während die „verbotene“, schmalbandige f-f-Emission in der Regel Fluoreszenzlebensdauern im Millisekundenbereich aufweist, liegen die entsprechenden Werte für d-f-Übergänge im Mikrosekundenbereich. Grob gesprochen ist also die Übergangswahrscheinlichkeit für d-f-Übergänge um den Faktor 1000 höher als für f-f-Übergänge.

Mit den Messungen an Europium III-dotierten Gläsern konnte die Wirksamkeit eines weitaus preiswerteren Messverfahrens für zeitlich aufgelöste Fluoreszenzmessungen demonstriert werden. Dabei wird die Anregung der Proben durch einen recht teuren Stickstofflaser durch die Anregung mittels wesentlich preiswerteren, hoch intensiven LED-Arrays ersetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind mit den Messergebnissen der ursprünglichen Methode konsistent.

Anhang A

Einige nicht im Ergebnisteil gezeigte Messkurven und Auswertungen

Anhang A enthält Diagramme zu einigen nicht im Ergebnisteil dargestellten Messungen und den zugehörigen Auswertungen. Zur besseren Übersicht wurde dort auf diese verzichtet.

A.1 Terbium III-dotierte Gläser

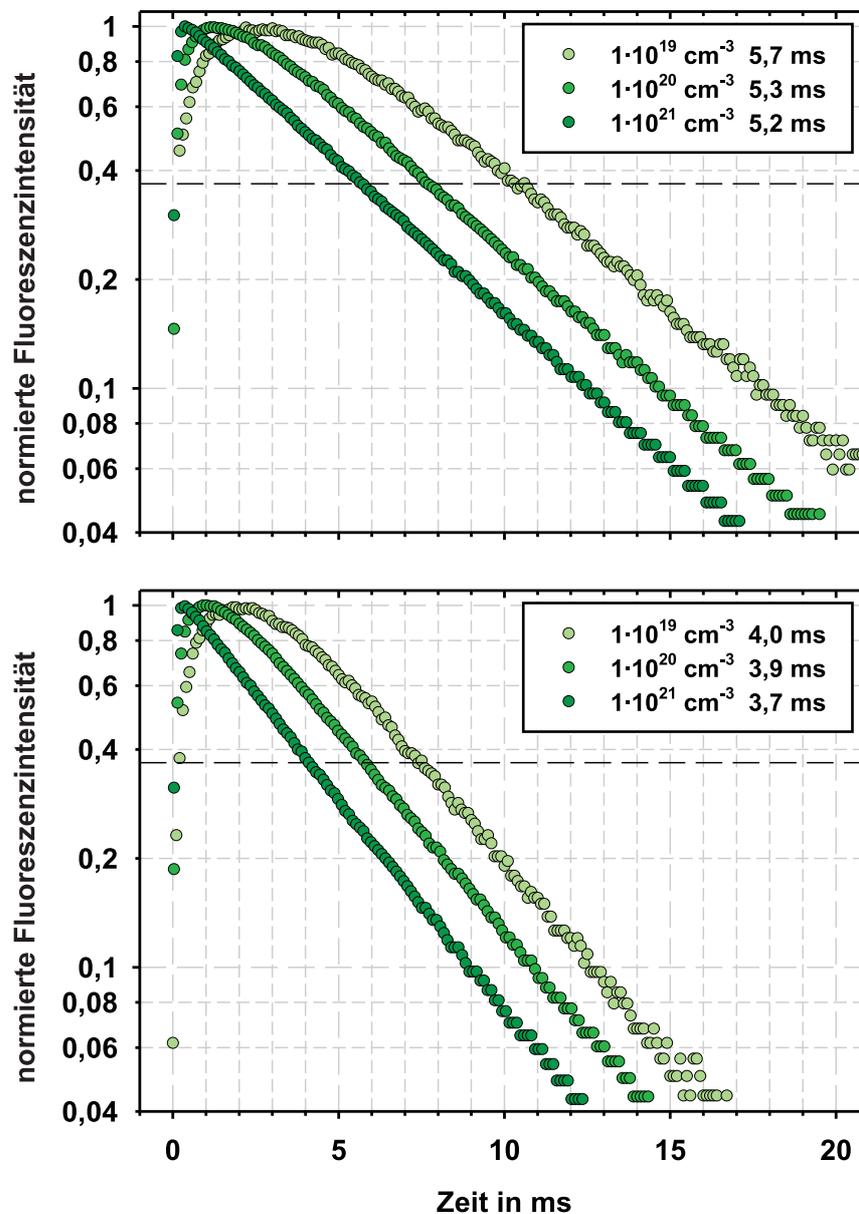


Abbildung A.1: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm⁻³ Tb³⁺-dotierten FP-Gläsern bei ca. 545 nm: Oberes Diagramm zeigt die Messungen für FP 03-Glas, unteres die Messungen für FP 20. In beiden Messreihen bewirkt eine Dotierungserhöhung eine Verschiebung der Kurven zu kürzeren Zeiten, der letztendliche Fluoreszenzabfall verläuft aber immer parallel, ist also von der Dotierungskonzentration nahezu unbeeinflusst. In der Legende sind die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

A.2 Dysprosium III-dotierte Gläser

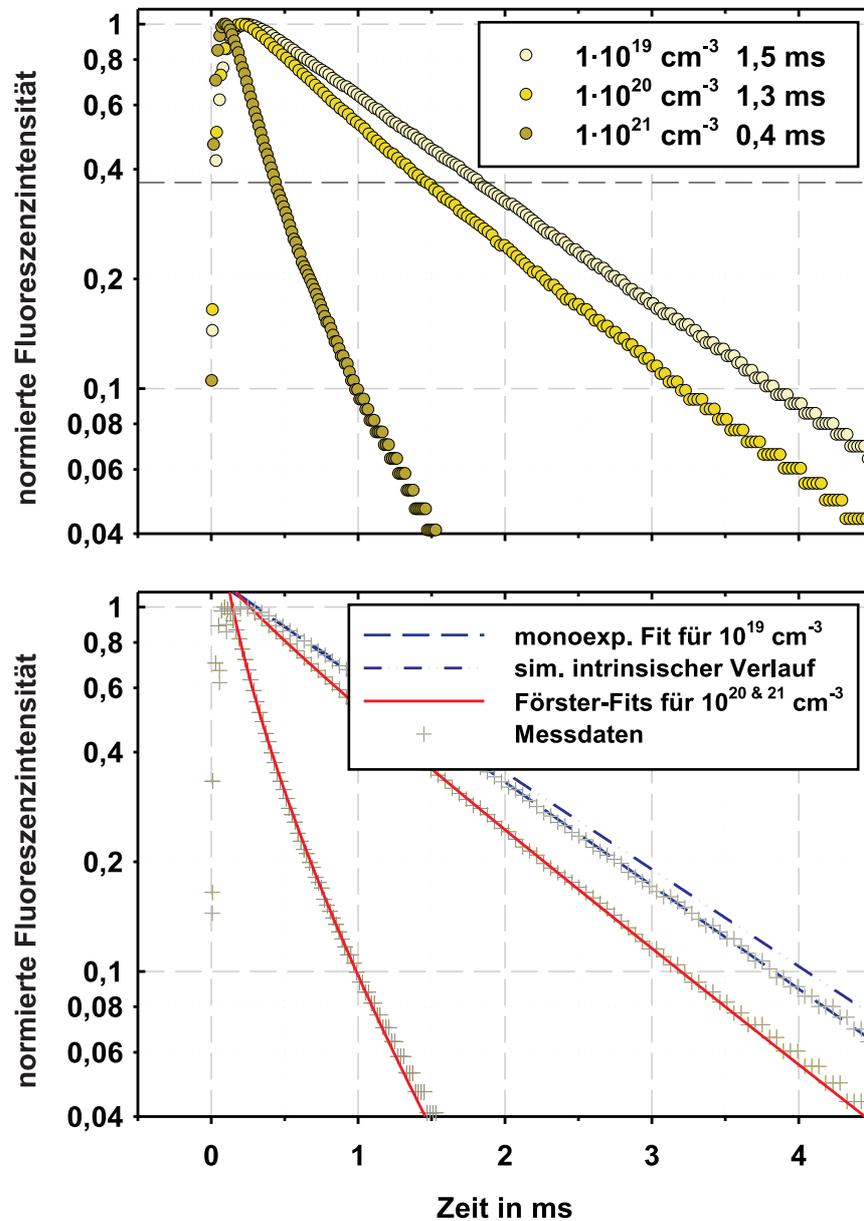


Abbildung A.2: Oberes Diagramm: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Dy³⁺-dotiertem FP 03-Glas: Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration beschleunigt den Fluoreszenzprozess. In der Legende sind als Richtwert die effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Unteres Diagramm: Fits derselben Messkurven: Die Messung bei 10^{19} cm^{-3} wurde monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus letztem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{19} cm^{-3} ist gering. Auch können die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

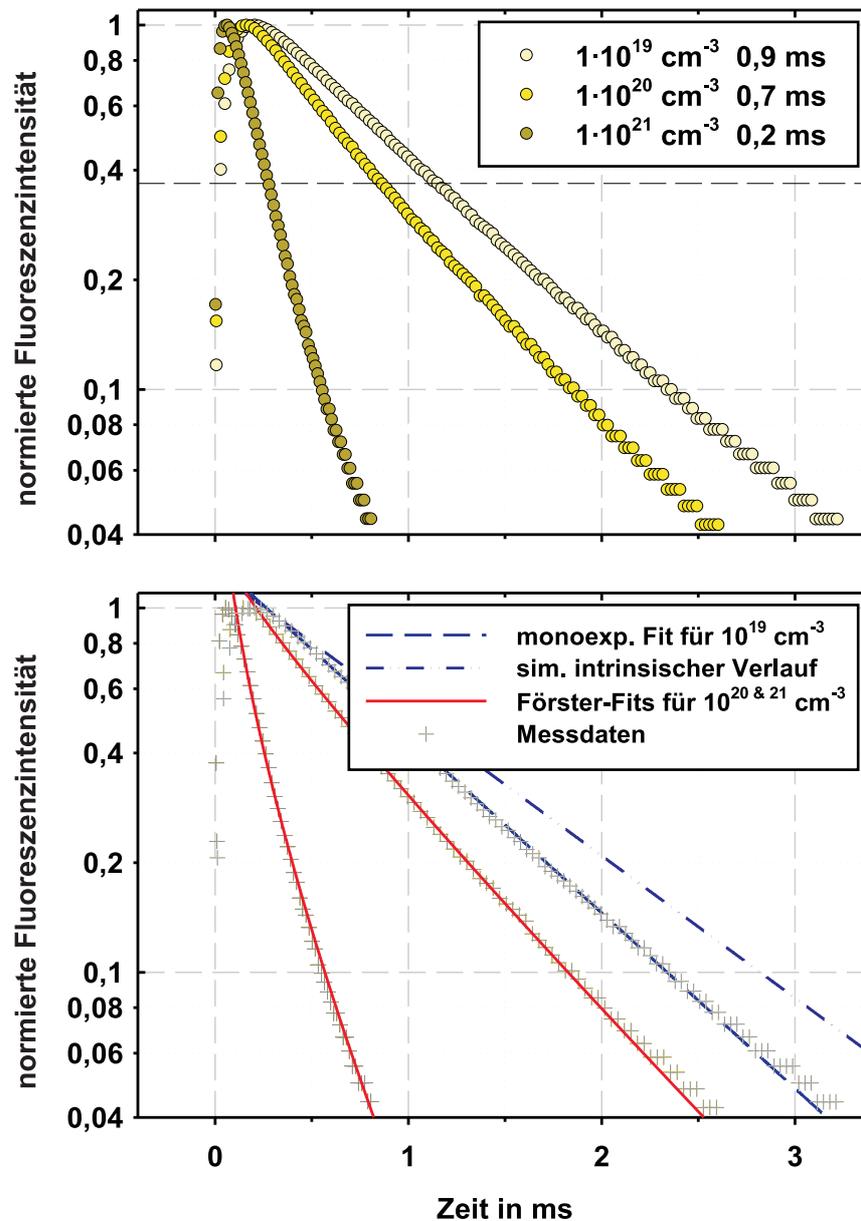


Abbildung A.3: Oberes Diagramm: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{19} , 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} Dy³⁺-dotiertem P 100-Glas: Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration beschleunigt den Fluoreszenzprozess. In der Legende sind als Richtwert die effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Unteres Diagramm: Fits derselben Messkurven: Die Messung bei 10^{19} cm^{-3} wurde sowohl monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) als auch mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus diesem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{19} cm^{-3} ist merklich größer als bei den weniger phosphathaltigen FP-Gläsern. Die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen können trotzdem noch gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

A.3 Samarium III-dotierte Gläser

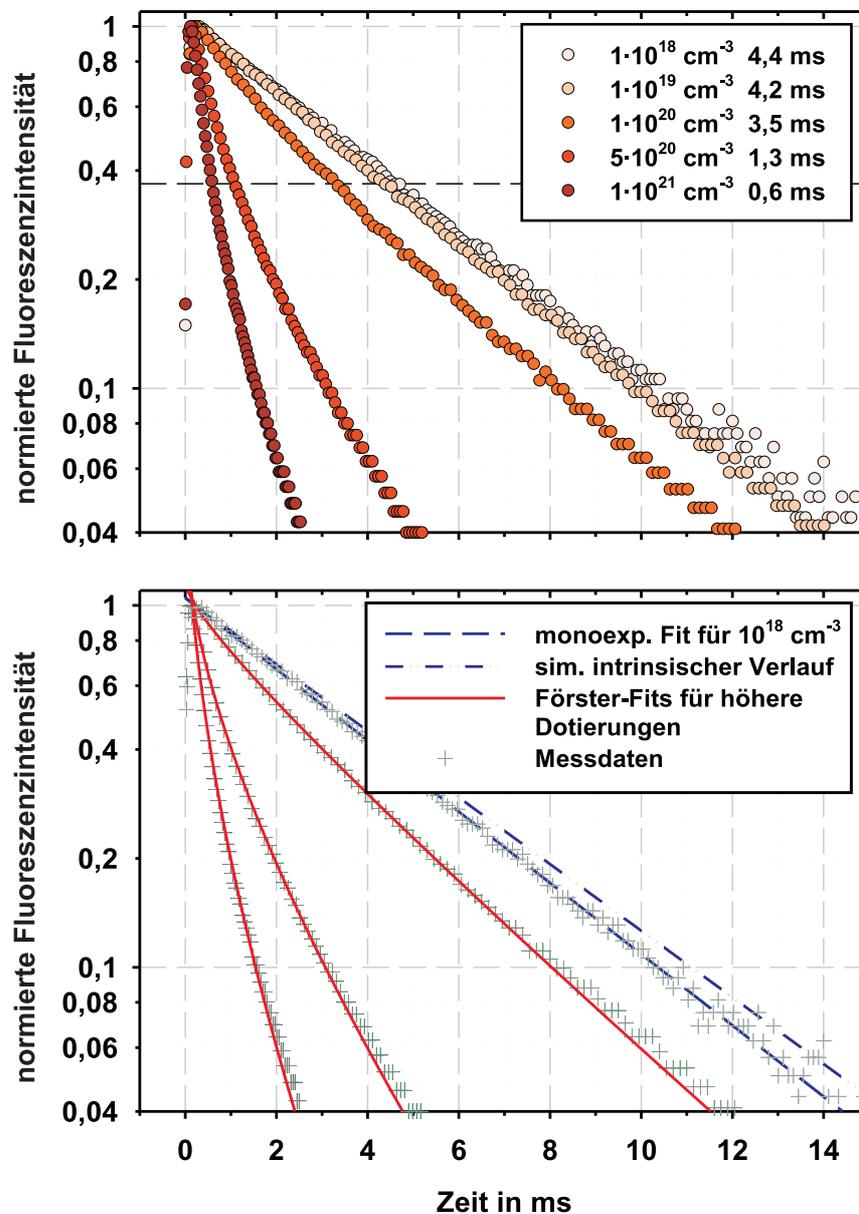


Abbildung A.4: Oberes Diagramm: Fluoreszenzabklingkurven von 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} , $5 \cdot 10^{20}$ und 10^{21} cm^{-3} Sm^{3+} -dotiertem FP 20-Glas: Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration beschleunigt den Fluoreszenzprozess. In der Legende sind als Richtwert die effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Unteres Diagramm: Fits derselben Messkurven (ohne 10^{19} cm^{-3}): Die Messung bei 10^{18} cm^{-3} wurde sowohl monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) als auch mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus diesem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10^{18} cm^{-3} ist nur gering. Auch können die Messungen bei höheren Dotierungskonzentrationen relativ gut durch Förster-Fits beschrieben werden (rote Kurven).

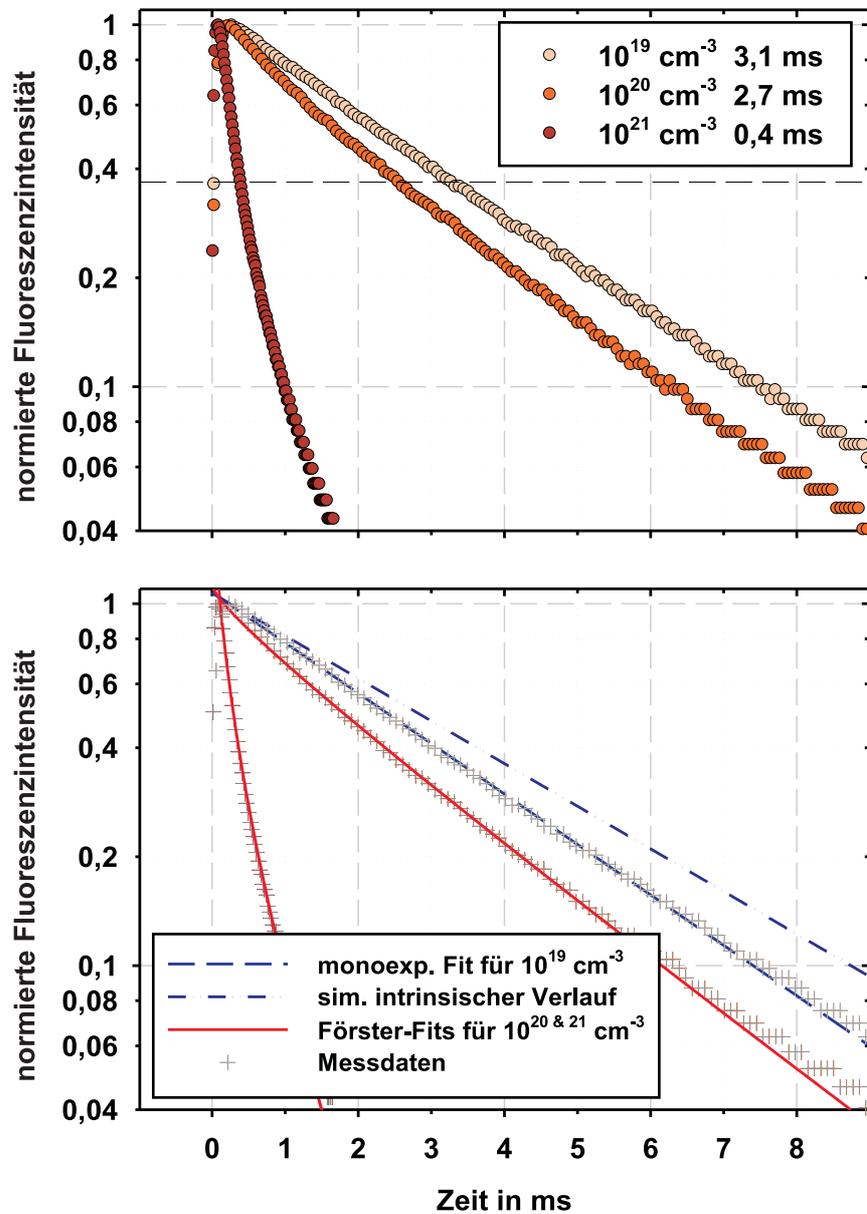


Abbildung A.5: Oberes Diagramm: Fluoreszenzabklingkurven von 10¹⁹, 10²⁰ und 10²¹ cm⁻³ Sm³⁺-dotiertem P 100-Glas: Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration beschleunigt den Fluoreszenzprozess. In der Legende sind als Richtwert die effektiven Fluoreszenzlebensdauern angegeben.

Unteres Diagramm: Fits derselben Messkurven: Die Messung bei 10¹⁹ cm⁻³ wurde monoexponentiell (blaue, unterbrochene Kurve) und mit dem freien Förster-Fit gefittet. Aus letztem resultiert der simulierte intrinsische Fluoreszenzverlauf (dunkelblaue, gepunktet unterbrochene Linie). Die Abweichung dessen von der Messung bei 10¹⁹ cm⁻³ ist merklich größer als bei den weniger phosphathaltigen FP-Gläsern. Die Förster-Fits bei höheren Dotierungskonzentrationen zeigen leichte Abweichungen von den Messwerten (rote Kurven).

Literaturverzeichnis

- [1] MAIMAN, T. H.: Stimulated optical radiation in ruby. In: *Nature* 187 (1960), S. 493
- [2] SNITZER, E.: Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961), S. 444
- [3] ENGEL, A. ET AL.: Standard zur Referenzierung von Lumineszenzsignalen. In: *Patentschrift DE 10 2006 009 196 A1 2006.09.07* (2006)
- [4] BLACKWOOD, E.: Fluorescence lifetime gives sensitivity upgrade. In: *Optics & Laser Europe* Issue Jan. (2007), S. 23
- [5] EHRT, D.: Grundlagenuntersuchungen für die Entwicklung von Fluorophosphat- und Fluoroaluminatgläsern mit extremer positiver anomaler relativer Teildispersion. In: *Dissertation B, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (1984)
- [6] SEEBER, W.: Zur Entwicklung und Charakterisierung effizienzgesteigerter Nd^{3+} -Lasermaterialien auf Fluor-Phosphat-Glasbasis. In: *Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (1987)
- [7] LEDIG, M.: Spektroskopie und Lasereigenschaften mehrfach sensibilisierter Er^{3+} -Fluoroaluminatgläser. In: *Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (1989)
- [8] SEEBER, W.: Kombination experimenteller und theoretischer Methoden der Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie zur Entwicklung amorpher Materialien für Optik und Optoelektronik – Am Beispiel von Fluorid-Phosphatgläsern –. In: *Dissertation B, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (1995)
- [9] TÖPFER, T.; HEIN, J.; PHILIPPS, J.; EHRT, D.; SAUERBREY, R.: Tailoring the nonlinear refractive index of fluoride-phosphate glasses for laser applications. In: *Appl. Phys. B* 71 (2000), S. 203
- [10] PHILIPPS, J. F.: Kompakte diodengepumpte Erbium-Ytterbium-Glaslaser. In: *Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (2001)

- [11] EHRT, D.: Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers. In: *Curr. Opin. Sol. State Mat. Sci.* 7 (2003), S. 135
- [12] EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.: Seltenerdionen als Indikatoren und aktive Ionen in Gläsern für die Photonik. In: *Dissertation B, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (2000)
- [13] MÖNCKE, D.: Strahlungsinduzierte Defektbildung in CoO und NiO dotierten Gläsern. In: *Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (2001)
- [14] MÖNCKE, D.; EHRT, D.: Radiation-induced defects in CoO- und NiO-doped fluoride, phosphate, silicate and borosilicate glasses. In: *Glass Sci. Technol.* 75 (2002), S. 243
- [15] EHRT, D.; EBELING, P.: Radiation defects in borosilicate glasses. In: *Glass Technol.* 44 (2003), S. 46
- [16] EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; SEEGER, W.; EHRT, D.: Spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in phosphate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995), S. 191
- [17] EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; EHRT, D.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A.: Spectroscopic properties of rare earth ions in heavy metal oxide and phosphate containing glasses. In: *Proc. SPIE: Rare-earth-doped materials and devices III* 3622 (1999), S. 19
- [18] EHRT, D.; TÖPFER, T.: Preparation, structure and properties of Yb³⁺ FP laser glass. In: *Proc. SPIE: Inorganic optical materials II* 4102 (2000), S. 95
- [19] EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; EHRT, D.; PHILLIPS, J.; TÖPFER, T.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A.; FAT, R. W. S.: Properties of Er³⁺ doped glasses for waveguide and fiber lasers. In: *Proc. SPIE: Rare-earth-doped materials and devices IV* 3942 (2000), S. 29
- [20] HEIN, J.; KALUZA, M. C.; BÖDEFELD, R.; SIEBOLD, M.; PODLESKA, S.; SAUERBREY, R.: POLARIS: An all diode-pumped ultrahigh peak power laser for high repetition rates. In: *Laser and Nuclei (eds.: Schwoerer, H.; Magill, J.; Beleties, B.), Lecture Notes in Physics* 694 (2006)
- [21] CHAN, J. C. C.; ECKERT, H.: High-resolution ²⁷Al–¹⁹F solid-state double resonance NMR studies of AlF₃-BaF₂-CaF₂ glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001), S. 16
- [22] SAKIDA, S.; SHOJIYA, M.; KAWAMOTO, Y.: ²⁷Al MAS NMR study on anion coordination around Al³⁺ in AlF₃-BaF₂-BaCl₂-CaF₂-YF₃-EuF₃ glasses. In: *J. Fluor. Chem.* 106 (2000), S. 127

- [23] EHRT, D.; FUCHS, C.; VOGEL, W.: Kristallisation und optische Eigenschaften von Fluoroaluminatgläsern mit geringen Phosphatgehalten. In: *Silikattechnik* 35 (1984), S. I–IV
- [24] EHRT, D.; VOGEL, W.: Fluoroaluminatgläser: Einfluss von Phosphaten auf die Glasbildung im System $\text{MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-AlF}_3$. In: *Z. Chem.* 7 (1983), S. 37 & 111
- [25] BISCOE, J.; PINCUS, A. G.; SMITH, C. S.; WARREN, B. E.: X-ray study of lime-phosphate and lime-borate glasses. In: *J. Amer. ceram. Soc.* 24 (1941), S. 116
- [26] VOGEL, W.: *Glaschemie*. Berlin Heidelberg : Springer, 1992
- [27] SCHULZ, I.; HINZ, W.: Über die Konstitution des Glases. In: *Silikattechnik* 6 (1955), S. 235
- [28] WARREN, B. E.; BISCOE, J.: X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass. In: *J. Amer. ceram. Soc.* 21 (1938), S. 287
- [29] MÖNCKE, D.; EHRT, D.; ECKERT, H.; MERTENS, V.: Influence of melting and annealing conditions on the structure of borosilicate glasses. In: *Phys. Chem. Glasses* 44 (2003), S. 113
- [30] MÖNCKE, D.; EHRT, D.; VARSAMIS, C.-P. E.; KAMITSOS, E. I.: IR and Raman spectroscopic structural investigations of sodium boro-silicate glasses. *To be published*.
- [31] KALSING, H.: Experiences and problems in melting of high-silica glasses for chemical glassware. In: *Sprechsaal* 90 (1957), S. 220
- [32] EHRT, D.: Untersuchungen über die Verteilung von CoO und Fe_2O_3 auf die Mikrophasen des Glassystems $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. In: *Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (1973)
- [33] EHRT, D.; REISS, H.; VOGEL, W.: Einbau und Verteilung von Fe_2O_3 auf die Mikrophasen in Grundgläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. In: *Silikattechnik* 27 (1976), S. 304
- [34] EHRT, D.: Structure, properties and applications of borate glasses. In: *Glas Tech.* 41 (2000), S. 182
- [35] EHRT, D.; HERRMANN, A.: Photoluminescence behaviour of active ions in different glasses. In: *Verre* 11 (2005), S. 43
- [36] EHRT, D.: The effect of ZnO , La_2O_3 , PbO and Bi_2O_3 on the properties of binary borate glasses and melts. In: *Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 47 (2006), S. 669

- [37] REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K.: *Lasers and Excited States of Rare Earths*. Berlin Heidelberg : Springer, 1977
- [38] MÖNCKE, D.; EHRT, D.; VARSAMIS, C.-P. E.; KAMITSOS, E. I.; KALAMPOUNIAS, A. G.: Thermal history of a low alkali borosilicate glass probed by infrared and Raman spectroscopy. In: *Eur. J. Glass Sci. Technol. A* 47 (2006), S. 133
- [39] DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D.: Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. In: *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971), S. 6448
- [40] DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D.: An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. In: *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976), S. 373
- [41] TANABE, S.; YOSHII, S.; HIRAO, K.; SOGA, N.: Upconversion properties, multiphonon relaxation, and local environment of rare-earth ions in fluorophosphate glasses. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 4620
- [42] SCHÜTZ, A.: Untersuchungen zum Verhalten polyvalenter Ionen in Natriumborosilicatgläsern mit verschiedenen Methoden. In: *Dissertation A, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (2004)
- [43] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin New York : Walter de Gruyter, 1985
- [44] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAYNAK, K.: Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . In: *J. Chem. Phys.* 49 (1968), S. 4424
- [45] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAYNAK, K.: Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III. Tb^{3+} . In: *J. Chem. Phys.* 49 (1968), S. 4447
- [46] ELLENS, A.; MEIJERINK, A.; BLASSE, G.: ^6I emission and vibronic transitions of Eu^{2+} in KMgF_3 . In: *J. Lumin.* 59 (1994), S. 293
- [47] FRANCINI, R.; GRASSANO, U. M.; TOMINI, M.: Two-photon excitation spectra of divalent europium in cubic perovskite KMgF_3 . In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 7579
- [48] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAYNAK, K.: Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. VI. Eu^{3+} . In: *J. Chem. Phys.* 49 (1968), S. 4450
- [49] DUPONT, A.: Spectrum of Sm III. In: *J. Opt. Soc. Am.* 57 (1967), S. 867

- [50] HARDY, A. E.: The performance characteristics of yttrium oxysulfide - A new red phosphor for color television. In: *IEEE Transactions On Electron Devices* 15 (1968), S. 430
- [51] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F.: *Optical Spectroscopy Of Inorganic Solids*. Oxford New York : Oxford University Press, 1989. – 445 ff S
- [52] TÖPFER, T.; HEIN, J.; QUEDNAU, G.; HELLWIG, M.; PHILIPPS, J.; PAOLONI, S.; WALTHER, H. G.; THEOBALD, W.; WINTZER, W.; EHRT, D.; SAUERBREY, R.: Scaling laser-diode pumped solid-state amplifiers to the petawatt level. In: *Quantum Electronics* (2003), S. 37
- [53] FÖRSTER, TH.: Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie. In: *Z. Naturforschung* 4 (1949), S. 321
- [54] DEXTER, D. L.: A theory of sensitized luminescence in solids. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 836
- [55] INOKUTI, M.; HIRAYAMA, F.: Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. In: *J. Chem. Phys.* 43 (1965), S. 1978
- [56] YOKOTA, M.; TANIMOTO, O.: Effects of diffusion on energy transfer by resonance. In: *J. Phys. Soc. Japan* 22 (1967), S. 779
- [57] HUBER, D. L.: Donor fluorescence at high trap concentration. In: *Phys. Rev. B* 20 (1979), S. 2307
- [58] FIBIKAR, S.: Redoxverhalten und Fluoreszenz von $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ in Fluorid-Phosphat- und Phosphatgläsern. In: *Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (2006)
- [59] RICHARDSON, F. S.; SAXE, J. D.; DAVIS, S. A.; FAULKNER, T. R.: Intensity calculations on hypersensitive f-f transitions in nine-coordinate lanthanide systems of trigonal symmetry. In: *Molecular Physics* 42 (1981), S. 1401
- [60] WANG, J.; SONG, H.; KONG, X.; PENG, H.; SUN, B.; CHEN, B.; ZHANG, J.; XU, W.; XIA, H.: Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 1482
- [61] KOEPKE, C.; WISNIEWSKI, K.; TURBAK, P.; SOBOCIŃSKA, A.; NAFTALY, M.: Influence of the oxygen-affected sites on decay times in Pr^{3+} -activated fluoroaluminate glass. In: *J. Lumin.* 116 (2005), S. 94

- [62] MAHATO, K. K.; RAI, D. K.; RAI, S. B.: Optical studies of Pr³⁺ doped oxyfluoroborate glass. In: *Phys. Stat. Sol. A* 174 (1999), S. 277
- [63] EHRT, D.: Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, persönliche Mitteilungen. (2007)
- [64] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.: *Luminescent materials*. Berlin Heidelberg : Springer, 1994
- [65] EHRT, D.; EBELING, P.; NATURA, U.: UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* 263 & 264 (2000), S. 240
- [66] EHRT, D.; BRETTSCHEIDER, A.: Redox behavior of copper ions in FP and P glass melts. In: *Proc. XVII International Congress of Glass* (1995), S. 157
- [67] LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; WARING, J. L.: Immiscibility and the system lanthanum oxide-boric oxide. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961), S. 87
- [68] LEVIN, E. M.: Unmischbarkeiten im Liquidusgebiet der Systeme Boroxid - Seltene Erdoxide. In: *Phys. Chem. Glasses* 7 (1966), S. 90
- [69] GORYUNOVA, A.: Beitrag zur Kristallchemie und Kristallsynthese binärer Seltenerd-borate vom Typ SE B₃O₆ und SE BO₃. In: *Dissertation A, Universität Köln* (2003)
- [70] LEVIN, E. M.; ROTH, R. S.; MARTIN, J. B.: Polymorphism of ABO₃ type rare earth borates. In: *Am. Mineral.* 46 (1961), S. 1030
- [71] ROTH, R. S.; WARING, J. L.; LEVIN, E. M.: Polymorphism of ABO₃-type rare earth borate solid solutions. In: *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res.* (1963), S. 153

Danksagung

Die Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden am Otto-Schott-Institut für Gläschemie in Jena durchgeführt. Ohne die Mitwirkung und Unterstützung vieler Mitarbeiter dieses Instituts wäre die Arbeit nicht möglich gewesen. Aus diesem Grunde möchte ich allen Kollegen und Mitarbeitern recht herzlich meinen Dank aussprechen. Im besonderen möchte ich folgenden Personen meine Verbundenheit ausdrücken:

- Frau HDoz. D. Ehrh für die interessante Aufgabenstellung und die stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung
- Frau Atzrodt für das Erschmelzen der unzähligen Glasproben
- Frau Möller für die Bearbeitung der Glasproben
- Herrn Völksch für die geduldige Untersuchung verschiedenster Proben mittels TEM
- Herrn Keding für die Unterstützung in Elektronikfragen
- allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Ehrh für das ausgesprochen herzliche Arbeitsklima, viele anregende wissenschaftliche Diskussionen, neue (Schnaps-)Ideen und unorthodoxe Versuche der Problembehandlung und -lösung

Wo kämen wir hin, wenn jeder sagen würde:
„wo kämen wir hin“, und niemand ginge,
um zu schauen, wohin wir kämen, wenn wir gingen.

unbekannt

Liste der Publikationen

HERRMANN, A.; EHRT, D.: Time resolved fluorescence measurements on Tb³⁺ and Mn²⁺ doped glasses. In: *Glass Science and Technology* (3/2005), S. 99

HERRMANN, A.; EHRT, D.: Hightech-Gläser für die Photonik. In: *Laser + Photonik* (5/2005), S. 12

EHRT, D.; HERRMANN, A.: Photoluminescence behaviour of active ions in different glasses. In: *Verre* (3/2005), S. 43

VU, H. T.; HERRMANN, A.; VÖLKSCH, G.; EHRT, D.: Luminescent ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics. 8. *Internationales Otto-Schott-Kolloquium, Jena 07/2006* (Poster)

EHRT, D.; HERRMANN, A.: Time-resolved fluorescence measurements on Dy³⁺ and Sm³⁺ doped glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008), S. 916

Vorträge

HERRMANN, A.; EHRT, D.: Zeitaufgelöste Fluoreszenz in Gläsern. 78. *Glastechnische Tagung, Nürnberg 06/2004*

HERRMANN, A.; VÖLKSCH, G.; EHRT, D.: Nachweis von Clusterbildung in Gläsern mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen. *Sitzung des Fachausschusses I „Physik und Chemie des Glases“ der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Würzburg 03/2005*

HERRMANN, A.; VÖLKSCH, G.; EHRT, D.: Nachweis von Clusterbildung in Gläsern mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen. 79. *Glastechnische Tagung, Würzburg 05/2005*

HERRMANN, A.; FIBIKAR, S.; EHRT, D.: Statische und zeitaufgelöste Fluoreszenz von Eu³⁺ und Eu²⁺ in Gläsern. *Sitzung des Fachausschusses I „Physik und Chemie des Glases“ der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Offenbach 10/2006*

HERRMANN, A.; EHRT, D.: Time resolved photoluminescence of rare earth ions depending on glass composition. 81. *Glastechnische Tagung, Aachen 06/2007*

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.

Jena, den 12. März 2008

Andreas Herrmann

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Herrmann
Vorname(n)	Andreas Christian
Anschrift	Sophienstraße 10 07743 Jena
Geburtsdaten	29. September 1974 in Gera
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

09/1981–07/1990	Polytechnische Oberschule „Hanns Eisler“ in Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)
09/1990–07/1993	Gymnasium Hohe Straße in Chemnitz
07/1993	Abitur

Studium

09/1994–07/1996	Studium der Physik an der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau
09/1996–03/2000	Studium der Physik an der Friedrich-Schiller Universität Jena
10/1998–03/2000	Diplomarbeit mit dem Thema „Anwendung der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie zur Bestimmung der intrazellulären Ca^{2+} -Konzentration unter Nutzung von ionensensitiven Fluoreszenzfarbstoffen“
03/2000	Diplom in Physik
04/2000-09/2001	Promotionsarbeit am Institut für Physiologie II des Klinikums der Friedrich-Schiller-Universität Jena (abgebrochen)
seit 05/2003	Promotionsarbeit am Otto-Schott-Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität

Jena, den 12. März 2008

Andreas Herrmann