

# **Untersuchungen zum Verhalten polyvalenter Ionen in Natriumborosilicatgläsern mit verschiedenen Methoden**

## **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 Dipl. Chem. Adelheid Schütz  
geboren am 19. September 1973 in Jena

Gutachter:

1. HDoz. Dr. D. Ehrh

2. Prof. Dr. C. Rüssel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 26.05.2004

---

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1-4</b>
<b>2</b>	<b>Zielstellung.....</b>	<b>2-7</b>
<b>3</b>	<b>Verwendete spektroskopische Methoden und ihre Durchführung .....</b>	<b>3-8</b>
3.1	UV / VIS / NIR -Absorptionsspektroskopie .....	3-8
3.2	Photolumineszenzspektroskopie .....	3-8
3.2.1	Experimentelles: Optische Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie.....	3-9
3.3	EPR - Spektroskopie.....	3-9
3.3.1	Experimentelles: EPR-Spektroskopie .....	3-11
3.4	EXAFS / XANES - Spektroskopie.....	3-11
3.4.1	Experimentelles: EXAFS / XANES - Spektroskopie.....	3-11
3.5	Mößbauerspektroskopie.....	3-12
3.5.1	Experimentelles: Mößbauerspektroskopie .....	3-12
<b>4</b>	<b>Glasherstellung und Glascharakterisierung.....</b>	<b>4-14</b>
4.1	Glasherstellung.....	4-14
4.2	Charakterisierung der undotierten Gläser .....	4-16
4.3	Probenbezeichnungen .....	4-17
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>5-18</b>
5.1	Eisendotierte Gläser.....	5-18
5.1.1	Ergebnisse EXAFS / XANES-Spektroskopie .....	5-18
5.1.2	Diskussion der EXAFS / XANES - Ergebnisse .....	5-21
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion: <sup>57</sup> Fe-Mößbauerspektroskopie .....	5-22
5.1.4	Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie.....	5-25
5.1.5	Ergebnisse und Diskussion EPR - Spektroskopie .....	5-35
5.1.6	Ergebnisse und Diskussion Röntgendiffraktometrie.....	5-40
5.1.7	Ergebnisse und Diskussion REM (EDX).....	5-41
5.1.8	Fazit Eisendotierte Gläser .....	5-42
5.2	Titandotierte Gläser .....	5-43
5.2.1	Ergebnisse EXAFS / XANES - Spektroskopie .....	5-44
5.2.2	Diskussion der EXAFS / XANES-Spektroskopie-Ergebnisse .....	5-46
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie.....	5-49
5.2.4	Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie.....	5-52
5.2.5	Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse.....	5-53
5.2.6	Ergebnisse EPR - Spektroskopie.....	5-54
5.2.7	Diskussion der EPR-spektroskopischen Ergebnisse .....	5-55
5.2.8	Fazit Titandotierte Gläser.....	5-56
5.3	Zinndotierte Gläser .....	5-57
5.3.1	Ergebnisse <sup>119</sup> Sn-Mößbauerspektroskopie .....	5-57
5.3.2	Diskussion der <sup>119</sup> Sn-Mößbauerspektroskopie-Ergebnisse .....	5-59
5.3.3	Ergebnisse Optische Absorptionsspektroskopie.....	5-60

5.3.4	Diskussion der Ergebnisse (Optische Absorptionsspektroskopie) .....	5-62
5.3.5	Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie .....	5-63
5.3.6	Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse .....	5-64
5.3.7	Fazit Zinndotierte Gläser .....	5-66
5.4	<b>Antimondotierte Gläser</b> .....	<b>5-66</b>
5.4.1	Ergebnisse und Diskussion EXAFS / XANES - Spektroskopie .....	5-66
5.4.2	Ergebnisse und Diskussion <sup>121</sup> Sb-Mößbauerspektroskopie .....	5-67
5.4.3	Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie .....	5-68
5.4.4	Ergebnisse und Diskussion VUV - Spektroskopie .....	5-70
5.4.5	Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie .....	5-71
5.4.6	Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse .....	5-73
5.4.7	Ergebnisse und Diskussion REM .....	5-74
5.4.8	Fazit Antimondotierte Gläser .....	5-76
5.5	<b>Bleidotierte Gläser</b> .....	<b>5-76</b>
5.5.1	Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie .....	5-77
5.5.2	Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie .....	5-79
5.5.3	Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse .....	5-81
5.5.4	Fazit Bleidotierte Gläser .....	5-82
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>6-83</b>
6.1	Eisendotierte Gläser .....	6-83
6.2	Titandotierte Gläser .....	6-84
6.3	Zinndotierte Gläser (NBS1 und NBS3) .....	6-85
6.4	Antimondotierte Gläser .....	6-85
6.5	Bleidotierte Gläser (NBS1 und NBS3) .....	6-85
6.6	Photolumineszenz .....	6-86
6.7	Instrumentelle Analytik .....	6-87
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>7-88</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>8-94</b>

## Abkürzungsverzeichnis

NBS	Natriumborosilicatglas
Fe	Eisen
Ti	Titan
Sb	Antimon
Pb	Blei
Sn	Zinn
m	Masse
ppm	parts per million
Ma%	Masseprozent einer Substanz im Glas
mol%	Molarer Anteil in Prozent im Glas
a.u.	arbitrary units, willkürliche Einheiten
norm	normal geschmolzen (ohne Oxidations- oder Reduktionsmittel, an Luft)
ox	oxidierend geschmolzen
red	reduzierend geschmolzen
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
OAS	optische Absorptionsspektroskopie
Fluor	Photolumineszenzspektroskopie
IRRefl	IR-Reflexionsspektroskopie
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz
Möß	Mößbauerspektroskopie
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
c	Konzentration
d	Schichtdicke
E	Extinktion
I	Intensität
$I_0$	Ausgangsintensität
VUV	Vakuum-Ultraviolett
UV	Ultraviolett
NIR	Nahes Infrarot
IR	Infrarot
RT	Raumtemperatur
IS	Isomerieverschiebung
QS	Quadrupolaufspaltung
CT; OMCT	charge transfer-, Sauerstoff-Metallion-charge-transfer- Übergang
IVCT	intervalence CT Übergang

# 1 Einleitung

Borosilicatgläser haben wünschenswerte Materialeigenschaften, wie eine hohe Lichttransmission im UV / VIS / NIR -Bereich und gute chemische und thermische Beständigkeit. Aus diesen Eigenschaften ergeben sich mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise als Laborgläser und für optische Instrumente. Borosilicatgläser, wie z.B. BK7, Fiolax®, Duran®, Borofloat® und Pyrex®, sind daher von großem wirtschaftlichen Interesse.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Alkali-Borosilicatgläsern hängen vom  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und vom  $\text{SiO}_2$ -Anteil ab. Ein verändertes  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis führt zu einer Variation der Glasmatrixbaugruppen. Mit steigendem  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis werden  $\text{BO}_3$ -Gruppen in  $\text{BO}_4$ -Gruppen umgewandelt. Ist das  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ca. 0,2; was der Borsäureanomaliegeraden im Phasendiagramm entspricht, haben Borosilicatgläser einen minimalen thermischen Ausdehnungskoeffizient und eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Ab einem  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von  $\leq 0,5$  kommt es auch zur verstärkten Bildung von Trennstellensauerstoffen [1, 2]. Die Trennstellensauerstoffe wirken sich stark auf Glaseigenschaften, wie die Solarisation [3, 4] oder die Löslichkeit von Schwermetallionen, aus. Ein großer  $\text{SiO}_2$ -Anteil erhöht die chemische Beständigkeit, gleichzeitig aber auch die erforderlichen Schmelztemperaturen.

NBS1, NBS2 und NBS3 sind Modelle für die oben aufgeführten kommerziellen Gläser. In ihnen wurde das  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ - und das  $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ -Verhältnis gezielt eingestellt. Daraus ergeben sich Unterschiede im Anteil von Trennstellensauerstoffen, dem Koordinationsverhalten des Bors und der Verknüpfung von Borat- und Silicatgruppen [5]. Das  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist im NBS1 1,6, im NBS2 0,2 und im NBS3 0,4. Nur im NBS1 treten demnach Trennstellensauerstoffe in größerer Anzahl auf. Die Matrixstrukturen in NBS1 und NBS2 wurden mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie im Rahmen eines anderen Projektes untersucht [2]. Im NBS1 ist das Bor zu 80% vierfach koordiniert. Im NBS2 sind nur ca. 20% des Bors vierfach koordiniert und die 80% dreifach koordinierten Bors liegen in zwei verschiedenen Umgebungen vor. Die Hälfte dieser  $\text{BO}_3$ -Einheiten gruppiert sich in Boroxolringen. Diese Boroxolringe vermischen sich, im Vergleich zu  $\text{BO}_4$ -Tetraedern, weniger gut mit den  $\text{SiO}_4$ -reichen Stellen der Glasmatrix. Darüber hinaus sind isolierte  $\text{BO}_3$ -Gruppen außerhalb der Boroxolringe anzutreffen, die z.B. mit  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{BO}_4$ -Gruppen verknüpft sein können. NBS3 ist mit seinem hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt dem Duran® sehr ähnlich und liegt mit seinem  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zwischen NBS1 und NBS2.

Ein verändertes  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis führt nach dem Modell der optischen Basizität nach *Duffy* zu einer unterschiedlich starken Elektronendonorkwirkung der Glasmatrix [6]. Die optische Basizität  $\Lambda$  kann anhand der Zusammensetzung der Gläser aus Tabelle 1 in Kapitel 3 rechnerisch ermittelt werden [6, 7, 8, 9]. Für oxidische Gläser gilt (1) [8]:

$$\Lambda_{\text{theoret.}} = (a \cdot X_A \cdot A + b \cdot X_B \cdot B + c \cdot X_C \cdot C + \dots) / (a \cdot X_A + b \cdot X_B + c \cdot X_C + \dots) \quad (1)$$

a, b, c: Anzahl der Sauerstoffatome pro Oxideinheit

A, B, C: Tabellarische Konstanten der optischen Basizitäten für die O-Komponenten

( $A_{\text{Na}} = 1,15$ ;  $B_{\text{BO}_3\text{-Brückensauerstoff}} = 0,42$ ;  $C_{\text{BO}_3\text{-1Trennstellensauerstoff}} = 0,57$ ;

$D_{\text{BO}_4\text{-Brückensauerstoff}} = 0,57$ ;  $E_{\text{Si}} = 0,48$ ;  $F_{\text{Al}} = 0,6$  [9])

X: Äquivalentanteile der einzelnen Oxidkomponenten

Zur Berechnung der theoretischen optischen Basizitäten wurden die prozentualen Anteile der Glaskomponenten verwendet, diese sind in Tabelle 1 (Kapitel 4.1) aufgelistet. Die Äquivalentanteile der einzelnen Boroxidkomponenten wurde unter Berücksichtigung der Borkoordination (siehe oben und Tabelle 3 in Kapitel 4.2) in die Gleichung eingesetzt. Die auf diese Art abgeschätzten theoretischen optischen Basizitäten betragen im NBS1 0,55; im NBS2 0,49 und im NBS3 0,50.

Die optischen Basizitäten lassen sich auch experimentell über einen umgebungssensitiven  $s \rightarrow p$ -Elektronenübergang des  $\text{Pb}^{2+}$  ( $6s^2$ ) ermitteln. Ein Vergleich mit den experimentellen optischen Basizitäten ist in Kapitel 5.5.1 zu finden.

Die aufgeführten Glasmatrixstrukturen und optischen Basizitäten wirken sich auf den Einbau von polyvalenten Elementen aus. Daher können die verschiedenen Arten des Einbaus der Dotierungen als Indikatoren für Matrixstrukturen verwandt werden.

Polyvalente Ionen sind in nahezu allen Gläsern als Verunreinigungen der Rohstoffe (bzw. durch den Schmelzprozeß) enthalten oder werden eingefügt, um bestimmte Materialeigenschaften zu erzielen. Polyvalente Ionen beeinflussen die chemisch-physikalischen und vor allem die optischen Eigenschaften von Gläsern. So können sie Absorption und Photolumineszenz hervorrufen, die Solarisation begünstigen oder vermindern, Brechzahländerungen bewirken und die Dispersion verändern [3, 4]. Die Außenelektronen der Dotierungen haben Übergänge, die spezifisch für ihre Verteilung und ihre Koordination sind. Deswegen sind aus Ihnen Rückschlüsse auf Lokalstrukturen möglich.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die polyvalenten Elemente Fe, Ti, Sb, Sn und Pb ausgewählt. Fe-Ionen beeinflussen Farbe, Transmissionsverhalten und Brechzahl der Gläser. In hohen Konzentrationen wirken sich Fe-Ionen wegen ihrer Feldstärke auch auf das Entmischungs- und Kristallisationsverhalten aus.  $\text{Fe}^{3+}$  setzt die UV-Transmission stark herab

und  $\text{Fe}^{2+}$  absorbiert im IR [10]. Die Intensität dieser Absorption hängt wesentlich von der Koordination der Fe-Ionen ab. Ti-Ionen werden in Filtergläsern eingesetzt, um die Transmission von UV-Licht zu verringern. Titan wird auch für Gläser mit einem hohen Brechungsindex eingesetzt, beeinflusst Bruchfestigkeit und chemische Beständigkeit der Gläser [11, 12].  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  findet als Läutermittel Einsatz [13]. Sn wird als Floatbad zur Herstellung von Flachgläsern verwendet. Dabei wird etwas Sn in die Oberflächen der Gläser eingetragen.  $\text{Sn}^{2+}$  absorbiert im UV-Bereich und fluoresziert im blauen Spektralbereich. Pb erhöht die Brechzahl von Gläsern und wird daher zur Herstellung von hochbrechenden Flintgläsern eingesetzt.

Die polyvalenten Ionen von Fe, Ti, Sn, Sb und Pb können in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten. Ihre Valenz (AußenElektronenzahl), Koordination und Verteilung hängen von der Glasmatrix ab.

$\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$	Koordinationen: Tetraeder und Oktaeder (u. verzerrte Oktaeder)
$\text{Ti}^{4+} (3d^0)$ $\text{Ti}^{3+} (3d^1)$	Tetraeder, Oktaeder, Bipyramiden (u. verzerrte Strukturen)
$\text{Sn}^{4+} (4d^{10})$ $\text{Sn}^{2+} (5s^2)$	mehrere Koordinationen möglich
$\text{Sb}^{5+} (4d^{10})$ $\text{Sb}^{3+} (5s^2)$	mehrere Koordinationen möglich
$\text{Pb}^{2+} (6s^2)$	mehrere Koordinationen möglich

Diese Ionen haben unterschiedliche Ladungen und Ionenradien und werden an verschiedene Stellen der Glasmatrix eingebaut. Sie wechselwirken daher unterschiedlich mit der Glasmatrix, d.h. ihre Verteilung, Koordination und Symmetrie ändern sich. Der Einbau polyvalenter Ionen wird jedoch auch von den Schmelzbedingungen beeinflusst.

Um die komplexen Zusammenhänge von Wertigkeit, Struktur und Verteilung in Abhängigkeit von den Glasstrukturen zu untersuchen, ist eine Methodenkombination erforderlich. Die Verteilung und Redoxzustände einiger Ionen lassen sich mittels (VUV / UV / VIS / NIR-) Absorptionsspektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie und Elektronen-paramagnetischer Resonanzspektroskopie (EPR) untersuchen. Diese Methode liefern aber nicht immer Hinweise auf die Lokalstruktur. Daher wurden sie zur Bestimmung der Polyeder mit X-Ray Absorption Near Edge Structure–Spektroskopie (XANES), Extended X-Ray Absorption Fine Structure–Spektroskopie (EXAFS) und Mößbauerspektroskopie kombiniert.

Die Analysenmethoden haben sehr unterschiedlichen Nachweisgrenzen. Um sie nutzen zu können, wurden die Dotierungen in Konzentrationen von 0,001 bis 10 mol% in die Gläser eingeschmolzen.

## 2 Zielstellung

Verteilung, Wertigkeit und Koordination von polyvalenten Elementen sollen in drei Natriumborosilicatmodellgläsern mit unterschiedlichen Matrixstrukturen bestimmt werden. Dabei sind der Einfluß der Glasmatrix und des Ionentyps von Interesse. Es werden die polyvalenten Elemente der Übergangsmetalle Fe und Ti, sowie isoelektronische p-Block-Ionen von Sb, Sn und Pb ausgewählt.

Diese polyvalenten Elemente haben Elektronenübergänge, die spezifisch für ihre Verteilung, ihren Redoxzustand und ihre Koordination sind. Daher liefern die Elektronenübergänge Auskunft über die Art des Einbaus der polyvalenten Elemente und auftretende Lokalstrukturen.

Die Übergänge der Außenelektronen sollen mit optischer Absorptions-, Photolumineszenz- und EPR-Spektroskopie untersucht werden. Diese Methoden eignen sich zur Bestimmung von Verteilung und teils von Redoxzuständen, liefern aber nur bedingt Strukturinformationen. Sie sind optimal für niedrige Dotierungskonzentrationen (0,001 bis 1 mol%). Daher werden sie zum Nachweis der Polyeder mit Methoden der Strukturanalytik kombiniert, die Konzentrationen von mindestens 1 mol% benötigen. Diese Methoden sind EXAFS / XANES- und Mößbauer-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der einzelnen Methoden sollen miteinander korreliert und Trends bezüglich des Einbaus polyvalenter Ionen in Abhängigkeit von der Glasstruktur und von dem Ionentyp abgeleitet werden. Die Eignung der einzelnen Methoden für das jeweilige Analysenziel soll bewertet werden.

### 3 Verwendete spektroskopische Methoden und ihre Durchführung

#### 3.1 UV / VIS / NIR -Absorptionsspektroskopie

Bei dieser Methode wird elektromagnetische Strahlung von Valenzelektronen absorbiert, deren Übergänge angeregt werden. Es können Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus polyvalenter Elemente, von umgebenden Liganden hin zu den Zentralionen oder zwischen polyvalenten Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten angeregt werden.

Beim Durchtritt von Licht einer Intensität  $I_0$  durch eine Probe mit Weglänge  $d$  wird die Intensität auf  $I_T$  durch Absorption,  $I_A$ , abgeschwächt. Diese Intensitätsverringerung kann von der Absorption durch Verunreinigungen und Dotierungen herrühren, es treten jedoch auch Intensitätsverluste durch Streuung (an Blasen, Schlieren und Kolloiden),  $I_S$ , und Reflexion,  $I_R$ , auf. Das verbleibende Licht passiert die Probe mit Intensität  $I_T$ . Entsprechend gilt (2):

$$I_0 = I_A + I_S + I_R + I_T \quad (2)$$

Aus der Bandenlage und der jeweiligen Intensität der Übergänge lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsstärke, Anzahl, Art und Symmetrie der Liganden um die polyvalenten Ionen ziehen. Die Extinktion  $E$  bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  ist definiert als der dekadische Logarithmus des Verhältnisses von  $I_0 / I$ . Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  ist als Proportionalitätsfaktor in der linearen Abhängigkeit von  $E$  von  $d$  und Konzentration  $c$  durch das Lambert-Beer'schen Gesetz (3) definiert.

$$E_\lambda = \log ( I_0 / I_T ) = \log ( 100 \% / T ) \quad (3a)$$

$$T = I_T / I_0 \cdot 100 \% \quad (3b)$$

$$E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (3c)$$

Diese Proportionalität und damit die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes ist je nach Intensität der untersuchten Elektronenübergänge nur bei Konzentrationen  $< ca. 0,5 \text{ mol\%}$  des polyvalenten Elementes gegeben, bei welchen noch keine Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Spezies stattfinden [15].

Gemessen wurde der spektrale Bereich von 190 bis 3200 nm mit einem UV-3101 PC (Shimadzu). Es wurden charge-transfer-Übergänge (CT) von hoher Intensität im UV-Spektralbereich, sowie  $s \rightarrow p$  Elektronenübergänge von mittlerer Intensität zwischen 190 und 450 nm und  $d \rightarrow d$  Elektronenübergänge geringer Intensität zwischen 370 und 2200 nm gemessen.

#### 3.2 Photolumineszenzspektroskopie

Photolumineszenz kann durch Energiezufuhr (z.B. durch Absorption von UV-, VIS- oder IR -Licht) angeregt werden. Die Absorption in der Anregungsphotometrie folgt dem Lambert-

Beerschen Gesetz (3). Emission von Licht erfolgt beim Übergang von angeregten Elektronen in energetisch tiefer liegende Zustände. Photolumineszenz ist jedoch nur zu beobachten, wenn diese bevorzugt gegenüber anderen Prozessen ist. Strahlungslose Deaktivierung, z.B. durch Übertragung der Energie und Anregung der Glasmatrix, steht daher in Konkurrenz zur Photolumineszenz [16]. Bei der Photolumineszenz findet eine Deaktivierung durch inter-system-crossing-Prozesse in niedrigere Energieniveaus statt, es tritt eine bathochrome Verschiebung (zu niedrigeren Energien) der Emissionswellenlänge auf. Dieser Energieverlust wird als Stokesshift bezeichnet.

Die Form des Emissionsspektrums ist weitgehend unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Daher besitzt die Photolumineszenzspektroskopie eine hohe Selektivität. Sie ist um ca. 3-4 Zehnerpotenzen empfindlicher als die Photometrie [15]. Einflüsse der Umgebung auf die fluoreszierenden Spezies sind besonders deutlich zu verzeichnen. Quencheffekte, durch Wechselwirkungen zwischen den Fluorophoren oder mit einer anderen Spezies, können zu einer Photolumineszenzminderung oder zu -löschen führen. Eine quantitative Analyse ist nur bei sehr geringen Konzentrationen sinnvoll, da in der Regel nur bei Spezies mit Extinktion  $< 0,01$  eine Proportionalität zwischen Konzentration und Intensität gegeben ist [15].

Die Photolumineszenzintensität  $F$  ist direkt proportional der Lichtintensität  $I_0$  und der Photolumineszenzquantenausbeute  $\Phi_F$ .

$$F = 2,3 \cdot \Phi_F \cdot I_0 \cdot \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (4)$$

### 3.2.1 Experimentelles: Optische Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie

Zum Einsatz kamen planparallele, polierte Proben mit Schichtdicken von 0,2; 0,5; 1, 2, 3 und 10 mm. Alle optischen Absorptionsspektren wurden mit einem Zweistrahlenspektrophotometer (UV-3101, Shimadzu, Tokio, Japan) aufgenommen, es wurde die Extinktion ( $E$ ) gegen die Wellenlänge mit einem Fehler  $< 1 \%$  registriert. Es erfolgte eine Basiskorrektur durch Subtraktion des Spektrums vom entsprechenden undotierten Glases in gleicher Schichtdicke, und anschließend wurde auf eine nominale Weglänge ( $d$ ) von 1 cm standardisiert.

Photolumineszenzspektren wurden an einem Shimadzu RF-5001 PC Spektrophotometer gemessen, dabei tritt ein experimenteller Fehler von bis zu 10 % auf. Es wurden 10 mm (Reflexion) und 1, 0,5 bzw. 0,2 mm (Transmission) dicke, polierte Proben verwandt. Sämtliche optische Spektren wurden in energielineare Spektren umgewandelt und einer Bandenseparation unterzogen, in der Praxis hat sich die Form der Gaußbande zum Anfitten der Elektronenübergänge bewährt.

## 3.3 EPR - Spektroskopie

Die paramagnetische Elektronenresonanz kann bei Substanzen mit ungepaarten Elektronen angewendet werden. So können Atome, Moleküle und Ionen, beispielsweise der

Übergangsmetalle  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) und  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ), mit ungerader Elektronenanzahl, freie Radikale, Störstellen in Festkörpern sowie Metalle und Halbleiter untersucht werden. Die Methode basiert auf der Aufspaltung des Zeemann-Niveaus in einem starken äußeren Magnetfeld  $H$ . Die Energie dieser Aufspaltung ist beschrieben durch Gleichung (5).

$$\Delta E = g \cdot \beta_{\epsilon} \cdot H \quad (5)$$

Darin bezeichnet  $\beta_{\epsilon}$  die Energie eines  $\beta$ -Elektrons (mit  $m_s = -1/2$ ),  $H$  das umgebende Magnetfeld und  $g$  den  $g$ -Faktor. Mittels eines zu  $H_0$  senkrechten magnetischen Wechselfeldes der Frequenz  $\nu$  können Übergänge zwischen den aufgespalteten Niveaus induziert werden, und zwar genau dann, wenn die Energie  $h\nu_0$  mit der Energiedifferenz zwischen den Niveaus identisch ist. Einzig der Übergang  $+1/2 \rightarrow -1/2$  ist unabhängig von der Raumrichtung in  $H_0$ .

Der Auswertung von EPR-Spektren liegt der Spin-Hamiltonoperator (6) zugrunde:

$$H_s = g \cdot \mu_B \cdot H \cdot S + S \cdot A \cdot I \quad (6)$$

Hierbei beschreibt der erste Term die Zeemann-Wechselwirkung zwischen einem äußeren Magnetfeld  $H$  und dem Elektronen-Spin  $S$  unter Mitwirken des  $g$ -Faktors sowie des Bohrschen Magnetons  $\mu_B$ . Der zweite Term bezieht sich auf die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Elektronen-Spin  $S$  und dem Kern-Spin  $I$ . Die Hyperfeinstrukturkopplungskonstante  $A$  stellt ein Maß für die Stärke dieser Wechselwirkung dar. Die experimentellen Größen  $g$  und  $A$  werden den EPR-Spektren entnommen.

In der Praxis wird bei konstanter Frequenz  $\nu_0$  und variablem äußeren Magnetfeld eine Mikrowellenabsorption in Abhängigkeit von der Induktion  $B$  gemessen. Die erste Ableitung der Meßkurve wird analysiert und integriert. Informationen über Struktur und Bindungen liefern die Spin-Parameter  $g$ -Faktor, Intensität, Linienbreite und Linienform sowie die Hyperfeinkopplungskonstante [8]. Die Feinstruktur entsteht durch Spin-Spin-Wechselwirkungen der Elektronen, eine Hyperfeinstruktur beruht auf Wechselwirkungen des Elektronen-Spins mit dem Kern-Spin.

Im Idealfall sind Informationen über Struktur, Stärke und Symmetrie der Liganden, Bindungsverhältnisse und Wechselwirkungen der paramagnetischen Spezies aus den Spektren bzw. der Hyperfeinstruktur abzuleiten. Die Anzahl paramagnetischer Spezies in einer Probe ist proportional zur Fläche unter den Meßsignalen. Zur Kalibrierung der Methode wird ein Standard verwandt. Aufgrund der doppelten Integration tritt ein Fehler in der quantitativen Analyse von ca. 10 % auf, weitere Ungenauigkeit wird durch eine ungünstige Probengeometrie im Resonator verursacht.

### 3.3.1 Experimentelles: EPR-Spektroskopie

Für die EPR Messungen wurden teils gepulverte und teils polierte Proben verwandt. Die EPR Spektren wurden in X-Band-Frequenz (~9.8 GHz) bei Raumtemperatur RT in einem Bruker (Karlsruhe, Deutschland) ESP 300 E Spektrometer gemessen.

1.1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) mit unterschiedlichen Spin-Zahlen wurde als Standard eingesetzt. Alle hier präsentierten EPR-Messungen wurden von Herrn Dr. Friedrich und Frau Rambach vom IAAC der FSU Jena durchgeführt. Die Spektren wurden mit dem WIN-EPR<sup>®</sup> Programm der Firma Bruker ausgewertet.

### 3.4 EXAFS / XANES - Spektroskopie

Bei der EXAFS- (extended X-ray absorption fine structure)- und der XANES- (X-ray absorption near edge structure) Spektroskopie wird die Energie von Röntgenstrahlung zur Anregung kernnaher Elektronen verwandt. Die Absorptionsintensität wird als Funktion der absorbierten Energie aufgetragen. Die Kantenenergien der verschiedenen Elemente sind stark verschieden, so daß auch mehrere Elemente nebeneinander analysiert werden können. Der Vorteil dieser Methode besteht insbesondere darin, daß man durch Vergleiche mit Referenzen Aussagen sowohl zu den Valenzzuständen als auch zur lokalen Umgebung einzelner Elemente erhält.

Der kantennahe Bereich liefert aus der Kantenlage und –Intensität Informationen zum Valenzzustand. Aus der Existenz bzw. der Höhe und Breite eines Vorpeaks läßt sich die Koordination des untersuchten Elements ableiten. Solche Vorpeaks entstehen immer dann, wenn verbotene Elektronenübergänge durch Überlappung mit Ligandenorbitalen teilweise möglich werden (Fe und Ti:  $1s \rightarrow 3d$ ). Aus dem kantenfernen EXAFS Bereich können durch Spektrenbearbeitung die benachbarten Ionen identifiziert werden und die Bindungsabstände und Koordinationszahlen der ersten Sphäre ermittelt werden. Dies ist in vollem Umfang möglich, wenn beide Bereiche der Absorptionsspektren, d. h. der kantennahe und der kantenferne, mit entsprechender Qualität gemessen werden können.

Ein Nachteil der Methode besteht darin, daß über alle im Meßbereich absorbierenden Spezies gemittelt wird, beispielsweise über alle Fe – Ionen in allen Koordinationen. Die Ergebnisse wurden durch Vergleiche mit zahlreichen Referenzsubstanzen ausgewertet, was ein zeitaufwendiges und arbeitsintensives Verfahren darstellt.

#### 3.4.1 Experimentelles: EXAFS / XANES - Spektroskopie

XANES-Messungen an der Ti K-Kante (4 966 eV) und Fe K-Kante (7 112 eV) wurden am Positron storage Ring DORIS III der Strahl Linie E4 im HASYLAB in Hamburg durchgeführt. Dort wurde ein Si (111)-Doppel-Kristall-Monochromator mit einer Energieauflösung von  $\Delta E / E \cong 2.5 \cdot 10^{-4}$  angewandt. Alle Experimente wurden in Transmission bei Raumtemperatur (RT) und Stickstofftemperatur durchgeführt. Eine harmonische Ausscheidung wurde durch Entstimmen der Monochromatorkristalle zwischen

40 und 50 % erreicht. Die Röntgenstrahlenintensitäten wurden in Ionisierungskammern gemessen. Als Referenzsubstanzen wurden unter anderem  $\text{Ti}^0$ - und  $\text{Fe}^0$ -Folien angewendet. Des Weiteren wurden die kristallinen Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (und Eisen-II-Tartrat, Eisen-II-Oxalat,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) und  $\text{TiO}_2$  (und  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  als Referenzen für Oxidationszustand und Koordinationsgeometrie eingesetzt. Die optimale Probendicke wurde durch Mörsern und Mischen mit Polyethylen und Pressen zu Kügelchen erreicht. Die Messungen und Auswertungen der EXAFS / XANES - Spektroskopie wurden von Herrn Dr. Dubiel und Herrn Dr. Yang von der Martin-Luther-Universität Halle durchgeführt.

### 3.5 Mößbauerspektroskopie

Ein Mößbauerspektrum entsteht durch rückstoßfreie Kern- $\gamma$ -Resonanz im Absorber, wenn Quelle und Absorber chemisch und physikalisch den gleichen Zustand haben. Die Transmission der  $\gamma$ -Quanten wird als Funktion der Relativgeschwindigkeit von Quelle zu Absorber registriert. Die Isomerieverschiebung (IS) wird durch Dichteunterschiede der s-Elektronen von Quelle und Absorber verursacht und durch Oxidationszustand und Bindungsverhältnisse beeinflusst. Hat die Gesamtelektronenverteilung eine niedrigere Symmetrie als die kubische, so tritt ein elektrischer Feldgradient am Kernort auf und die Resonanzlinie wird in zwei meist gleich hohe Linien aufgespalten. Daher haben High-Spin- $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ )-Verbindungen aufgrund ihrer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung keine oder nur geringe Quadrupolaufspaltungen (QS), während bei  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) ein erheblicher Feldgradient zu verzeichnen ist. Eine Hyperfeinstruktur tritt in magnetischen Proben auf, z.B. wenn sich der Mößbauerkern in ferro- oder antiferromagnetischen Teilchen bestimmter Größe befindet, wobei die auftretenden Spin-Relaxationszeiten größer als die Lebensdauer des angeregten Mößbauerniveaus sein müssen.

Die Mößbauerspektroskopie wurde verwendet, um Informationen über den Redoxzustand der Elemente sowie deren Koordination im Glas zu gewinnen. Auch bei dieser Analysenmethode erfolgte die Deutung der Meßergebnisse durch Vergleiche mit Referenzsubstanzen, die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden.

#### 3.5.1 Experimentelles: Mößbauerspektroskopie

Die  $^{57}\text{Fe}$ -,  $^{121}\text{Sb}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektren wurden mit einer linearen Meßanordnung von Quelle, Absorber und  $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Scintillationsdetektor gemessen. Die Sb-Absorber wurden in einem Tauchkryostat (MD 300, Oxford) auf 78 K abgekühlt. Die Quellen  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (Wissel),  $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$  (Wissel) und  $\text{Ba}^{121}\text{SnO}_3$  (NEN), jeweils für Fe-, Sn- und Sb-haltige Proben, wurden stets bei Raumtemperatur (RT) gehalten. Alle angegebenen Meßergebnisse beziehen sich auf diese Quellen und diesen Detektor. Die Eisengeschwindigkeitsskala wurde mit einem Laserinterferometer kalibriert und die Geschwindigkeitsskala für Antimon mittels der Mößbauerspektren von  $\alpha$ -Fe. Die Isomerieverschiebungen werden relativ zu diesem

Standard angegeben. Anschließend wurden die experimentell ermittelten Daten an verschiedene Mößbauerkerne mit den theoretisch zu erwartenden Linienformen der erlaubten Übergänge zwischen Grund- und angeregten Kernzuständen angefitet. Alle in dieser Arbeit präsentierten Mößbauer-Messungen wurden von Herrn Dr. Mosel (Wilhelms-Universität Münster) durchgeführt.

## 4 Glasherstellung und Glascharakterisierung

### 4.1 Glasherstellung

Bei den untersuchten Glastypen handelt es sich um Modellgläser, deren Strukturen und Eigenschaften durch Variation des  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ - und des  $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ -Verhältnisses geändert wurden. Diese wurden mit und ohne Dotierungen unter verschiedenen Bedingungen erschmolzen. Die Einwaagen waren auf 100 beziehungsweise 250 g Glas ausgelegt. Die Rohstoffe wurden gemischt, in einen Platin- oder  $\text{SiO}_2$ -Tiegel gegeben und im Superkanthalofen geschmolzen. Ihre Zusammensetzung ist mit den verwendeten Rohstoffen und Verunreinigungen in Tabelle 1 aufgelistet. In den Gläsern NBS2 und NBS3 ist eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe erforderlich, um Subliquidus-Entmischungen vorzubeugen. Der Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die Glasstrukturen sowie den Einbau und die Verteilung der polyvalenten Elemente sollten hier nicht untersucht werden.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung der Gläser und Rohstoffe zur Synthese

Oxid im Glas	NBS1	NBS2	NBS3	Rohstoff	Hersteller	Verunreinigung
$\text{Na}_2\text{O}$	16 mol%	4.3 mol%	5 mol%	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Merck	Fe<5 ppm
$\text{B}_2\text{O}_3$	10 mol%	20.7 mol%	11 mol%	$\text{H}_3\text{BO}_3$	borax français	Fe<1 ppm Pb 10 ppm
$\text{SiO}_2$	74 mol%	74 mol%	83 mol%	$\text{SiO}_2$	BQW	Fe<4 ppm, Ti<5 ppm
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	1 mol%	1 mol%	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Sumitomo	Fe<1 ppm, Ti, Cu<1 ppm

Als Dotierungen wurden  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  zu den Rohstoffgemengen in Konzentrationen von 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 bzw. 10 mol% gegeben. Die verwendeten Schmelzbedingungen wie Tiegelmaterial, Schmelzdauer und Schmelz- sowie Kühltemperatur sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Um Referenzproben für EXAFS / XANES-Messungen herzustellen, wurde eine weitgehende Verschiebung des Redoxverhältnisses zum oxidierten bzw. reduzierten Zustand der Dotierung angestrebt. In solchen Fällen erfolgte eine Zugabe von Graphitpulver (reduzierende Schmelzbedingungen) bzw. der Austausch von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegen  $\text{NaNO}_3$  (oxidierende Schmelzbedingungen) und eine Variation der Schmelztemperatur. Diese Bedingungen sind auch in Tabelle 2 zusammengefaßt. Ein Abschrecken der Schmelze in kaltem Wasser („Fritten“) und ein Wiedereinschmelzen erfolgten zur weiteren Homogenisierung.

**Tabelle 2:** Schmelzparameter

NBS1			NBS2			NBS3		Parameter
norm.	red.	ox.	norm.	red.	ox.	norm.	red.	Schmelzbedingungen
NaCO <sub>3</sub>	NaCO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaCO <sub>3</sub>	NaCO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaCO <sub>3</sub>	NaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O-Rohstoff
-	0,02-1	-	-	0,02-1	-	-	0,02-1	Graphit [Ma%]
1500	1500	1500	1600	1700- 1800	1600	1600	1700- 1800	Schmelztemperatur [°C]
2-2	1 - 4	2 - 4	2*2	1 - 4	2, 2*2	2*2	1 - 4	Schmelzzeit [h]
Pt + SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Pt	Pt + SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Pt	Pt u. SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Tiegelmaterial
ja	nein	ja	Ja	Nein	teils	ja	nein	„Fritten“

norm.: ohne Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmittel,

red.: reduzierende Schmelzbedingungen,

ox.: oxidierende Schmelzbedingungen

Anschließend wurden die Schmelzen in eine vorgeheizte Graphitform gegossen und in einem Kühllofen bei 560 °C (NBS1), 550-570 °C (NBS2) bzw. 550-600 °C (NBS3) zunächst 30 min gehalten und dann mit einer Kühlrate von 30 K / h spannungsfrei auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt.

In den mit Fe<sup>3+</sup> (oxidierend) und Pb<sup>2+</sup> dotierten NBS3 Gläsern waren nach dem Abkühlen noch winzigen Blasen enthalten. Diese Blasen kommen durch Einschlüsse von Gasen, die beim „Fritten“ in das Glas eingetragen werden, zustande. Bei diesen Proben erfolgte ein zweistündiges Wiedereinschmelzen bei 1700 °C und ein anschließendes spannungsfreies Abkühlen, wie oben beschrieben.

Waren in den Gläsern Kristalle oder Kolloide zu vermuten, wurden die Proben getempert, um ein Kristall- bzw. Kolloidwachstum zu induzieren. Dafür wurde eine Temperatur von T<sub>g</sub> + 50 K gewählt. Die T<sub>g</sub> der drei Glastypen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Proben verweilten bei diesen Temperaturen jeweils 10 h im Ofen. Der Ofen wurde so programmiert, daß er die eingestellte Temperatur innerhalb von 3 h erreicht hatte und nach dem zehnstündigen Temperprozess innerhalb von 6 h wieder auf RT abkühlte.

Nur die Proben mit 10 mol% Fe dotierten Proben wurden bei 720 °C für 3 h getempert, die Dauer zum Erreichen der Temperatur betrug 30 min. Abgekühlt wurden diese Proben im Ofen innerhalb von 30 min auf RT.

## 4.2 Charakterisierung der undotierten Gläser

Eine hohe Reinheit der Gläser ist neben der Lage der intrinsischen UV-Kante Voraussetzung für eine gute Transmission im UV- und VUV -Spektralbereich. Anhand von Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) wurde ein sehr niedriger Verunreinigungsgrad der Glasproben festgestellt. Fe und Ti wurden in Konzentrationen von 3 und 4 ppm (NBS1) und 1,5 und 3 ppm (NBS2) detektiert. Andere physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von NBS2 und NBS3, stimmen mit den Gläsern Duran® und Borofloat®, für die sie Modell stehen, überein [10]. Die physikalischen Eigenschaften der Gläser NBS1 und NBS2 wurden teils in Vorläuferprojekten gemessen [2]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Charakterisierung der Grundgläser

Eigenschaften	NBS1	NBS2	NBS3
$T_g \pm 5$	553 °C [2]	442 °C [2]	540 °C <sup>5)</sup>
$\alpha_{100-300\text{ °C}}^{1)} [*10^{-7}\text{K}^{-1}]$	88 [2]	35 [2]	32
$n_e$	1,51 [2]	1,47 [2]	1,48
$v_e$	63 [2]	65 [2]	66
$\rho$ in $\text{g/cm}^3$	2,45 [2]	2,18 [2]	2,25
Borkoordination laut $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\pm 2\%$ ) [2]	82% $\text{BO}_4$ 18% $\text{BO}_3$	40% $\text{BO}_3^{2)}$ 42% $\text{BO}_3^{3)}$ 18% $\text{BO}_4$	Nicht untersucht
opt. Basizität aus Mikrobasizitäten <sup>4)</sup>	0,55	0,49	0,50
UV-Kante $\lambda_0$ [nm] $d = 0,2$ mm	200	170	ca. 180

<sup>1)</sup> 5 K, 250  $\mu\text{m}$  Bereich

<sup>2)</sup> in Boroxolringen

<sup>3)</sup> isolierte Gruppen außerhalb der Boroxolringe, Verknüpfung nicht genauer bekannt

<sup>4)</sup> nach Gleichung (1) mit Gruppenbasizitäten aus [9]

<sup>5)</sup> dilatometrisch bestimmt, 5 K, an kompakter Probe, mit Netzsch 402 E

### 4.3 Probenbezeichnungen

Die Probenamen werden im Text durch Abkürzungen ersetzt, die in Tabelle 4 aufgeführt werden. Konzentrationen, die zwischen den aufgelisteten liegen (z.B. 1000 ppm Blei), und Proben, die mit Dotierungen in einer anderen Oxidationsstufe (eine Serie von 0,005 bis 0,5 mol% Fe-Tartrat) erschmolzen wurden, erhalten aus Übersichtlichkeitsgründen keine Abkürzungen.

**Tabelle 4:** Abkürzungen der Probenamen

Konzentration der Dotierung	NBS1		NBS2			NBS3		
	“normal”	reduzierend	norm.	red.	ox.	norm.	red.	ox.
10 mol% Fe	N1Fe10	R1Fe10	N2Fe10	R2Fe10	-	-	-	-
1 mol% Fe	N1Fe1	R1Fe1	N2Fe1		O2Fe1*	N3Fe1	R3Fe1	O3Fe1
0,1 mol% Fe	N1Fe0,1	R1Fe0,1*	N2Fe0,1		-	N3Fe0,1	R3Fe0,1*	O3Fe0,1
0,01 mol% Fe	N1Fe0,01	R1Fe0,01*	N2Fe0,01			N3Fe0,01	R3Fe0,01	O3Fe0,01
1 mol% Sb	N1Sb1		N2Sb1					-
0,1 mol% Sb	N1Sb0,1		N2Sb0,1			N3Sb0,1		-
0,01 mol% Sb	N1Sb0,01		N2Sb0,01			N3Sb0,01		-
1 mol% Ti	N1Ti1	R1Ti1*	N2Ti1			N3Ti1	R3Ti1*	-
0,1 mol% Ti	N1Ti0,1	R1Ti0,1				N3Ti0,1	R3Ti0,1	-
0,01 mol% Ti	N1Ti0,01	R1Ti0,01	N2Ti0,01			N3Ti0,01	R3Ti0,01	-
0,001 mol% Ti	N1Ti0,001		N2Ti0,001			N3Ti0,001		-
1 mol% Pb	N1Pb1	-	-	-	-	N3Pb1	-	-
0,1 mol% Pb	N1Pb0,1*	-	-	-	-	N3Pb0,1*	-	-
0,01 mol% Pb	N1Pb0,01	-	-	-	-	N3Pb0,01	-	-
0,001 mol% Pb	N1Pb0,001	-	-	-	-	N3Pb0,001	-	-
1 mol% Sn	N1Sn1*	-	-	-	-	N3Sn1*	-	-
0,1 mol% Sn	N1Sn0,1*	-	-	-	-	N3Sn0,1*	-	-
0,01 mol% Sn	N1Sn0,01*	-	-	-	-	N3Sn0,01*	-	-

\* Es wurden mehrere Schmelzen mit unterschiedlichen Rohstoffen und Temperaturen durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Eisendotierte Gläser

In vorangegangenen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) und  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) in den Modellgläsern NBS1 und NBS2 ein abweichendes Koordinationsverhalten in Abhängigkeit von der Basizität der Glasmatrix aufweisen [17]. Weil Fe-Ionen vergleichbare Radien und Elektronenkonfigurationen haben, wurde angenommen, daß auch sie mit einer unterschiedlichen Ligandenzahl in NBS1, NBS2 und NBS3 koordinieren sollten.

Eisen kann in Gläser als  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) und  $\text{Fe}^0$  ( $3d^8$ ) eingebaut werden [18, 19, 20]. Für  $\text{Fe}^{3+}$  werden in der Literatur Oktaeder- und Tetraederkoordination diskutiert.  $\text{Fe}^{2+}$  wird vorwiegend in Oktaederkoordination eingebaut, kann aber auch in Tetraederkoordination auftreten.

Schon rein äußerlich sind Unterschiede im Einbau der Fe-Ionen in die drei Glastypeen zu erkennen, die sich in Grün- bzw. Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung der Gläser widerspiegeln. Dies soll Abbildung 1 der mit 1 mol% Fe dotierten Gläser demonstrieren.



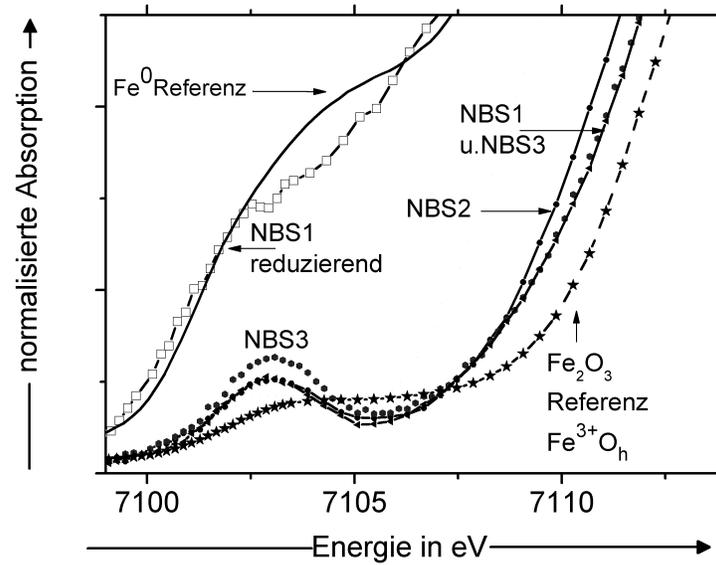
**Abbildung 1:** NBS1 (links), NBS2 (Mitte) und NBS3 (rechts), mit 1 mol% Fe.  
Schichtdicke Proben oben = 1 mm; Proben unten = 10 mm

#### 5.1.1 Ergebnisse EXAFS / XANES-Spektroskopie

Gemessen wurden alle mit 1 und 10 mol% Fe dotierten Proben gemäß der in Kapitel 3 beschriebenen Methode. Zu Referenzzwecken wurden Verbindungen von zwei- und dreiwertigem Eisen in bekannten Koordinationen, sowie  $\text{Fe}^0$ -Folie gemessen (Tabelle 5, Experimentelles: siehe Kapitel 3). Abbildung 2 zeigt den XANES - Bereich der Spektren der mit 1 mol% Fe dotierten Gläser, sowie von den zwei Referenzen  $\text{Fe}^0$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die Kantenenergie liegt für alle Proben bei tieferen Werten als dem der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Referenz. Eine besonders starke Kantenverschiebung gegenüber  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde bei der Probe R1Fe1 gemessen.

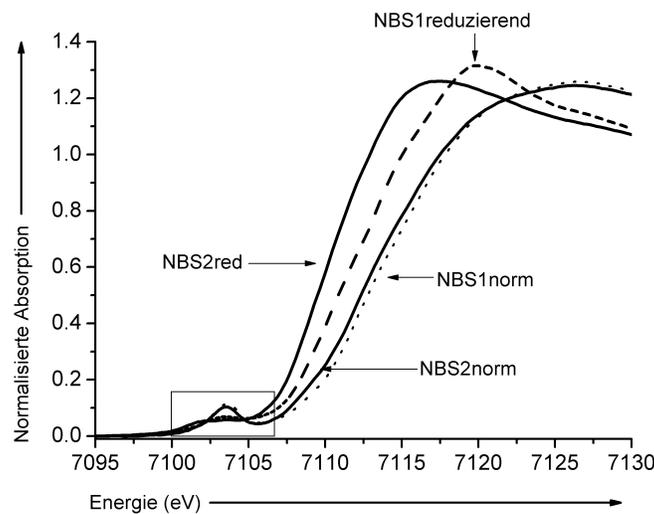
Alle Vorpeakintensitäten sind größer als die der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Referenz, in der Fe in Oktaederkoordination vorliegt.



**Abbildung 2:** XANES-Bereich von NBS1, NBS2 und NBS3\* mit 1mol% Fe und von Referenzen.

\*NBS3: oxidierende Schmelzbedingungen

Abbildung 3 zeigt die XANES - Spektren der mit 10 mol% Fe dotierten Gläser N1Fe10, R1Fe10, N2Fe10, R2Fe10.



**Abbildung 3:** XANES-Spektren von NBS1 und NBS2 mit 10 mol% Fe.

Abbildung 4 zeigt den Vorpeak aus Abbildung 3 vergrößert. Hier läßt sich erkennen, daß die Intensität der Vorpeaks bei einem niedrigeren  $Fe^{3+}/Fe_{gesamt}$ -Verhältnis in den reduzierend geschmolzenen Gläsern R1Fe10 und R2Fe10 abnimmt.

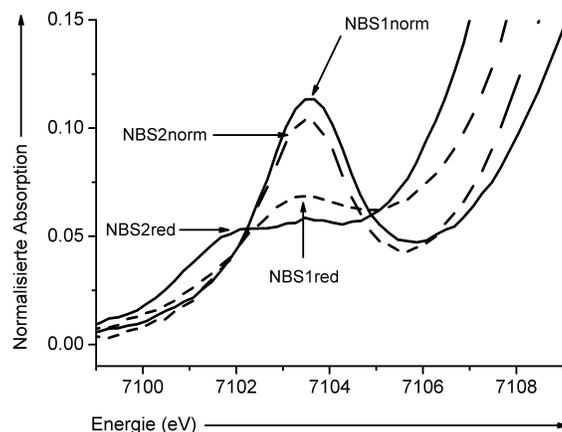


Abbildung 4: XANES-Vorpeaks von NBS1 und NBS2 mit 10 mol% Fe.

Alle EXAFS / XANES - Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die eingetragenen Bindungslängen ergeben sich aus EXAFS – Fits [21]. Insgesamt sind die kürzesten Bindungslängen (d.h. der höchste Anteil an Tetraederkoordination) im NBS3, in N1Fe10 und in N2Fe10 zu finden.

Die aufgeführten gemittelte Bindungslängen und -Redoxzahlen beziehen sich auf eine Mischung aller im Glas gemessenen Fe-Spezies.

Tabelle 5: Fe – EXAFS / XANES Analysenergebnisse

Proben	K-Kanteninformation				ungefähres Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> - Verhältnis	Bindungslängen [Å] bzw. Koordinationen
	K-Kanten-Position [eV]	Position Vorpeak [eV]	Höhe des Vorpeaks [a.u.]	Debye-Wallert-Faktor		
Fe <sup>0</sup> -Folie	7107,2	-	-		Fe <sup>0</sup>	
FeSO <sub>4</sub>	7109,2	7101,1	0,038		Fe <sup>2+</sup>	
Fe-Tartrat	7109,4	7101,2	0,036		Fe <sup>2+</sup>	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7110,8	7102,5	0,09	0,0111	66/34	Tetraeder+Oktaeder
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7112,6	7103,6	0,076	0,0056u.0,0103	Fe <sup>3+</sup>	Oktaeder
N1Fe1	7111,9	7102,9	0,104	0,010	8/2	1,89
R1Fe1	7107,2	-	-	-	Nur Fe <sup>0</sup>	-
N1Fe10	7112,7	7103,6	0,12	0,0045	Nur Fe <sup>3+</sup>	1,86
R1Fe10	7110,8	7103,4	0,078	0,0169	4/5	2,00
N2Fe1	7111,4	7102,9	0,10	0,0075	6/4	1,88
O2Fe1	7111,6	7103,6	0,12	0,0047	7/3	(KZ: 4,2)*
N2Fe10	7112,3	7103,5	0,10	0,0063	Nur Fe <sup>3+</sup>	1,86
R2Fe10	7109,4	7102,0	0,064	0,0156	Nur Fe <sup>2+</sup>	2,01
N3Fe1	7111,3	7103,7	0,12	0,0060	6/4	(KZ: 5,3)*
R3Fe1	7109,4	7102,3	0,077	0,0120	Nur Fe <sup>2+</sup>	1,87
O3Fe1	7111,9	7103,0	0,126	0,0047	8/2	1,86

\* Bindungslängen noch nicht berechnet.

## 5.1.2 Diskussion der EXAFS / XANES - Ergebnisse

### 5.1.2.1 1 mol% Fe Proben

Eine inhomogene Fe-Verteilung läßt sich aus den Meßwerten nicht ableiten.

Die XANES – K - Kantenlage gibt Auskunft über das Fe - Redoxverhältnis in der Probe. Die gemessenen Kantenenergien werden zu diesem Zweck mit Kantenenergien der Referenzen bekannter Valenz verglichen und die Differenzen in Redoxverhältnisse umgerechnet (Tabelle 5).

Die Kantenverschiebung gegenüber der  $\text{Fe}^{3+}$ -Referenz ist in der Probe R1Fe1 besonders groß. Hier ist die Kantenlage identisch mit der von der  $\text{Fe}^0$ -Folie; es liegt das meiste Eisen als  $\text{Fe}^0$  vor. In der Probe N1Fe1 wurden  $78 \pm 5 \%$   $\text{Fe}^{3+}$ , in N2Fe1  $62 \pm 5 \%$   $\text{Fe}^{3+}$  und in der Probe O3Fe1  $78 \pm 5 \%$   $\text{Fe}^{3+}$  des Gesamteisens als  $\text{Fe}^{3+}$  ermittelt [22]. In der reduzierten Probe R3Fe1 liegt das meiste Fe im Oxidationszustand +2 vor.

Ein höheres  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  - Verhältnis im NBS1 als im NBS2 und im NBS3 könnte darauf hindeuten, daß die höhere optische Basizität des NBS1 höhere Oxidationszustände besser stabilisieren kann, als dies in weniger basischen Gläsern wie NBS2 und NBS3 ohne Trennstellensauerstoffe [7, 23] der Fall ist. Weil aber die Schmelzzeiten und -Temperaturen, die in NBS1, NBS2 und NBS3 unterschiedlich sind, auch Einfluß auf das Redoxverhältnis nehmen, kann das unterschiedliche Redoxverhältnis nicht einzig auf die Glasstrukturen zurückgeführt werden.

Die Höhen der XANES - Vorpeaks aus Tabelle 5 wurden zur Bestimmung der gemittelten Koordination herangezogen. Fe – XANES - Vorpeaks resultieren aus verbotenen  $1s \rightarrow 3d$  - Elektronenübergängen, die nur in Erscheinung treten, wenn die Ligandenorbitale der untersuchten Spezies überlappen.

Fe - Tetraeder haben die höchsten Vorpeakintensitäten, während reguläre Oktaeder keinen Vorpeak erzeugen. Durch Vergleich mit Referenzen lassen sich aus der Intensität und der Halbwertsbreite der Vorpeaks Informationen zum Fe-Koordinationsverhalten in den Proben gewinnen. Es liegen keine Messungen von  $\text{Fe}^{3+}$  - Komplexen in Tetraederkoordination vor.

Die höchste Vorpeakintensität wurde für die Probe O3Fe1 gemessen, das heißt, hier ist der Anteil des tetraedrisch koordinierten Fe am höchsten. Der Anteil tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  am Gesamteisen ist im Rahmen der XANES - Meßgenauigkeit zu vernachlässigen (siehe optische Absorptionsspektroskopie,  $d \rightarrow d$ -Elektronenübergänge). Wird die Vorpeakintensität mit der  $\text{Fe}^{3+}$  - Konzentration, abgeschätzt unter Verwendung der Fe-Einwaage und der Redoxverhältnisse aus Tabelle 5, korreliert, bestätigt sich, daß NBS3-Proben, von allen NBS-Gläsern mit 1 mol% Fe, den höchsten Anteil an  $\text{Fe}^{3+}$  - Tetraedern haben.

Die kürzeste gemittelte Bindungslänge ist  $1,86 \text{ \AA}$  und tritt in den Proben O3Fe1, N1Fe10 und N2Fe10 auf. Auch dies deutet darauf hin, daß im O3Fe1 der Tetraederanteil, bei gleicher

$\text{Fe}^{3+}$  - Konzentration wie im N1Fe1, höher ist. In N1Fe1 und N2Fe1 sind die Anteile an Tetraederkoordination ungefähr gleich groß, obwohl in der Probe N2Fe1 der  $\text{Fe}^{2+}$  - Anteil deutlich höher als in N1Fe1 ist. Weil der Anteil tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  sehr gering ist, bedeutet dieses Ergebnis ein höheres  $\text{Fe}^{3+}$  - Tetraeder / Oktaeder-Verhältnis im NBS2 als im NBS1. Im NBS3 (N3Fe1) ist der Tetraederanteil gegenüber NBS2 (N2Fe1) deutlich erhöht, selbst bei ähnlichem Redoxverhältnis.

Debye-Wallert-Faktoren lassen sich über die Breite des Vorpeaks errechnen und geben Auskunft über das Ausmaß der Verzerrung aller Fe-Spezies in der Probe. Sie sind besonders niedrig in den Proben mit hohem  $\text{Fe}^{3+}$  - Anteil am  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$  und werden mit steigendem  $\text{Fe}^{2+}$  - Anteil größer. Dies bedeutet, daß die  $\text{Fe}^{2+}$  - Oktaeder stärker verzerrt sind als die  $\text{Fe}^{3+}$  - Koordinationspolyeder (hauptsächlich Tetraeder). Werden die Debye-Wallert-Faktoren durch das Redoxverhältnis geteilt, ist das Ausmaß der  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$  - Verzerrung im NBS1 am geringsten.

#### 5.1.2.2 10 mol% Fe Proben

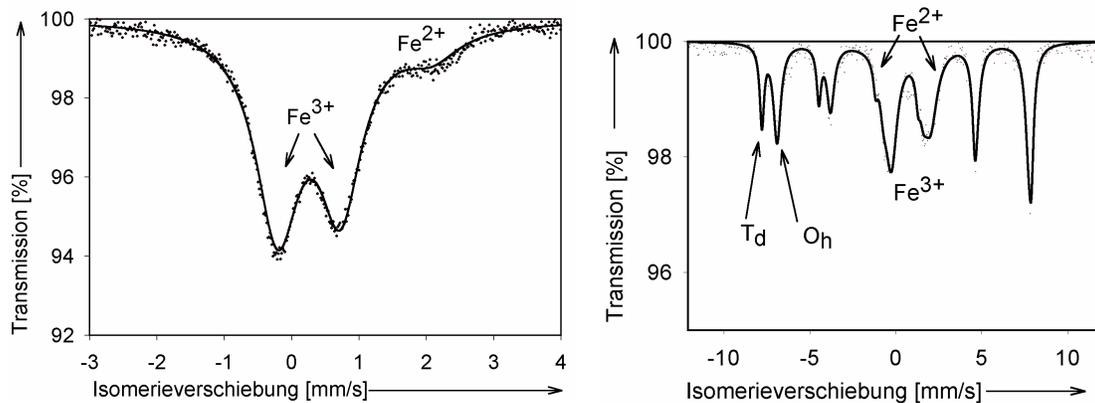
Clusterbildung bzw. eine inhomogene Fe-Verteilung konnte mittels EXAFS / XANES-Spektroskopie nicht detektiert werden. Allerdings entspricht das  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis in der Probe N2Fe10 genau dem der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Magnetit - Referenz.

Bei den Proben N1Fe10 und N2Fe10 war eine Zunahme des  $\text{Fe}^{3+}$  - Anteils am  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$  gegenüber den 1 mol% Proben zu beobachten. Diese Zunahme geht mit einer Steigerung des Tetraederanteiles einher. Bei den reduzierenden Proben R1Fe10 und R2Fe10 wird das Redoxverhältnis weit auf die Seite des  $\text{Fe}^{2+}$  verschoben. Daraus resultiert eine Erhöhung der gemittelten Bindungslängen, es steigt der Anteil an Oktaederkoordination des Fe in der Probe. Fe-Oktaeder erfahren eine stärkere Jahn-Teller-Verzerrung, die sich in größeren Debye-Wallert-Faktoren messen läßt.

Entsprechend dem höheren Anteil an tetraedrisch koordiniertem  $\text{Fe}^{3+}$  in den Proben N1Fe10 und N2Fe10 werden kleinere Debye-Wallert-Faktoren als in den 1 mol% Fe-Proben gemessen. Die Debye-Wallert-Faktoren werden beim Übergang von N1Fe10 und N2Fe10 zu den reduzierend geschmolzenen Proben R1Fe10 und R2Fe10 entsprechend dem höheren  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder-Anteil mit stärkerer Jahn-Teller-Verzerrung wieder größer.

### 5.1.3 Ergebnisse und Diskussion: $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie

Eine Konzentration von 1 mol% Fe war selbst bei einer Meßdauer von 5 Tagen zu niedrig für  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie-Untersuchungen. Untersucht wurden daher NBS1 und NBS2, mit einer Fe-Konzentration von 10 mol%. Abbildung 5 zeigt einen Vergleich der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren der Proben N1Fe10 und N2Fe10, gemessen bei RT.

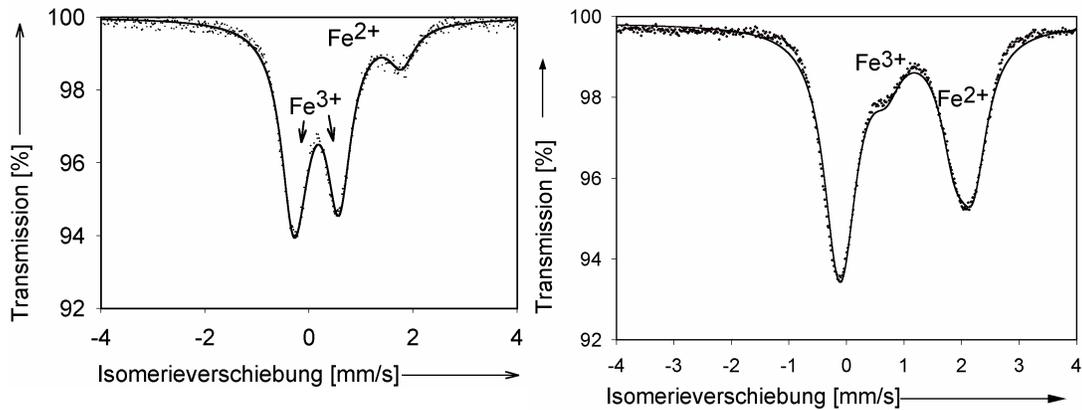


**Abbildung 5:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren von NBS1 (links) und NBS2 (rechts) mit 10mol%Fe

In den  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren der mit 10 mol% Fe dotierten Gläser (Abbildung 5) ist die unterschiedliche Fe-Löslichkeit sehr deutlich zu erkennen. Im 300 K - Spektrum der Probe N2Fe10 sind zwei gegeneinander verschobene Sextetts meßbar. Diese Sextetts haben Isomerieverschiebungen (IS) von 0,31, 0,83, -0,16 und 2,40 mm/s und Quadrupolaufspaltungen (QS) von -0,05 und -0,10 mm/s. Die Signale sind gemischt valenten  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Oktaedern und  $\text{Fe}^{3+}$ -Tetraedern in einer entmischten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Phase mit magnetischer Ausrichtung zuzuordnen [24, 25, 26]. Die Fe-Ionen liegen in einer inversen Spinellstruktur vor [27]. Im bei 4 K gemessenen Spektrum ist das Tetraeder / Oktaeder-Flächenverhältnis umgekehrt. Dies deutet auf einen Übergang in die normale Spinellstruktur hin. Ein solcher Magnetit-Strukturwandel findet bei Atmosphärendruck bei 122 K statt [27].

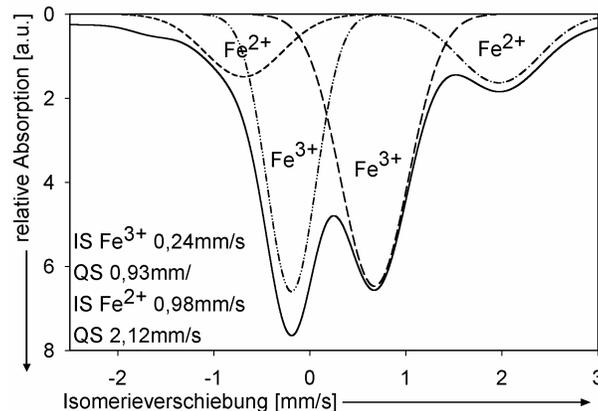
Die Trennstellensauerstoffe, die nur im NBS1 zu finden sind und die Löslichkeit der polyvalenten Elemente erhöhen, bieten Koordinationsmöglichkeiten, die im NBS2 fehlen. Im NBS2 kommt es daher zu Fe - Clusterbildung. Die gemessenen Sextetts treten nicht nur bei tiefen Temperaturen auf, sondern sind auch noch in den bei 300 K gemessenen Spektren zu finden. Dies deutet auf vergleichsweise große entmischte Bereiche mit magnetischer Ordnung hin. In der Tat ist die Fläche unter den dem gelösten  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  entsprechenden Signalen (IS zwischen -1 und +3 mm/s) viel kleiner als die Fläche unter den zwei Sextetts. Das gelöste Fe in der Probe N2Fe10 hat einen Flächenanteil von 20 % am  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ . Gemischt valente  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder haben einen 80 %igen Anteil und sind in einer ausgeschiedenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Magnetitphase enthalten. Weil die Signale im gleichen Energiebereich auftreten, können genauere Flächen nicht berechnet werden.

In Abbildung 6 werden die bei 300 K aufgenommenen Spektren der reduzierten Proben R1Fe10 und R2Fe10 verglichen.



**Abbildung 6:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren von NBS1 (links) und NBS2 (rechts) mit 10mol%Fe, reduzierend

Die Bestimmung der  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnisse erfolgte durch Kurvenanpassung der bei 4 K gemessenen  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren. Weil diese Spektren weit unterhalb der Debye-Temperatur aufgenommen wurden, ist gewährleistet, daß  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  gleichermaßen stark absorbieren [28]. Im Spektrum der reduzierten Probe R1Fe10 (Abbildung 6 links und 7) ist der Flächenanteil des  $\text{Fe}^{2+}$  zugunsten des  $\text{Fe}^{3+}$  vergrößert gegenüber dem in N1Fe10 (Abb. 5).



**Abbildung 7:** Möglicher Fit des Mößbauerspektrums von NBS1 mit 10 mol% Fe, reduzierend.

Von der Probe R2Fe10 ließ sich nur das 300 K - Spektrum mittels Bandenseparation anpassen. Dies bedeutet, das aus den  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Flächen ermittelte Redoxverhältnis ist unter Umständen weniger genau [28]. Die Redoxverhältnisse  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in der Probe N1Fe10 betragen 80 / 20, in der Probe R1Fe10 70 / 30 und ca. 20 / 80 in der Probe R2Fe10. Daher fand in der Probe R2Fe10 eine starke Verschiebung des Redoxverhältnisses hin zum  $\text{Fe}^{2+}$  statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

In der Probe R2Fe10 treten Isomerieverschiebungen (IS) von 1,0 ( $\text{Fe}^{2+}$ ), 0,34 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und 0,91 mm/s ( $\text{Fe}^{2+}$ ) auf. Die zugehörigen Quadrupolaufspaltungen (QS) sind 2,38; 0,7 und 1,93 mm/s. Tabelle 6 listet die ermittelten Werte auf. Die Zuordnung der Koordinationspolyeder erfolgte nach *Dyar* [29].

**Tabelle 6:**  $^{57}\text{Fe}$  –Mößbauerspektroskopieergebnisse für NBS-Proben mit 10 mol% Fe

Proben	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Anteile an $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ [%]	Koordination
N1Fe10 (NBS1+10%Fe)	$\text{Fe}^{3+}$ 0,254	0,930	77±10	KZ4
	$\text{Fe}^{2+}$ 0,932	2,282	23	KZ6
R1Fe10 (NBS1+10%Fered)	$\text{Fe}^{3+}$ 0,243	0,929	70±10	KZ4
	$\text{Fe}^{2+}$ 0,983	2,123	30	KZ6
N2Fe10 (NBS2+10%Fe)	$\text{Fe}^{3+}$ 0,308	-0,05	20	KZ4
	$\text{Fe}^{2+}$ 0,834	-0,10	40	KZ6
	$\text{Fe}^{3+}$ -0,156		40	KZ6
R2Fe10 (NBS2+10%Fered)	$\text{Fe}^{3+}$ 0,340	0,7	20	KZ6, (KZ4)
	$\text{Fe}^{2+}$ 1; 0,91	2,38; 1,925	80±10	KZ6

QS und IS in den Spektren des NBS1 werden in der Glasmatrix gelösten  $\text{Fe}^{2+}$  - Ionen in verzerrter Oktaederkoordination und vierfach koordiniertem  $\text{Fe}^{3+}$  zugeordnet.

Die großen Quadrupolaufspaltungen des  $\text{Fe}^{2+}$  deuten auf asymmetrische Koordinationspolyeder hin. Alle Signale in den Mößbauerspektren haben außerdem eine große Halbwertsbreite. Daher ist anzunehmen, daß sowohl  $\text{Fe}^{3+}$  als auch  $\text{Fe}^{2+}$  in NBS1 und NBS2 in mehr als nur einer Koordination vorliegen bzw. daß die Koordinationspolyeder von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  verzerrt sind.

## 5.1.4 Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie

### 5.1.4.1 Löslichkeit

Abbildung 8 zeigt einen Vergleich der Absorption der Proben N1Fe1, N2Fe1 und N3Fe1. Auffällig ist die starke Absorption um 400 nm im NBS2. Im NBS3 ist diese Absorption leicht erhöht gegenüber NBS1. Ein Absorptionsmaximum ist laut Bandenseparation bei ca. 395 bis 400 nm zu erwarten.

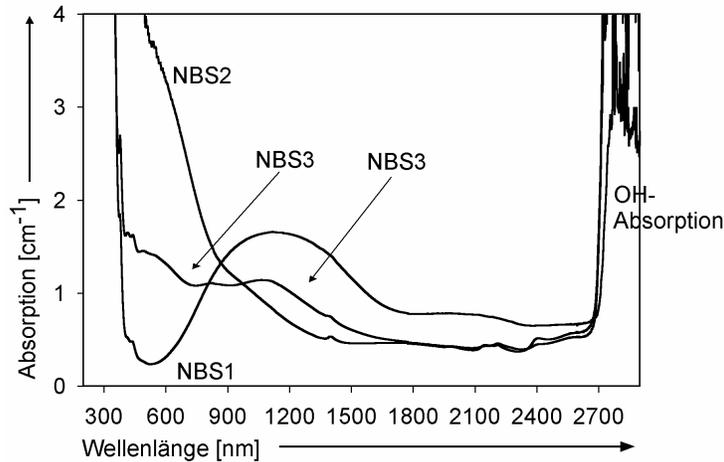


Abbildung 8: Absorption in NBS1, NBS2 und NBS3 mit 1mol%Fe.

Ein Abpressen der O2Fe1 Glasschmelze zwischen zwei Kupferplatten verringert die Intensität dieser Bande. Abbildung 9 zeigt die Differenzspektren der Absorption zwischen einem gekühlten und einem „abgepreßten“, gequenchten Glas.

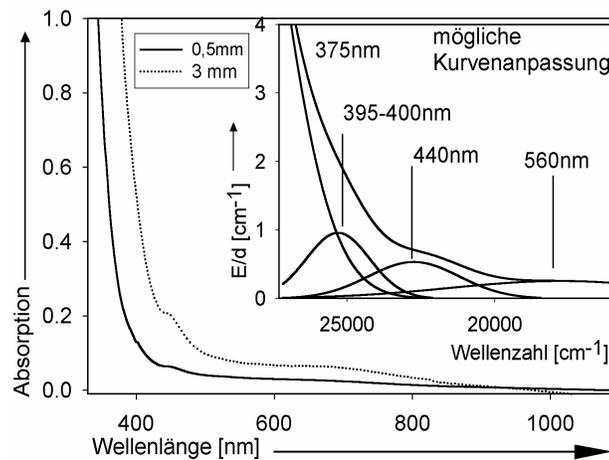
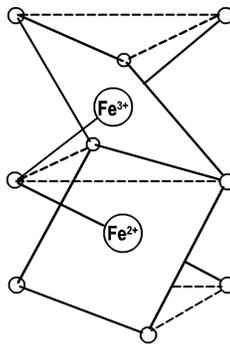


Abbildung 9: Differenzspektren zwischen gekühltem und abgepreßtem NBS2 mit 1mol%Fe (oxidierend)

Im spannungsfrei gekühlten Glas ist die Absorption im UV / VIS -Spektralbereich deutlich erhöht gegenüber dem gequenchten Glas. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen könnte während des Kühlprozesses eine Verschiebung des  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxverhältnisses stattfinden. Die Intensität der  $\text{Fe}^{2+}$ -Absorption im VIS / NIR-Spektralbereich verringert sich aber nur um 10 %, bei gleichzeitiger Zunahme der UV-Absorption um 20 %. Durch Kurvenanpassung ließ sich außerdem feststellen, daß jene Intensitätserhöhung, die einem größeren  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil entsprechen würde, nicht für alle  $\text{Fe}^{3+}$ -Übergänge gleichermaßen erfolgt. Es muß also noch eine andere Spezies als  $\text{Fe}^{3+}$  die Ursache der veränderten Absorptionsintensität sein [30].

Die Absorption ist auf  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  Intervallenz-CT-Übergänge (IVCT), wie sie im Magnetit stattfinden, zurückzuführen [31]. Diese IVCT haben sehr hohe Extinktionskoeffizienten, so daß schon wenige ppm ausreichend sind, um eine Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung in den Gläsern hervorzurufen, wie sie in den Proben N2Fe1, O2Fe1, N2Fe10, R2Fe10 und N3Fe1 zu beobachten war.

Schon 1951 bzw. 1954 wurde von *Weyl* und *Stevens* über Wechselwirkungen zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen in Gläsern berichtet [32]. Auftretenden IVCT weisen auf eine inhomogene Fe- Verteilung oder niedrige Fe- Löslichkeit hin. Ein direkter Elektronentransfer ist nur möglich, wenn  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  ähnliche Plätze einnehmen [33]. Beide Fe- Ionen sind oktaedrisch koordiniert und haben einen geringen Abstand zueinander. Geringe  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ - Abstände werden in Clustern realisiert. Cluster lassen sich als Ionengruppen mit Austauschwechselwirkungen definieren [14]. IVCT-Übergänge finden darin direkt zwischen den zwei Elektronenhüllen, vom  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{Fe}^{3+}$  hin, statt. Ein Modell einer solchen magnetitartigen Struktur ist in Abbildung 10 dargestellt (in Anlehnung an [31]).



**Abbildung 10:** Mögliche Struktur für IVCT zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ .

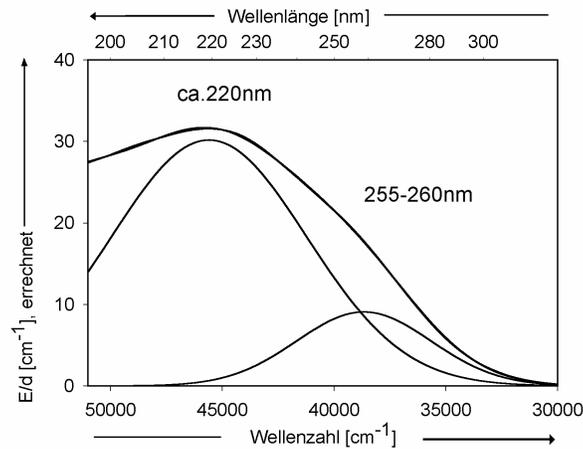
Im NBS2 fehlen Trennstellensauerstoffe und es liegen signifikante  $\text{BO}_3$ -reiche Matrixbereiche vor [2]. Hier konnte die stärkste Fe-Clusterbildung nachgewiesen werden. Im NBS3 war die Clusterbildung trotz der ebenfalls kaum vorhandenen Trennstellensauerstoffe schwächer als im NBS2.  $\text{BO}_3$ -Anreicherungen in Boroxolringstrukturen sind im NBS3 weniger ausgebildet als im NBS2. Im NBS1 mit Trennstellensauerstoffen war keine Clusterbildung nachweisbar. Daher ist anzunehmen, daß Trennstellensauerstoffe die Löslichkeit von Fe-Ionen in der Glasmatrix erhöhen und  $\text{BO}_3$ -reiche Matrixbereiche eine Fe-Clusterbildung begünstigen.

Abbildung 9 deutet darauf hin, daß Fe-Ionen, die in der Schmelze eher statistisch verteilt sind, vor allem beim Abkühlen eine Clusterung erfahren [34].

#### 5.1.4.2 $\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ Charge Transfer-Übergänge

Eine intensive Absorption ist im UV-Spektralbereich aller Fe - dotierten Gläser gemessen worden. Nur bei niedrigen Konzentrationen, geringen Schichtdicken und einer intrinsischen

Absorption, die weit genug im UV beginnt, ist eine Bandenseparation möglich. Abbildung 11 zeigt diese im Glas N2Fe0,01.



**Abbildung 11:** Absorption in NBS2 mit 0,01 mol% Fe, Fit der OMCT.

Die resultierenden Banden werden in ihrer Intensität (E/d) und Halbwertsbreite (FWHM\*) in Tabelle 7 verglichen.

**Tabelle 7:** OMCT des Fe<sup>3+</sup> in NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,01 mol% Fe.

NBS1			NBS2			NBS3		
Bandenlage [nm] u. [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [1/cm]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	E/d [1/cm]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	E/d [1/cm]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]
254±5(39400)	11	7100	258±2(38800)	9	7200	257±2(38900)	10	5600
218±2(45900)	35	11000	217±2(46100)	32	11000	220±3(45500)	44	10000

\* FWHM: full width at half maximum.

Die starke Absorption ist auf O→Fe<sup>3+</sup> CT - Übergänge zurückzuführen [35, 36]. Weil die Intensität der O→Fe<sup>2+</sup> - CT nur ca. 10% der Intensität der O→Fe<sup>3+</sup> CT - Übergänge hat [37, 38, 36] und die Fe<sup>2+</sup> - Konzentration vergleichsweise gering ist, waren die O→Fe<sup>2+</sup> - CT in den Spektren nicht meßbar. Dies gilt selbst für Schmelzen, die unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt wurden (siehe Kapitel „Glasherstellung“).

Die O→Fe<sup>3+</sup> CT - Bandenlage verändert sich nicht signifikant von Glastyp zu Glastyp. Bei einem Vorläuferprojekt wurde in DURAN® die Intensität der Absorption mit  $\epsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{CT } 220 \text{ nm}} \approx 0,3 \pm 0,02 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  errechnet [20]. Weil eine Bestimmung der Fe<sup>3+</sup>-Konzentration (durch Auswertung von normierten EPR-Spektren, siehe unten) nicht möglich ist, erfolgt keine quantitative Auswertung der O→Fe<sup>3+</sup> CT - Absorption, sondern lediglich ein Vergleich der Intensitäten. In den Gläsern N1Fe0,01, N2Fe0,01 und N3Fe0,01 liegt die Fe<sub>gesamt</sub> - Konzentration bei ca. 100 ppm. Somit liegen die theoretisch möglichen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{Fe}^{3+} \text{CT } 220 \text{ nm}}$  zwischen und 0,3 und 0,45 ppm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

Die  $O \rightarrow Fe^{3+}$  CT-Absorption ist im NBS3 etwas stärker als im NBS1 und deutlich stärker als im NBS2. Genauere Angaben sind aufgrund des Analysenfehlers und den nicht bekannten Redoxverhältnissen nicht möglich.

Bei der nächsthöheren Fe - Konzentration (0,1 mol%) ist die UV-Kante (Absorption = 1, Schicht = 10 mm) durch die Fe - Übergänge schon zu 340, 350 bzw. 330 nm (N1Fe0,1; N2Fe0,1 bzw. N3Fe0,1) ins langwellige verschoben. Abbildung 12 zeigt die Absorption in diesen Gläsern.

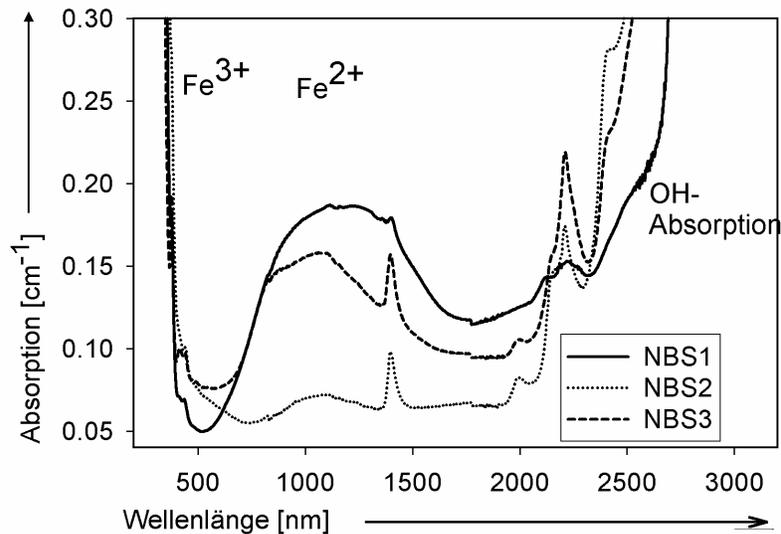


Abbildung 12: Absorption in NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,1 mol% Fe.

#### 5.1.4.3 $d \rightarrow d$ Elektronenübergänge (Absorption im VIS/NIR-Bereich)

$Fe^{3+}$ -Absorption tritt zwischen 350 und 650 nm auf und ist deutlich schwächer als die CT - Übergänge, da die der Absorption zugrunde liegenden  $d \rightarrow d$  Elektronenübergänge Spinverboten sind [31]. Die  $Fe^{3+}(3d^5)$  - Absorption lässt sich gemäß dem *Tanabe-Sugano*-Energiediagramm in fünf Banden unterteilen [39, 18]. Ein Vergleich der ermittelten Banden bei 1 mol% Fe ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Die  $Fe^{3+}$  - Elektronenübergänge wurden den durch Bandenseparation ermittelten Übergängen, nach *Kurkjian* und *Sigety*, in Tabellen 8 und 9 zugeordnet [40].

Die oben beschriebenen IVCT überdecken die  $Fe^{3+}$ -  $d \rightarrow d$ - Absorption, wodurch tatsächliche Intensitäten und Halbwertsbreiten der  $Fe^{3+}$  - Elektronenübergänge in NBS2 und NBS3 schwer festzustellen, bzw. fehlerbehaftet sind. In den Fits der NBS2- und NBS3-Gläser in Tabelle 8 werden deshalb unter oxidierenden Bedingungen erschmolzenen Gläser betrachtet, in denen die IVCT weniger stark ausgeprägt sind.

**Tabelle 8:** d→d Elektronenübergänge des Fe<sup>3+</sup> (1 mol% Fe)

Übergang	NBS1			NBS2*		NBS3*		
	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	FWHM <sup>1</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [1/cm]	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	FWHM <sup>1</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	E/d [1/cm]	FWHM <sup>1</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
<sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> (D)	378±2(26500)	1600	1,6	375±2(26700)	3300	378±2(26500)	1,2	2500
<sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> E <sup>4</sup> A <sub>1</sub>	408±4(24500)	2000	0,5	415±5(24100)	2200	416±8(24000)	0,4	4400
<sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> E <sup>4</sup> A <sub>1</sub>	438±5(22800)	1900	0,3	441±3(22700)	2500	443±9(22600)	0,1	700
<sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> (G)	485±20(20600)	3700	0,2	490±20(20400)	5600	502±20(19900)	0,2	2700
<sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (G)	600±20(16700)	4100	0,2	640±20(15600)	5600	630±20(15900)	0,2	2500

<sup>1</sup> FWHM: full width at half maximum; Halbwertsbreite

\* Halbwertsbreiten und Intensitäten wurden den Fits der Probe O2Fe1 bzw. der Probe O3Fe1 entnommen.

Die d→d Elektronenübergänge des Fe<sup>2+</sup> treten im VIS- bis NIR - Spektralbereich auf [18]. Sie werden in Tabelle 9 für die Proben N1Fe1, N2Fe1 und N3Fe1 verglichen.

**Tabelle 9:** d→d Übergänge Fe<sup>2+</sup> (1 mol% Fe)

Übergang	NBS1			NBS2			NBS3		
	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	FWHM [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [1/cm]	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	FWHM [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [1/cm]	Bandenlage [nm] u. [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [1/cm <sup>-1</sup> ]
<sup>5</sup> T <sub>2</sub> → <sup>5</sup> E	815±80(12300)	4600	0,9	860* (11600)	3400*	0,3*	813±120(12300)	3000	0,4
<sup>5</sup> T <sub>2</sub> → <sup>5</sup> A <sub>1g</sub>	1110±150(9000)	4000	1,4	1100* (9100)	2700*	0,5*	1100±90(9100)	4700	1
<sup>5</sup> T <sub>2</sub> → <sup>5</sup> B <sub>1g</sub>	1365±80(7300)	1900	0,5	1500* (6700)	2800*	0,1*			
<sup>5</sup> E → <sup>5</sup> T <sub>2</sub>	2080±100(4800)	3000	0,7	1800±150(5600)	3400	0,2	1950±200(4200)	2400	0,3

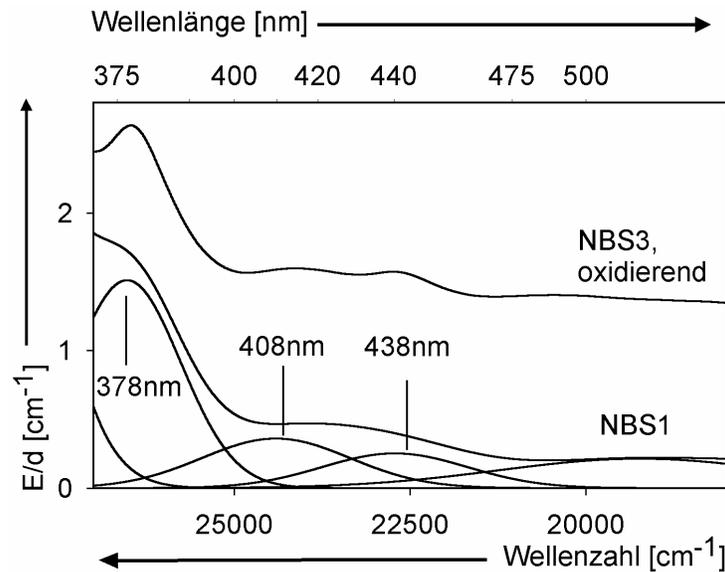
\*Die Übergänge sind durch eine Überlagerung mit IVCT nicht eindeutig anzupassen

#### 5.1.4.4 Diskussion

Die d→d-Elektronenübergänge von Fe<sup>3+</sup> und Fe<sup>2+</sup> treten im sichtbaren und NIR-Spektralbereich auf (Tabellen 8 und 9). Es gibt fünf Spin-verbotene Übergänge des Fe<sup>3+</sup> und zwei Laporte-verbotene Übergänge des Fe<sup>2+</sup> [31, 41, 42]. Das Spin-Verbot der Fe<sup>3+</sup> - d→d - Übergänge wird durch Spin-Bahn-Kopplungen abgeschwächt [33]. Die Fe<sup>3+</sup> - Elektronenübergänge <sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub> (G) und <sup>6</sup>A<sub>1</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub> (G) sind breiter als die übrigen drei, da sie im *Tanabe-Sugano*-Energiediagramm einen flacheren Anstieg aufweisen [39].

Die auf oktaedrisch koordiniertes Fe<sup>3+</sup> zurückzuführenden Übergänge sollten die gleiche Wellenlänge wie die Tetraederübergänge haben, aber deutlich schwächer absorbieren [40, 42, 43]. Abbildung 13 vergleicht die Fe<sup>3+</sup> - Absorption in N1Fe1 und O3Fe1, die laut Einwaage und EXAFS / XANES - Ergebnissen eine gleiche Fe<sup>3+</sup> - Konzentration haben. Die Absorption zwischen 350 und 500 nm ist in O3Fe1 aber deutlich stärker als in N1Fe1. Inwieweit auch in O3Fe1 IVCT-Übergänge eine Rolle spielen, läßt sich nicht feststellen. Bandenseparation zeigt, daß alle fünf Fe<sup>3+</sup> - d→d - Elektronenübergänge in O3Fe1 proportional zueinander und

intensiver als in N1Fe1 sind, und daß nicht nur eine breite, vergleichsweise unspezifische Absorption bei 395-400 nm (IVCT) überlagert. Dies deutet darauf hin, daß die höhere Intensität durch den in der XANES - Spektroskopie gemessenen erhöhten  $\text{Fe}^{3+}$ -Tetraederanteil in O3Fe1 und nicht nur durch IVCT hervorgerufen wird.

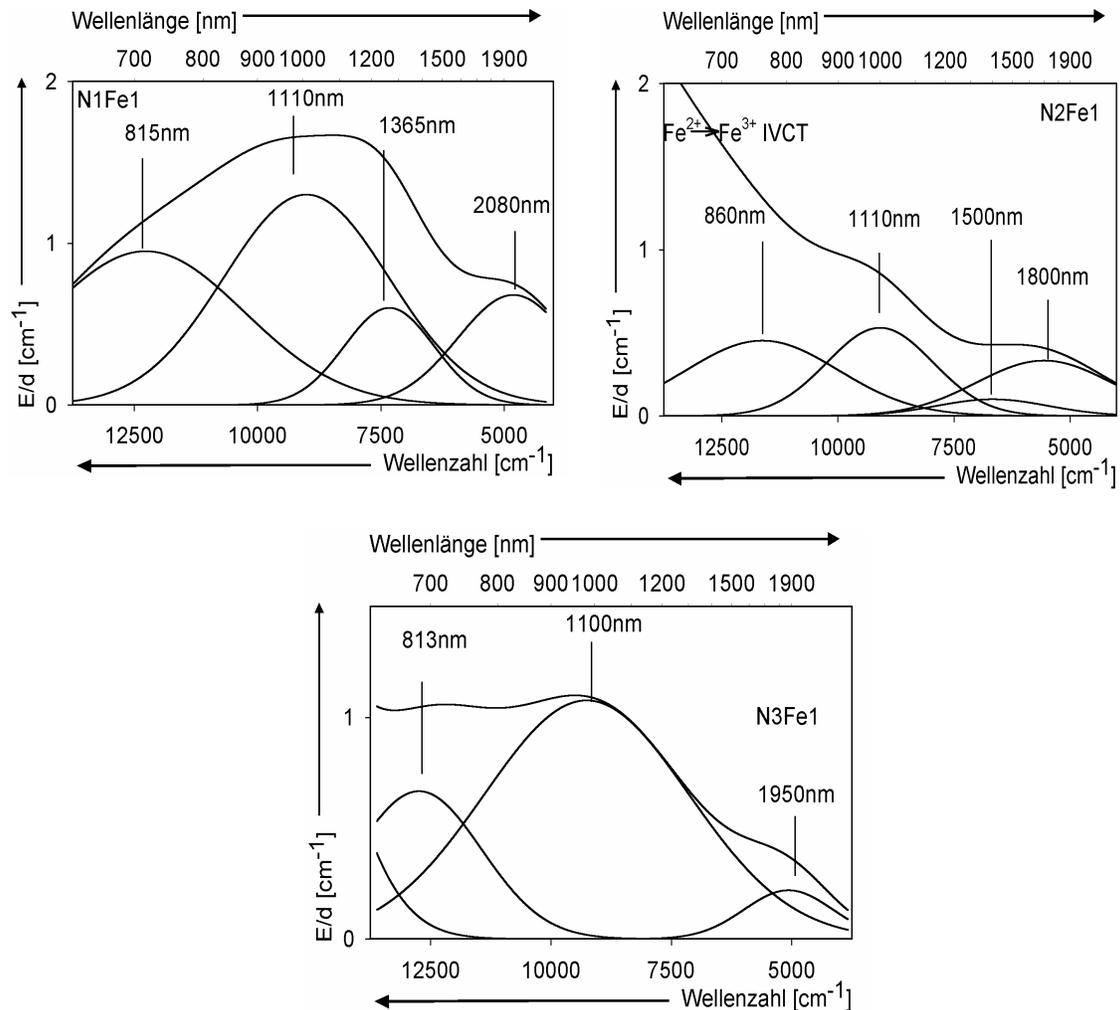


**Abbildung 13:** Absorption bei gleicher  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration in NBS1+1 mol% Fe (mit möglichem Fit) und NBS3+1 mol% Fe, oxidierend.

In den drei Glasstypen unterscheiden sich die Bandenlagen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nur geringfügig. Wahrscheinlich nehmen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ähnliche Tetraeder- und Oktaederplätze ein.

*Adès* schreibt eine Bande bei 750 nm dem dreiwertigen Eisen zu [44]. Die vorliegenden Untersuchungen zeigten aber, daß die Intensitätsänderung der Absorption bei 750 nm bei unterschiedlichen Schmelzbedingungen und Konzentrationen der Intensitätsänderung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Übergänge proportional ist. Folglich ist diese Bande einer  $\text{Fe}^{2+}$ -Absorption zuzuordnen.

Die Absorption des  $\text{Fe}^{2+}$ - ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ -Oktaeder-Überganges ist sehr breit und kann, je nach Glasstyp, mit zwei bis drei Banden ( ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ ,  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$  und  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{B}_{1g}$ ) angepaßt werden (Tabelle 9). Dies zeigt Abbildung 14. Die Kurvenanpassung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Absorption wird in der Probe N2Fe1 durch teilweise Überlappung mit  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -IVCT-Übergängen verfälscht.



**Abbildung 14:**  $\text{Fe}^{2+}$ -Absorption mit möglichem Fit in NBS1 (oben links), NBS2 (oben rechts) und NBS3 (unten) mit 1mol%Fe.

Die Absorption der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder erstreckt sich über einen großen Energiebereich. Eine solche Bandenverbreiterung tritt typischerweise in durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt verzerrten Oktaedern auf [33].

Aus den XANES - Messungen ist das  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  Verhältnis für die Proben mit 1 mol% Fe mit einem Fehler von 5 % bekannt. Anhand der Fe - Einwaagen lassen sich daraus  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen berechnen. Werden nun die Absorptionsintensitäten der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder in den optischen Spektren durch die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen geteilt, lassen sich Extinktionskoeffizienten abschätzen. Dabei wird der ohnehin geringe Anteil des tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  vernachlässigt (siehe unten). Die anhand der  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen abgeschätzten Extinktionskoeffizienten im Absorptionsmaximum aus den Originalspektren haben einen Fehler von bis zu 20% und betragen  $\epsilon_{1118\text{nm}} \sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$  für NBS1,  $\epsilon_{1120\text{nm}} \text{ Fe}^{2+} \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$  für NBS2 und  $\epsilon_{1060\text{nm}} \text{ Fe}^{2+} \sim 2 - 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$  in NBS3. Diese Extinktionskoeffizienten sind kleiner als die in Natriumdisilicatgläsern

( $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}\text{Oh}} = 14,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ ), in einem Glas mit 15 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 85 mol%  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}\text{Oh}} = 11,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ ) und in einem alkalifreien Alumoborosilicatglas ( $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}\text{Oh}} \approx 20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ ) [18].

Der höhere Anteil oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  im NBS2 absorbiert deutlich schwächer als die vergleichsweise geringere Konzentration von oktaedrisch koordiniertem  $\text{Fe}^{2+}$  im NBS1. Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaederbanden aus der Kurvenanpassung sind im NBS1 weniger strukturiert und breiter als in NBS2 und NBS3. Das heißt, der Grad der Verzerrung des  $\text{Fe}^{2+}$  ist im NBS1 größer. Werden die  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder nicht durch einen Jahn-Teller-Effekt verzerrt, so bleibt das Inversionszentrum erhalten und die Absorptionsintensität niedrig. Eine Aufhebung des Inversionszentrums würde aber zu einer Symmetrierniedrigung führen. Eine Aufhebung bzw. Abschwächung des Symmetrieverbotes würde daher in einer höheren Absorptionsintensität resultieren, wie im NBS1 zu beobachten war. Folglich könnte die Intensitätsabschwächung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Absorption im NBS2 aus einem geringeren Ausmaß der Oktaederverzerrung resultieren, welches mittels XANES-Spektroskopie gemessen wurde. Daraus wäre zu schlußfolgern, daß  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder in NBS-Gläsern weniger stark verzerrt sind als in Natronsilicatgläsern und Disilicatgläsern.

Neben der geringeren Oktaederverzerrung und der damit verbundenen Intensitätsabschwächung könnte auch noch die erhöhte Borsäurekonzentration im NBS2 einen Anteil an dem Intensitätsrückgang haben, der einen veränderten Einbau signalisiert. Im NBS2 ist die Anzahl an verfügbaren Borplätzen doppelt so groß wie in NBS1 und NBS3.

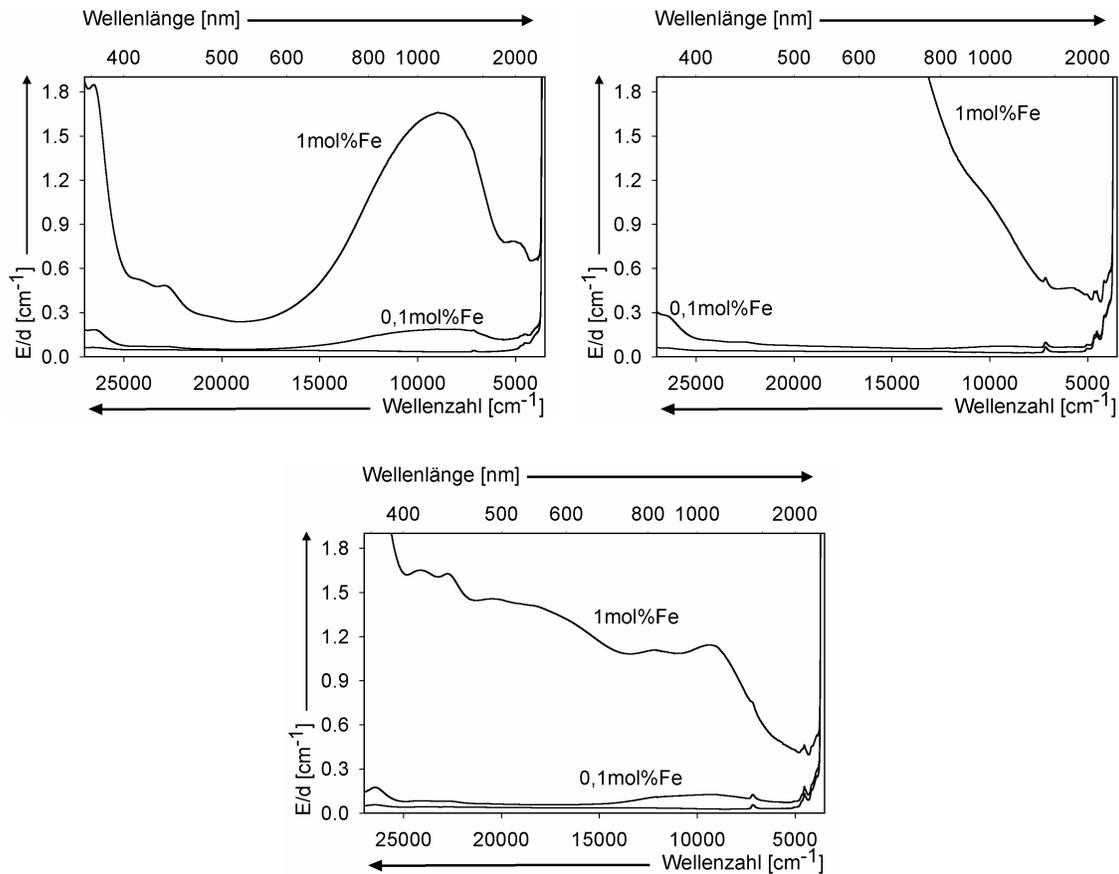
Im tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  ist, im Gegensatz zum oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$ , kein Inversionszentrum zu finden, darum haben diese Übergänge ein Vielfaches der Intensität der Oktaederübergänge (bis zu 100 mal intensiver) [45]. Weil die  $\text{Fe}^{2+} - {}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$ -Oktaederabsorption bei 2080 bzw. 1800 nm in den Spektren der NBS-Gläser nur als kleiner Peak in Erscheinung tritt, liegt nur eine sehr geringe Konzentration tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{2+}$  vor. Der Anteil an  $\text{Fe}^{2+}$ -Tetraederkoordination ist im NBS2 noch geringer als im NBS1.

Der Anteil von tetraedrisch zu oktaedrisch koordiniertem  $\text{Fe}^{2+}$  ist bei verschiedenen Schmelzbedingungen unveränderlich [18]. Dies gilt auch bei verschiedenen Fe-Konzentrationen in den hier untersuchten Glastypen.

#### 5.1.4.5 Konzentrationsabhängigkeit

Die ermittelten  $\text{Fe}^{3+}$ -Bandenlagen und relativen Halbwertsbreiten wurden mit denen der 0,1 mol% Fe-Spektren verglichen. Die Linearität der  $\text{Fe}^{3+}$ -Absorptionsintensität ist, im Rahmen der Meßgenauigkeit, in NBS1 für Konzentrationen  $< 1$  mol% gegeben. Abbildung 15 vergleicht die Konzentrationsabstufungen in den drei Glastypen. In den Gläsern NBS2 und NBS3 ist aufgrund der IVCT kein direkter Vergleich der UV- bis VIS-Absorption möglich.

Ein Vergleich der Intensitäten und relativen Halbwertsbreiten der  $\text{Fe}^{2+}$ -Absorption bei Konzentrationen von 1 und 0,1 mol% zeigt aber, daß die Linearität der Absorptionsintensität, im Rahmen der Analysengenauigkeit, auch in NBS2 und NBS3 gegeben ist.



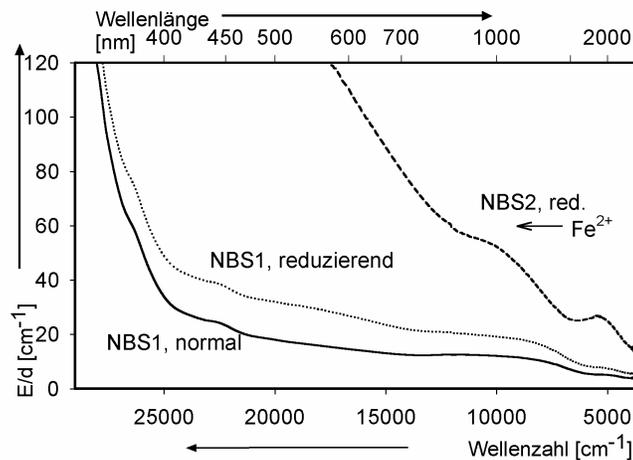
**Abbildung 15:** Linearitätsvergleich der Fe-Absorption in NBS1 (oben links), NBS2 (oben rechts), und NBS3 (unten).

#### 5.1.4.6 Diskussion

Bei geringeren Konzentrationen sollte der Anteil von tetraedrisch koordiniertem  $\text{Fe}^{3+}$  größer sein als bei höheren Konzentrationen [39, 46]. Dies ließ sich in den untersuchten Gläsern nicht beobachten. Die Intensität der  $\text{Fe}^{3+}$ - und der  $\text{Fe}^{2+}$ -Übergänge verringerte sich auf ein Zehntel, wenn die Absorptionsspektren der 1 mol% Fe - Proben mit 0,1 mol%-Proben verglichen wurden. In den Kurvenanpassungen traten darüber hinaus stets gleiche energetische Lagen für alle Fe-Banden innerhalb eines Glastyps auf. Dies bedeutet, daß im Rahmen der Analysengenauigkeit bei Konzentrationen von 1 und 0,1 mol% weder das Redoxverhältnis noch das Verhältnis von Tetraeder- zu Oktaederkoordination wird.

Bei einer Fe-Konzentration von 10 mol% ist die Absorption im NBS2 durch IVCT der mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie nachgewiesenen Magnetitanteile so hoch, daß Aussagen zum Koordinationsverhalten des  $\text{Fe}^{3+}$  nicht mehr zu gewinnen sind. Dies zeigt Abbildung 16.

Die  $E/d$ -Werte wurden rechnerisch aus Extinktionswerten für Schichtdicken von 0,2 und 0,5 mm ermittelt.



**Abbildung 16:** Fe-Absorption in NBS1 und NBS2 mit 10 mol% Fe, „normal“ und reduzierend.

In der Probe R2Fe10 ist eine sehr starke VIS / NIR - Absorption gemessen worden. Diese steht für einen hohen  $\text{Fe}^{2+}$  - Anteil im Vergleich zum  $\text{Fe}^{3+}$  - Anteil in den Proben R2Fe1 und R1Fe10. Trotz des daraus resultierenden niedrigeren  $\text{Fe}^{3+}$  - Oktaeder-Anteils kommt es noch zu einer Absorption durch IVCT (Abbildung 16). Es liegen keine Proben von mit 10 mol% Fe dotiertem NBS3 vor.

Im XANES - Spektrum der Probe R1Fe1 wurde  $\text{Fe}^0$  als Hauptbestandteil identifiziert. Dies äußerte sich im Glas in einer Schwarzfärbung und stark verminderter Transmission im UV / VIS / NIR -Bereich. Anhand der XANES - Ergebnisse ließ sich feststellen, daß keine  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{Fe}^{3+}$  - Disproportionierung stattfand. Eine vollständige Reduktion des  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^0$  trat auch in anderen Silicatgläsern, die unter stark reduzierenden Bedingungen geschmolzen wurden, auf [45]. Weitere reduzierende NBS-Schmelzen wurden wie R1Fe1 bei 1700 bis 1800 °C durchgeführt, die zugegebene Graphitmenge war jedoch stets geringer als die hier verwendeten 2 wt% und reichte daher nicht zur  $\text{Fe}^0$  - Bildung aus.

### 5.1.5 Ergebnisse und Diskussion EPR - Spektroskopie

In den Spektren traten Signale mit  $g$ -Werten von  $g = 2,0$ ,  $g = 4,3$  und  $g \approx 6$  auf. Abbildung 17 zeigt die EPR-Spektren der Proben N1Fe1, N2Fe1 und N3Fe1. Eine Hyperfeinstruktur bzw. -Aufspaltung ist nicht zu beobachten.

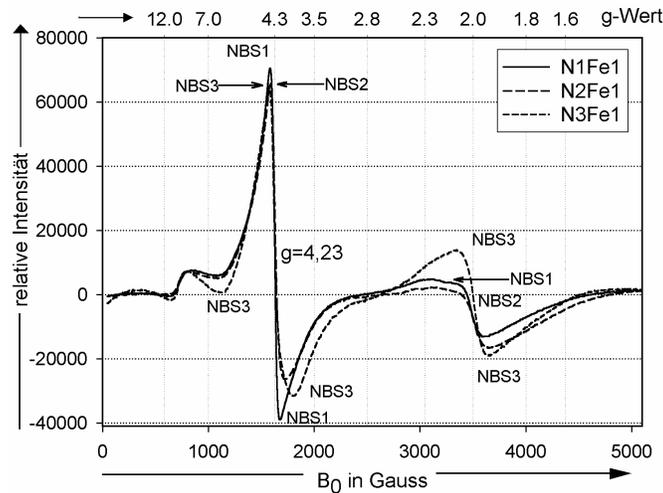


Abbildung 17: EPR-Spektren der Gläser NBS1, NBS2 und NBS3 mit 1 mol% Fe.

### 5.1.5.1 Fe-Clusterbildung

Das Signal bei  $g = 2,0$  wird Spin-Spin-Wechselwirkungen des  $Fe^{3+}$  zugeordnet [47, 48, 49], wie sie zwischen geclusterten  $Fe^{3+}$ -Spezies auftreten [50]. Eine  $Fe^{3+}$ -Clusterbildung sollte sich deswegen in einem sprunghaften Anstieg des  $I_{g=2,0} / I_{g=4,3}$  Verhältnisses äußern. Dies soll anhand der NBS3-Proben diskutiert werden.

Mittels der optischen Absorptionsspektroskopie wurde festgestellt, daß im NBS3 Fe-Cluster ab einer Konzentration von 1 mol% auftreten. Folglich müßte in den EPR-Spektren der mit 1 mol% Fe dotierten NBS3-Gläser ein Anstieg des Verhältnisses der Signalintensitäten  $I_{g=2,0} / I_{g=4,3}$  zu verzeichnen sein. Unglücklicherweise streuen diese Verhältnisse stark. Abbildung 18 skizziert diese Korrelation der Verhältnisse der Signalintensitäten  $I_{g=2,0} / I_{g=4,3}$  für alle Fe-haltigen NBS3-Gläser. Die Werte zeigen zwar einen Anstieg bei einer Fe-Konzentrationen von 1 mol%, aufgrund der Streuung der Verhältnisse ist aber unklar, ob dieser Anstieg als signifikant zu bewerten ist.

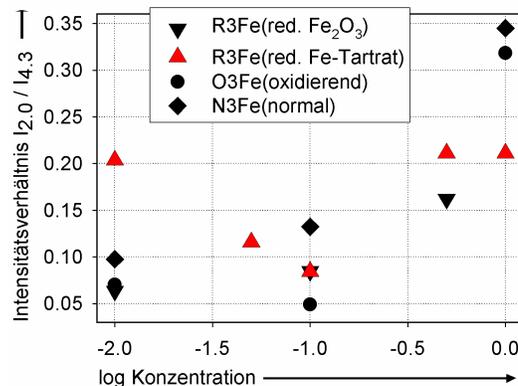


Abbildung 18:  $I_{g=2,0} / I_{g=4,3}$  als Funktion der Fe-Konzentration in NBS3.

5.1.5.2  $Fe^{3+}$ -Konzentrationsbestimmung

Zur Bestimmung der  $Fe^{3+}$ -Konzentrationen erfolgte eine Integration der Peakfläche des  $g = 2.0$  Signals. Um den Fehler durch das individuelle Festsetzen und Formen der Intergrale zu minimieren, wurde jedes Signal 5-10 mal integriert. Die Integration ermöglicht ein Errechnen der Gesamtspinzahl  $N_{\text{Probe}}$  nach Gleichung (7):

$$N_{\text{Probe}} = N_{\text{DPPH}} \cdot (g_{\text{DPPH}} / g_{\text{Probe}}) \cdot (A_{\text{Probe}} / A_{\text{DPPH}}) \quad (7)$$

Hierin bezeichnet  $g$  den  $g$ -Wert beim entsprechenden Signal und  $A$  die Peakfläche, die sich aus der Integration des jeweiligen Peaks ergibt. Aus der errechneten Spin-Zahl läßt sich der Massenbruch  $w_{\text{Probe}}$  des  $Fe^{3+}$  in der Probe nach Gleichung (8) bestimmen.

$$w_{\text{Probe}} = N_{\text{Probe}} \cdot M_{\text{untersuchte Spezies in Probe}} / (N_a \cdot EW) \quad (8)$$

In dieser Formel steht  $M$  für die molare Masse des untersuchten Ions oder Radikals,  $N_a$  für die Avogadrokonstante und  $EW$  ist die Einwaage in gramm. Über die so ermittelten  $Fe^{3+}$ -Massenbrüche lassen sich  $Fe^{3+}$ -Konzentrationen errechnen. Diese sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Vergleicht man den Massenbruch mit der  $Fe_{\text{gesamt}}$ -Konzentration aus der Einwaage, so läßt sich das  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ -Verhältnis abschätzen.

**Tabelle 10:** Nach Gleichungen (7) und (8) errechnete  $Fe^{3+}$ -Konzentrationen.

NBS1			NBS2			NBS3		
Probe	$Fe^{3+}$ [g/100g Glas]	$Fe^{3+} \cong$ [% d.EW]	Probe	$Fe^{3+}$ [g/100g Glas]	$Fe^{3+} \cong$ [% d.EW]	Probe	$Fe^{3+}$ [g/100g]	$Fe^{3+} \cong$ [% d.EW]
N1Fe0,01	0,0000874	1	N2Fe0,01	0,0026	30	N3Fe0,01	z. g.	z. g.
R1Fe0,01	zu gering	0				R3Fe0,01	z. g.	z. g.
N1Fe0,1	0,018	20	N2Fe0,1	0,0081	10	N3Fe0,1	0,0943	93
R1Fe0,1	12,02*	13000*				R3Fe0,1	0,02175	21
N1Fe1	0,006887	1	N2Fe1	1,274	118	N3Fe1	1,30	130
R1Fe1	0,00075	0,1	O2Fe1	5,8	665	R3Fe1	0,656	66
N1Fe10	24,24*	274*	N2Fe10	1,82	21	O3Fe0,1	0,2935	300
R1Fe10	17,74*	240*	R2Fe10	*	*	O3Fe1	0,6326	67
						O3Fe0,01	0,154	1400

\*es trat nur ein sehr großes Signal auf, Berechnung der Konzentration lieferte theoretisch unmögliche Werte.

z.g.: Signalintensität war zu gering zur Integration.

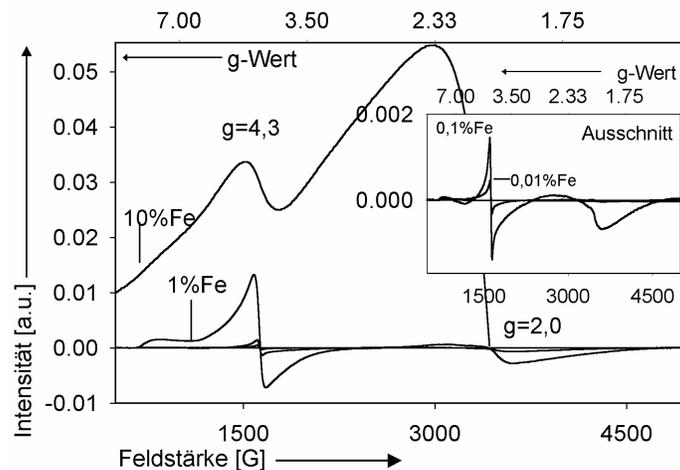
Bei den  $Fe^{3+}$ -Konzentrationsberechnungen wurden selbst bei Wiederholungsmessungen Werte ermittelt, die nicht mit den laut Einwaage theoretisch möglichen übereinstimmen.  $Fe^{3+}$

ist in den untersuchten Gläsern ein High-Spin-Ion, für das die Konzentration nicht proportional zur Fläche unter dem  $g = 2.0$  Signal ist [51].

Daher ist es besser, die  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen für die mit wenig Fe dotierten Gläser nach dem von *Elvers* vorgestellten Algorithmus zu vergleichen [52]. Die normalisierte Fläche des  $g = 4.3$  Signals ist im NBS1 (N1Fe1) nur 10 % größer als im NBS2 (N2Fe1). Ein derartiger Vergleich der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen ist zwar genauer, aber nur sinnvoll bei einer großen Anzahl an Proben eines jeden Glasstyps.

### 5.1.5.3 $\text{Fe}^{3+}$ -Koordination

Das  $g = 4,3$  Signal entspricht  $\text{Fe}^{3+}$  in  $C_{2v}$ -Symmetrie [40, 49]. Folglich liegt  $\text{Fe}^{3+}$  in den untersuchten Gläsern auch in Tetraederkoordination vor. Die hohen  $g$ -Werte (4,3 und 6) sind auf große Kristallfeldaufspaltungen zurückzuführen [53]. Weil die Signale bei  $g = 4,3$  und  $g = 2,0$  von  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies in unterschiedlichen Koordinationen herrühren, sollte eine Veränderung des Verhältnisses der Signalintensitäten  $I_{g=2.0}/I_{g=4.3}$  zwischen den Glästypen Rückschlüsse auf ein Änderung des Einbaus von  $\text{Fe}^{3+}$  zulassen. Jedoch variierte das Verhältnis der Signalintensitäten  $I_{g=2.0}/I_{g=4.3}$  nicht nur in unterschiedlichen Gläsern, sondern auch mit der Fe - Konzentration (Abbildung 19).



**Abbildung 19:** EPR-Spektren von NBS1 mit 10 bis 0,01 mol% Fe (Ausschnitt: niedrige Konzentrationen)

Die Unterschiede im Verhältnis der Signalintensitäten  $I_{g=2.0}/I_{g=4.3}$  zwischen den Glästypen sind kleiner als die Unterschiede bei Konzentrationserhöhung (vergleiche auch Abbildung 20).

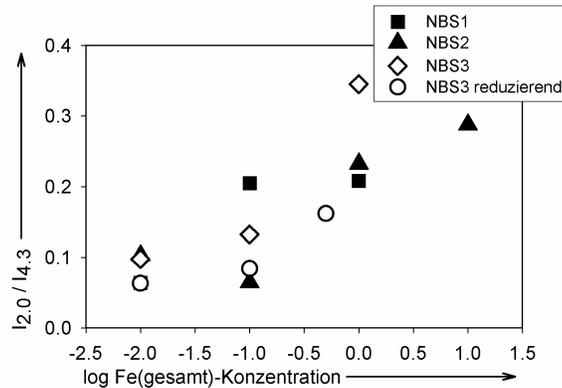
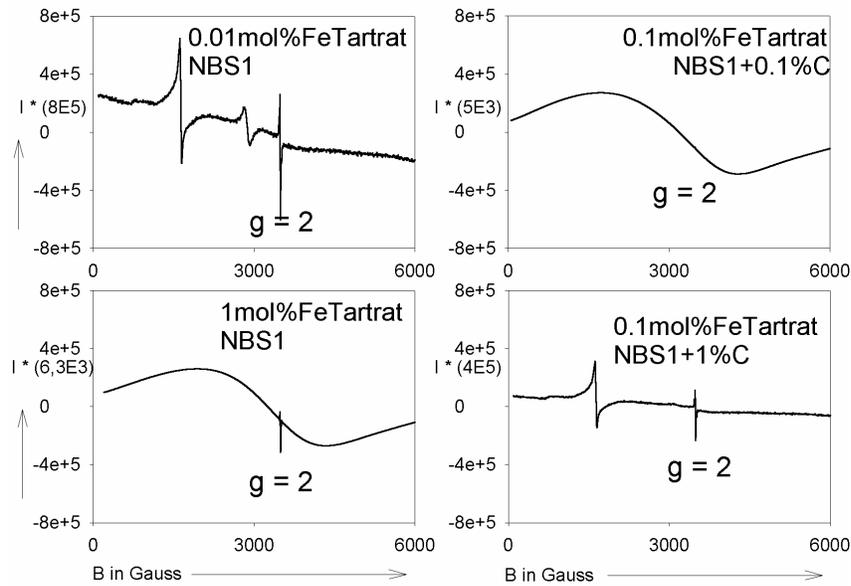


Abbildung 20:  $I_{g=2.0} / I_{g=4.3}$  für NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,01 bis 10 mol% Fe.

Es ist kein Trend für die unterschiedlichen Glasstypen zu erkennen. Daher können mögliche unterschiedliche Koordinationspolyeder des  $\text{Fe}^{3+}$  in den Gläsern nicht mit den verschiedenen Verhältnissen der Signalintensitäten  $I_{g=2.0} / I_{g=4.3}$  bewiesen werden.

Das Signal bei  $g \sim 6-7$  tritt in allen Proben auf. Es steht für eine starke axiale und schwach rhombische Verzerrung des  $\text{Fe}^{3+}$ -Koordinationspolyeders [54, 55]. Da bei der Intensität und der Breite des ohnehin schwachen Signals teils erhebliche Fehler durch das Setzen der Basislinie entstehen, ist ein Vergleich der Flächen unter dem Signal nicht sinnvoll, und das Ausmaß der Verzerrung kann nicht quantifiziert werden.

In den Proben R1Fe0,1, R1Fe1, R1Fe10, N1Fe10 und R2Fe10 trat ein Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 2000 G und hoher Intensität bei  $g = 2.0$  auf. Dieses Signal in den mit Fe - Tartrat geschmolzenen Proben ist in Abbildung 21 gezeigt.



**Abbildung 21:** EPR-Signale in NBS1, reduzierend (mit Fe<sup>2+</sup>-Tartrat).

Fe<sup>3+</sup> ist in den Gläsern im High-Spin- ( $S = 5/2$ )-Zustand. Für diesen ergeben sich 3 Kramersdoublets mit unterschiedlichen Ausrichtungen, die je nach Magnetfeld aufgespalten werden [51]. Die zugehörigen Übergänge bei  $g = 6,0$ ,  $g = 4,3$  und  $g = 2,0$  waren in den meisten Spektren zu beobachten. Das Signal bei  $g = 2,0$  entspricht dem Übergang von  $-1/2$  zu  $+1/2$ . Einzig dieser Übergang ist winkelunabhängig über den gesamten Feldbereich. Treten nun starke Abweichungen von der Kristallstruktur auf, werden die winkelabhängigen Übergänge sehr breit und unspezifisch [56]. Sie überlagern das  $g = 2,0$  Signal und vergrößern es somit [51]. Weil dieser Effekt vor allen Dingen in den mit Fe - Tartrat dotierten NBS1 Gläsern zu beobachten war, ist davon auszugehen, daß hier die Abweichung von der idealen Kristallstruktur am größten ist. Dies bedeutet eine höhere Anzahl möglicher Koordinationen, Ausrichtungen bzw. Verzerrungen im NBS1.

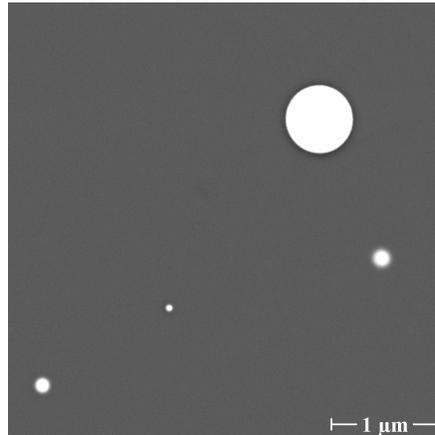
### 5.1.6 Ergebnisse und Diskussion Röntgendiffraktometrie

Da bei den Mößbaueruntersuchungen Magnetit gefunden wurde, sollten eventuelle Kristallphasen eingehend mit der Röntgenbeugung untersucht werden. Für die Proben N1Fe10, R1Fe10, N2Fe10 und R2Fe10 fand die Röntgendiffraktometrie kleine Reflexe, die Cristobalit-Kristalliten zuzuordnen sind. Darüber hinaus detektierte Röntgendiffraktometrie etwas Magnetit in den NBS2-Proben. Nach dem Temperprozeß waren die Cristobalitreflexe in allen Proben verstärkt und Hämatitreflexe traten an den Oberflächen der NBS2-Proben auf.

Die Tatsache, daß Magnetit-Reflexe erst nach einem Temperregime auftraten, spricht dafür, daß die mit der Mößbauerspektroskopie nachgewiesenen Magnetitanteile in kleineren Bereichen zu finden waren, die sich durch den Temperprozeß vergrößerten. Die Wärmebehandlung an Luft führt darüber hinaus zu einer Oberflächenoxidation, wodurch Hämatit an der Glasoberfläche und den Schnittkanten gebildet wurde [57].

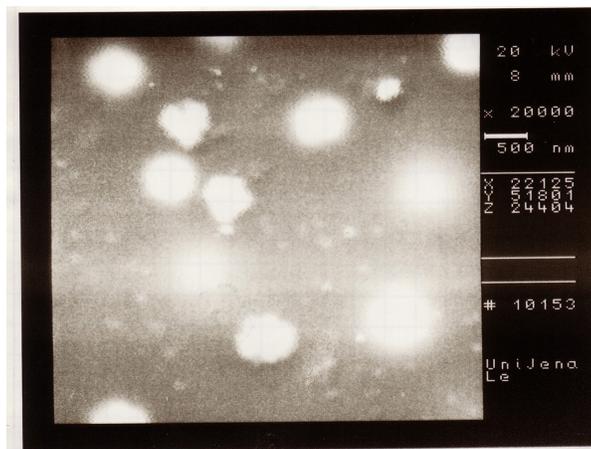
### 5.1.7 Ergebnisse und Diskussion REM (EDX)

Energy disperse x-ray analysis an der Probe R1Fe1 (Abbildung 22) hat  $\text{Fe}^0$ -Teilchen von bis zu  $0.64 \mu\text{m}$  Größe detektiert. Die Reduktion der Fe - Ionen war im R1Fe1 so stark, daß es zur quantitativen Ausscheidung von  $\text{Fe}^0$  nach nur 4 h Schmelzdauer kam.



**Abbildung 22:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von NBS1 + 1 mol% Fe, reduzierend.

Bei den mit 10 mol% Fe dotierten Gläsern war die Lichttransmission der Proben extrem niedrig und es waren Magnetitteilchen in der Probe N2Fe10 mittels Mößbauerspektroskopie detektiert worden. Die Probe wurde geätzt und mit REM untersucht. Eine REM - Aufnahme der Probe N2Fe10 ist in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23:** REM-Aufnahme von NBS2+10mol%Fe. Der Balken rechts in der Legende entspricht 500 nm.

Die Gläser mit 10 mol% Fe neigen zur Kristallisation aufgrund der hohen Feldstärke des Fe [58]. Des weiteren entspricht die Zusammensetzung des NBS2-Glases einer Mischungslücke im ternären Phasendiagramm, und hohe Fe-Konzentrationen scheinen diese Entmischungstendenz noch zu verstärken, was durch REM- und TEM-Untersuchungen an geätzten Proben belegt wurde. In Abbildung 23 entsprechen die ca. 500 nm großen hellen

Stellen Eisenanreicherungen. Alles gelöste Eisen sollte sich in der Natriumboratphase befinden [25]. Durch die räumliche Nähe wurde eine magnetische Ausrichtung möglich, wie aus den Mößbauerspektren ersichtlich ist.

### 5.1.8 Fazit Eisendotierte Gläser

Wesentliche Unterschiede traten bei der Löslichkeit der Fe-Ionen in den Gläsern auf. Diese ist im NBS1 mit Trennstellensauerstoffen am größten, im NBS2 ist Fe-Clusterbildung schon bei einer Konzentrationen von 0,1 mol% mit OAS nachweisbar. Im NBS3 treten diese Cluster auch auf, mittels OAS waren sie ab einer Fe-Konzentration von 1 mol% nachweisbar (Probe N3Fe1). Sowohl in NBS2 als auch in NBS3 sollten Trennstellensauerstoffe eine untergeordnete Rolle spielen. Die vermehrte Fe-Clusterbildung im NBS2 gegenüber NBS3 begründet sich daher auf die im NBS2 größeren  $\text{BO}_3$ -reichen Bezirke, die Fe-Ionen anreichern können. Im NBS3 sind diese  $\text{BO}_3$ -reichen Bezirke in der Glasmatrix kleiner, so daß eine Fe-Clusterbildung weniger stark begünstigt wird. Clusterbildung infolge niedriger Schwermetalllöslichkeit beeinträchtigt die optischen Eigenschaften der Gläser erheblich. In den mit 10 mol% Fe dotierten Gläsern waren Cluster bei Mößbauermessungen in Form magnetisch ordnender Bereiche (und bei XRD-Untersuchungen nach einem Temperprozeß) detektiert worden.

Die Gläser sind unterschiedlich starke Elektronendonatoren, was sich auf das Redox- und das Koordinationsverhalten der Dotierungen auswirken sollte.

Das Redoxverhältnis  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ist im NBS1 mit Trennstellensauerstoffen mit 80 / 20 am weitesten auf die Seite des  $\text{Fe}^{3+}$  verschoben. Im NBS3 wird dieses Redoxverhältnis durch oxidierende Schmelzbedingungen erreicht, im nicht oxidierend geschmolzenen N3Fe1 liegt das Redoxverhältnis bei 60 / 40. Im NBS2 wurde ein  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis von 60 / 40 gefunden. Dies zeigt eine Bevorzugung der Oxidationsstufe +3 in allen Gläsern. Jedoch entsprechen diese Redoxverhältnisse nicht Redoxgleichgewichten und können aufgrund der abweichenden Schmelztemperaturen bei den drei Glasstypen nicht nur dem Einfluß der unterschiedlichen optischen Basizitäten der Glasmatrizen zugeschrieben werden.

Das Schmelzen unter den eingangs beschriebenen oxidierenden Bedingungen veränderte das Redoxverhältnis um 10-20 % des  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ .

In der Probe R1Fe1 erfolgte durch Graphitzugabe eine Reduktion der Eisenionen zu metallischem Eisen. Auch im NBS2 ließ sich das Redoxverhältnis stark verschieben. In der Probe R2Fe10 liegen nur ca. 20% des Gesamteisens als  $\text{Fe}^{3+}$  vor.

Die Proben mit 0,1 und 1 mol% Fe wurden mit EPR-Spektroskopie und OAS untersucht. Das Redoxverhältnis innerhalb eines Glastyps ändert sich im Rahmen der OAS-Analysengenauigkeit nicht. Jedoch ist nach 4 h Schmelzdauer das Redoxgleichgewicht mit Sicherheit noch nicht erreicht [18]. Zum Redoxverhältnis in den niedrigsten untersuchten Fe-Konzentrationen von 0,01 bzw. 0,005 mol% lassen sich keine Aussagen treffen.

Bei einem Konzentrationswechsel von 1 zu 10 mol% steigt der relative  $\text{Fe}^{3+}$  - Anteil am Gesamteisen, verbunden mit einer Zunahme der tetraedrisch koordinierten Spezies. Außerdem begünstigt die hohe Feldstärke des Fe eine Entmischung des NBS2, was ohnehin schon im Bereich der Subliquidusmischungslücke im ternären Phasendiagramm zu finden ist.

$\text{Fe}^{3+}$  koordiniert in den untersuchten Borosilicatgläsern vorwiegend als Tetraeder,  $\text{Fe}^{2+}$  zu großen Teilen als Oktaeder. Für beide Ionen wurden aber Oktaeder- und Tetraederkoordination gefunden. Im NBS3 ist der Anteil der Tetraederkoordination am höchsten, am zweit meisten Tetraeder sind im NBS1 zu finden, am wenigsten im NBS2. Dies korreliert mit dem Anteil der  $(\text{SiO}_4)$  - Matrixtetraeder.

Eine Fe - Clusterbildung ließ sich mit OAS sehr gut nachweisen. Mößbauerspektroskopische Untersuchungen wiesen die Cluster als separate Bereiche mit magnetischer Ausrichtung bei einer Fe - Konzentration von 10 mol% nach. Die EPR-Spektroskopie ist für Fe - Cluster in den untersuchten Gläsern nicht sensitiv genug.

Das Fe - Redoxverhältnis wurde mit EXAFS / XANES - Spektroskopie und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauermessungen bestimmt. Allerdings waren die Auswertungen durch Vergleiche mit Referenzsubstanzen aufwendig und ließen sich nur an Gläsern mit Fe-Konzentrationen von 1 bzw. 10 mol% durchführen. Die Redoxverhältnisse wurden zur Kalibrierung der optischen Spektren verwandt. Nach einer solchen Kalibrierung ließen sich die Redoxverhältnisse in Proben mit Fe-Konzentrationen  $< 1$  mol% anhand der OAS abschätzen.

Geeignete Methoden zur Strukturaufklärung sind EXAFS / XANES-, Mößbauer-Spektroskopie. Sind die Wellenlängen, bei denen die verschiedenen koordinierten Spezies absorbieren, bekannt, eignet sich die optische Absorptionsspektroskopie zur Bestimmung der  $(\text{Fe}^{2+})$  Polyeder.

Eine Kombination von optischer Absorptions-, EXAFS / XANES- und Mößbauerspektroskopie hat sich als ideal zur Ermittlung von Redoxverhältnissen und Koordination in Gläsern mit 1 und 10 mol% Fe erwiesen. Bei Konzentrationen  $< 1$  mol% wurde die optische Spektroskopie verwandt. Die EPR-Spektroskopie war für Konzentrationsbestimmungen des High - Spin -  $\text{Fe}^{3+}$  - Ions in den vorliegenden Gläsern wenig aussagekräftig.

Eine Übersicht zu den wichtigsten Eisenergebnissen ist im Anhang zu finden.

## 5.2 Titandotierte Gläser

Titan kann in Gläsern als  $\text{Ti}^{4+}$  ( $3d^0$ ) und  $\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ) vorliegen [19, 45].  $\text{Ti}^{3+}$  koordiniert stets als Oktaeder. Für das  $\text{Ti}^{4+}$  werden unterschiedliche Koordinationspolyeder in der Literatur diskutiert. *Farges* berichtet von  $\text{Ti}^{4+}$ , das in oxidischen- und Silicatgläsern mit vier, fünf und sechs Liganden koordiniert [59].

### 5.2.1 Ergebnisse EXAFS / XANES - Spektroskopie

Zur Bestimmung der Ti - Redoxverhältnisse und -Koordinationen in den Proben wurden zunächst Referenzsubstanzen bekannter Valenz und Koordination gemessen [59, 60, 61,]. Diese sind in Abbildung 24 und Tabelle 11 zusammengestellt.

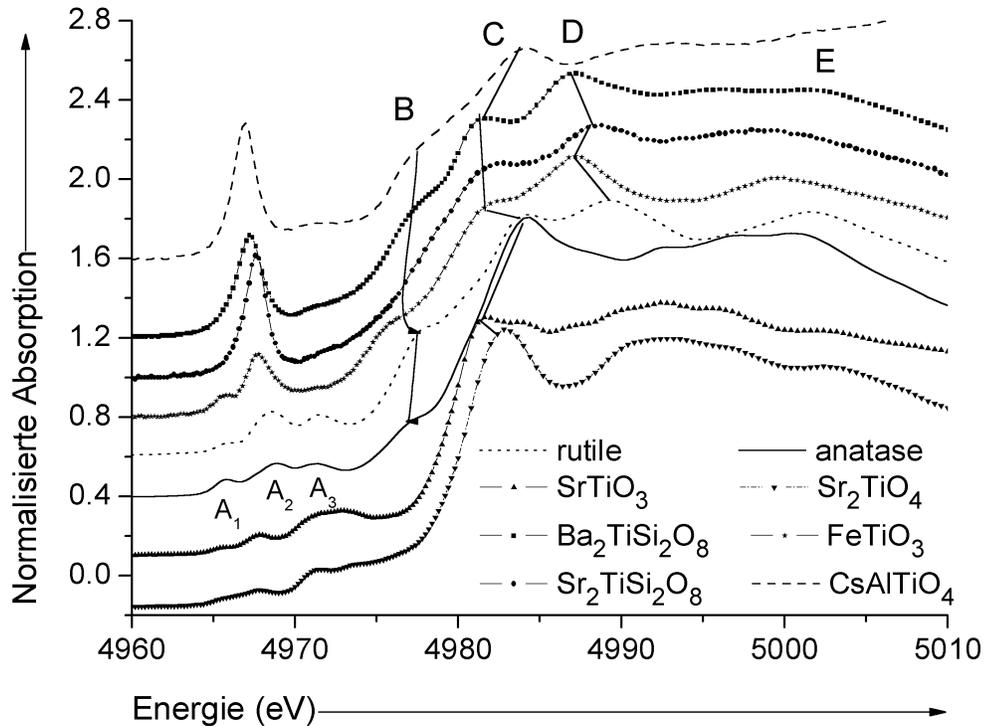


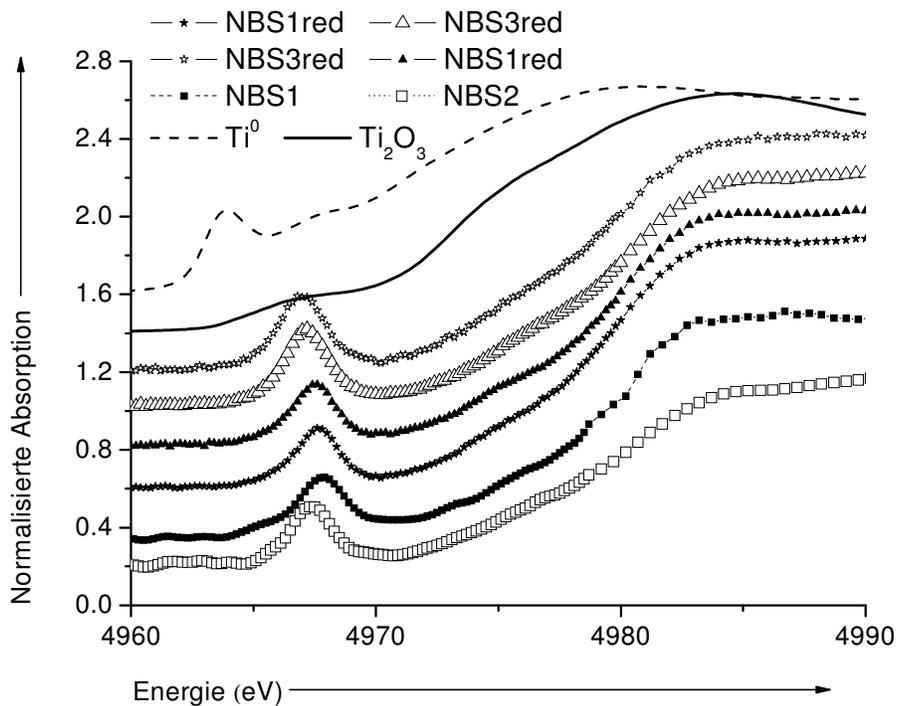
Abbildung 24: XANES-Spektren der Ti-Referenzen [59, 60, 61].

Die Halbwertsbreite des Vorpeaks ist ausschlaggebend für den Debye – Wallert - Faktor, der das Ausmaß der Verzerrung angibt. Jede Koordinationsform kann einen eigenen Vorpeak in den Spektren erzeugen (z.B. Vorpeaks A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> im XANES - Spektrum der Referenzsubstanz SrTiO<sub>3</sub>, in Abbildung 24). Daraus ergeben sich mehrere Debye – Wallert - Faktoren in nur einer Substanz (Tabelle 11), die jedoch aus Kapazitätsgründen nicht für alle Proben berechnet werden konnten.

**Tabelle 11:** EXAFS / XANES-Ergebnisse der Ti-Referenzsubstanzen

Probe	K-Kante [eV]	XANES-Vorpeak		Anteile $^{[6]}\text{Ti}^{3+}$ , $^{[4]}\text{Ti}^{4+}$ , $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$ und $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$ [%]	Debye-Wallert-Faktoren
		Lage[eV]	Höhe [a.u.]		
Ti Folie	4970.0	4963.9	0.43/0.63	$\text{Ti}^0$	
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	4973.0	4967.6	0.2/0.29	100% $^{[6]}\text{Ti}^{3+}$	0,0050 u. 0,0069
$\text{TiO}_2$ -Rutil	4976.7	4965.9 4968.6 4971.5	0.06 0.22/0.32 0.20	100% $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$	0,0026 u. 0,0097
$\text{TiO}_2$ -Anatas	4979.0	4965.8 4968.9 4971.3	0.09 0.17/0.25 0.17	100% $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$	0,0043 u.0,0054
$\text{FeTiO}_3$ -Ilmenit	4976.4	4965.6 4967.7	0.1 0.31/0.46	100% $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$	
$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ [60]	4978.9	-	-	sollte $^{[4]}\text{Ti}^{4+}$ sein	
$\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [61]	4976.4	4967.2	0.61/0.9	100% $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$	

Die XANES - Spektren der Ti - haltigen NBS-Proben sind in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** XANES-Spektren von NBS1, NBS2 und NBS3 mit 1 mol% Ti

Für die Proben N1Ti1 und N2Ti1 wurden Kantenenergien von 4979.2 eV (NBS1) und 4978.3 eV (NBS2) gemessen, diese entsprechen der Verschiebung von Anatas ( $\text{TiO}_2$ , siehe

Tabelle 11). Bei einigen reduzierend geschmolzenen Proben war eine Kantenverschiebung zu niedrigeren Energien zu erkennen, diese steht für einen erhöhten  $Ti^{3+}$  - Anteil. Die größte K-Kantenverschiebung ist bei der Probe R3T1;0,8%C (mit 0,8 Ma% Graphit reduziert) gemessen worden. In allen weiteren Fällen sind die K-Kantenverschiebungen nur sehr geringfügig, d.h., eine Reduktion zum  $Ti^{3+}$  ist nur begrenzt möglich. Eine Zusammenfassung der EXAFS / XANES – Spektroskopie - Ergebnisse ist in Tabelle 12 aufgelistet.

**Tabelle 12:** EXAFS / XANES Ergebnisse der Gläser mit 1 mol% Ti.

Probe	K-Kante [eV]	XANES-Vorpeak		errechnete Anteile $^{[6]}Ti^{3+}$ , $^{[4]}Ti^{4+}$ , $^{[5]}Ti^{4+}$ und $^{[6]}Ti^{4+}$ in %	Debye-Wallert-Faktoren
		Lage [eV]	Höhe [a.u.]		
NBS1+0.5mol%Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4977.4	4970.5	0.30/0.44	3% $^{[6]}Ti^{3+}$ , 44% $^{[5]}Ti^{4+}$ , 53% $^{[6]}Ti^{4+}$	0,0058
NBS1+1.0mol% TiO <sub>2</sub>	4979.0	4970.6	0.31/0.46	46% $^{[5]}Ti^{4+}$ , 54% $^{[6]}Ti^{4+}$	
NBS1+1.0mol%TiO <sub>2</sub> red	4978.1	4970.5	0.28/0.41	1% $^{[6]}Ti^{3+}$ , 41% $^{[5]}Ti^{4+}$ , 58% $^{[6]}Ti^{4+}$	0,0050
NBS2+1.0mol% TiO <sub>2</sub>	4978.3	4970.2	0.28/0.41	41% $^{[4]}Ti^{4+}$ , 59% $^{[6]}Ti^{4+}$	0,0025
NBS3+0.5mol%Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> red	4977.1	4969.9	0.39/0.57	7% $^{[6]}Ti^{3+}$ , 53% $^{[4]}Ti^{4+}$ , 40% $^{[5]}Ti^{4+}$	0,0059
NBS3+1.0mol%TiO <sub>2</sub> red	4977.8	4970.0	0.40/0.59	2% $^{[6]}Ti^{3+}$ , 58% $^{[4]}Ti^{4+}$ , 40% $^{[5]}Ti^{4+}$	0,0053

## 5.2.2 Diskussion der EXAFS / XANES-Spektroskopie-Ergebnisse

Die XANES - Spektren wurden gemessen, um Informationen zur Wertigkeit (Lage der K-Kante) und zur Koordination (Höhe eines möglichen Vorpeaks) der Ti - Ionen in den Gläsern zu erhalten. Die Kantenlage verschiebt sich zu höheren Energien für höhere Durchschnittswalenzen.

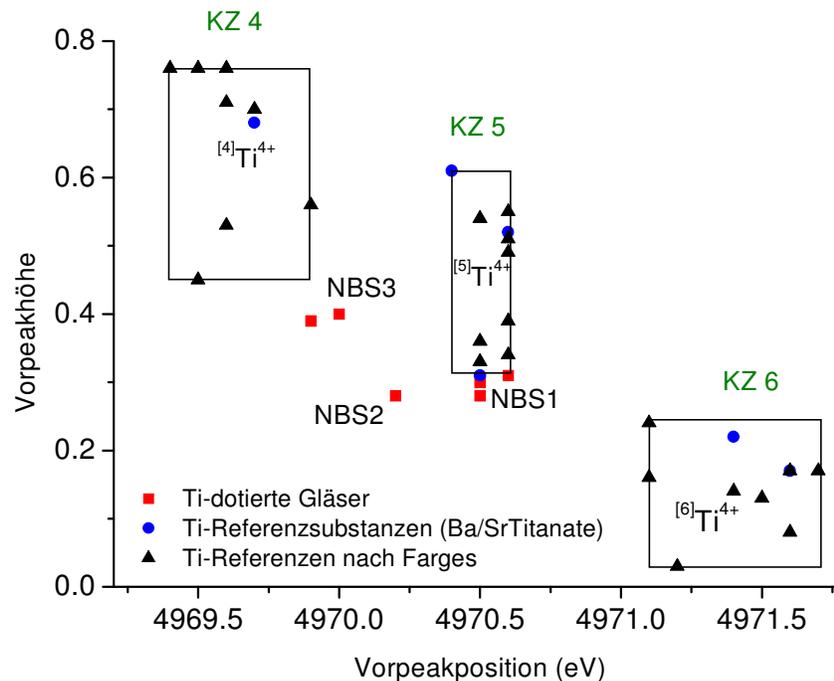
Bei den nichtreduzierten Proben N1Ti1 and N2Ti1 traten Kantenenergien von 4979,0 eV und 4978,3 eV auf. Diese entsprechen der Kantenenergie von Anatas (TiO<sub>2</sub>). Das heißt, Ti liegt nur als  $Ti^{4+}$  vor. Die reduzierenden Schmelzbedingungen bewirken eine teilweise Reduktion des  $Ti^{4+}$  zum  $Ti^{3+}$ . Maximal konnten 7-10 % der eingesetzten Ti - Ionen als  $Ti^{3+}$  in die Schmelze eingebaut werden.

Die Vorpeakintensität ist am höchsten für Ti - Tetraeder. Ein reguläres Oktaeder weist nur einen sehr kleinen Vorpeak in den XANES - Spektren auf (Abbildung 24). Bei zunehmender Oktaederverzerrung (Aufhebung des Inversionszentrums) gewinnt der Vorpeak an Intensität und erscheint in Form von zwei schwachen, aber sehr breiten Vorpeaks. Werden die Höhen der auftretenden Vorpeaks in NBS1 (0.31 and 0.46 a.u.), in NBS2 (0.28 and 0.41 a.u.) und in NBS3 (0.40 und 0.59 a.u.) mit denen der Referenzen verglichen, so ergibt sich, daß die gemittelte Koordinationszahl den NBS1- und NBS2-Proben fünf ist. Im NBS3 ist die gemittelte Koordinationszahl etwas niedriger, wurde aber nicht berechnet.

EXAFS – Messungen zeigen, daß eine Mischung tetraedrischer, quadratisch pyramidalen und oktaedrischer Koordinationen des  $Ti^{4+}$  vorliegt [21]. Die unterschiedlichen Höhen der

Vorpeaks deuten auf unterschiedliche Verhältnisse dieser Koordinationen zueinander hin. Weil sich das Redoxverhältnis in NBS1, NBS2 und NBS3 selbst durch Zugabe von Reduktionsmittel nur unerheblich ändert, sind die Vorpeakhöhen den veränderten  $\text{Ti}^{4+}$  - Tetraeder / Oktaeder - Verhältnissen proportional.

*Farges et al.* gehen davon aus, daß die Zuordnung von gemittelten Koordinationszahlen einzig anhand der Vorpeakhöhe stark fehlerbehaftet ist [59]. Zudem gestattet die Vorpeakintensität nicht, zwischen einer reinen Fünffachkoordination und einer äquivalenten Mischung aus Vier- und Sechsfachkoordination zu unterscheiden. Daher soll ein Vergleich der Vorpeakhöhen mit den Energien des jeweiligen Vorpeaks eine bessere Zuordnung der Koordinationszahlen gestatten. Der Vergleich mit Ti - Referenzsubstanzen bekannter Koordination ist in Abbildung 26 gezeigt.



**Abbildung 26:** XANES-Spektren-Auswertung: NBS-Proben mit 1mol%Ti und Referenzen [59, 60, 61].

Eine eindeutige Zuordnung ist selbst durch diesen Vergleich nicht möglich. Ein Vergleich mit Messungen an stöchiometrischen Mischungen von  $\text{Ti}^{4+}$  - Referenzen bekannter Koordination (Abbildung 27 aus [59]) zeigt, daß eine Mischung von verschiedenen  $\text{Ti}^{4+}$  - Koordinationen in den NBS-Gläsern vorliegt.

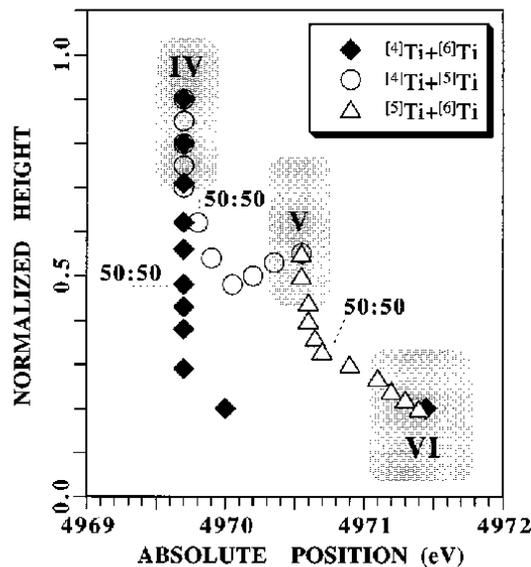


Abbildung 27: Vorpeakintensität und -Energie für Mischungen von Ti-Referenzen (aus [59])

Werden die Daten der gemessenen Vorpeaks mit Abbildung 27 verglichen, werden folgende Koordinationsverhältnisse ermittelt: Im NBS1 liegt  $\text{Ti}^{4+}$  in einem 50 / 50 -Verhältnis von sechsfach- und fünffach-Koordination vor,  $\text{Ti}^{4+}$  koordiniert im NBS2 vierfach und sechsfach mit einem geringen Anteil an fünffach-Koordination und ist im NBS3 in vierfach- und fünffach-Koordination zu je ca. 50% eingebaut.

Eindeutig sind im NBS3 mehr Ti - Tetraeder als in den anderen Glasstypen enthalten. Der steigende Anteil der  $\text{Ti}^{4+}$  - Tetraederkoordination korreliert mit dem  $\text{SiO}_2$  - Anteil in den NBS3-Proben. Ähnliches Verhalten ist auch in Co-dotierten NBS-Gläsern mit hohem  $\text{SiO}_2$  - Anteil beobachtet worden [62]. So ist anzunehmen, daß die  $\text{Ti}^{4+}$  - Ionen durch den mit dem höheren  $\text{SiO}_2$  - Anteil verbundenen höheren Anteil an Matrixtetraedern bevorzugt eine vierfach-Koordination einnehmen. An welcher Stelle des Glasnetzwerkes die  $\text{Ti}^{4+}$  - Tetraeder eingebaut werden, läßt sich aus diesen Ergebnissen nicht entnehmen.

Die Debye – Wallert - Faktoren unterscheiden sich nur geringfügig und liegen zwischen 0,005 und 0,006; bis auf die Probe N2Ti1 (0,0025). Daraus kann geschlußfolgert werden, daß im N2Ti1 das Ausmaß der Verzerrung am geringsten und in allen anderen Proben ungefähr groß gleich ist.

## 5.2.3 Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie

### 5.2.3.1 $Ti^{4+}$ - CT-Absorption im UV-Spektralbereich

In allen Ti - dotierten NBS Gläsern treten starke CT - Übergänge im UV auf. Abbildung 28 zeigt diese in den Gläsern N1Ti0,001; N2Ti0,001 und N3Ti0,001.

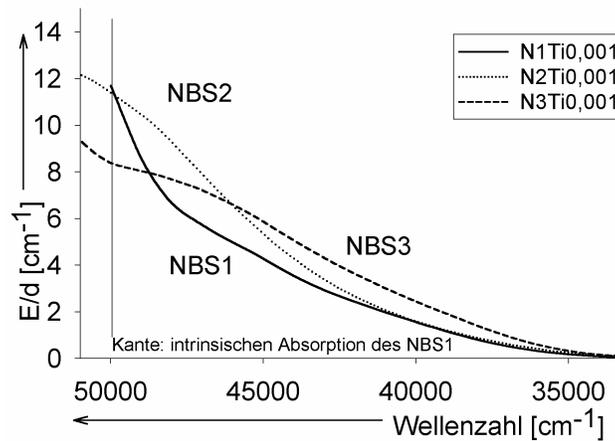


Abbildung 28: UV / VIS –Absorption von NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,001 mol% Ti

Nur bei Konzentrationen von 0,001 mol% sind diese  $O \rightarrow Ti^{4+}$  - OMCT schwach genug für eine Kurvenanpassung. Diese Bandenseparationen sind für die drei Glastypeen in Abbildung 29 gezeigt. Die Absorption scheint im NBS2 am stärksten zu sein. Im NBS1 kommt es zu einer Überlagerung mit der UV-Kante der intrinsischen Absorption. Folglich lassen sich die Parameter dieser Bande nicht einwandfrei feststellen.

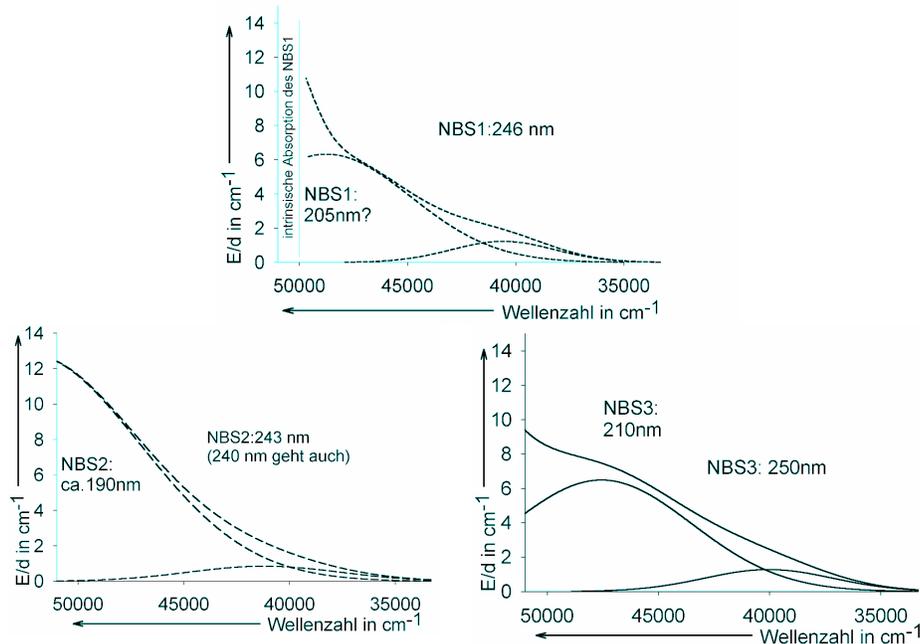


Abbildung 29: Möglicher Fit in NBS1 (oben), NBS2 (unten links) und NBS3 (unten rechts) mit 0,001 mol% Ti.

Mögliche Kurvenanpassungen der OMCT - Übergänge in den drei Glästypen, dotiert mit jeweils 0,001 mol%  $Ti^{4+}$  sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Für jedes der Gläser zeigen Wiederholungskurvenanpassungen Abweichungen in der Größenordnung von maximal 5 nm, entsprechend verändern sich auch die ermittelten Intensitäten und Halbwertsbreiten.

**Tabelle 13:** OMCT des  $Ti^{4+}$  (0,001 mol% Ti).

NBS1			NBS2			NBS3		
Bandenlage [nm] (u. [ $cm^{-1}$ ])	E/d [ $cm^{-1}$ ]	FWHM* [ $cm^{-1}$ ]	Bandenlage [nm](u[ $cm^{-1}$ ])	E/d [ $cm^{-1}$ ]	FWHM* [ $cm^{-1}$ ]	Bandenlage [nm] (u.[ $cm^{-1}$ ])	E/d [ $cm^{-1}$ ]	FWHM* [ $cm^{-1}$ ]
246 ± 5 (40650)	1,2	5600	243±5 (41150)	0,9	8400	250±5 (40000)	1,3	6800
205**±5 (48780)	**	9500?	191±5 (52360)	13	12000	210±10 (47620)	6,5	10000

\* FWHM: full width at half maximum; Halbwertsbreite

\*\* ist wegen der Überlappung mit der intrinsischen Absorption der NBS1-Gläser nicht genau zu ermitteln.

Eine Kurvenanpassung der niedrigdotierten Gläser, die unter reduzierenden Bedingungen erschmolzen wurden, zeigt nur einen leichten Intensitätsrückgang der OMCT - Übergänge des  $Ti^{4+}$  und keine OMCT - Absorption des  $Ti^{3+}$ . Die  $Ti^{3+}$  - Konzentration ist sehr niedrig, des weiteren absorbieren die OMCT des  $Ti^{3+}$  deutlich schwächer als die des  $Ti^{4+}$ . Bei den Gläsern der nächsthöheren Konzentration, 0,01 mol% Ti, ist die Intensität der Übergänge so hoch, daß die UV-Kante (Absorption = 1, Schicht = 10 mm) schon zu 280, 273 bzw. 277 nm (N1Ti0,01; N2Ti0,01 und N3Ti0,01) ins Langwellige verschoben war. Eine Kurvenanpassung ist hier nicht sinnvoll.

Die  $O \rightarrow Ti^{4+}$  - OMCT - Elektronenübergänge sind von leicht unterschiedlicher Intensität. In einem Vorläuferprojekt wurde ermittelt, daß der  $Ti^{4+}$  - Extinktionskoeffizient in DURAN® und BK7  $\epsilon_{205\text{ nm}} = 0,50\text{ cm}^{-1}\text{ ppm}^{-1}$  beträgt [4]. Im NBS1, das Modell für Gläser vom Typ BK7 ist, ist die Bandenlage dieses Überganges gleich. Weil aber im NBS1 schon eine starke Überlagerung der OMCT - Elektronenübergänge mit der UV - Kante der intrinsischen Absorption stattfindet, und die Kurvenanpassung aufgrund der breiten und wenig strukturierten Absorption nicht eindeutig möglich ist, werden die ermittelten unterschiedlichen Intensitäten nicht weiter diskutiert. Außerdem ist die Glasqualität der drei Proben unterschiedlich. Schlieren und Blasen absorbieren verstärkt im UV - Spektralbereich, so daß die Ergebnisse zusätzlich verfälscht werden können.

OMCT - Übergänge zeichnen sich durch eine hohe Umgebungssensitivität aus [63]. Die Energien der durch Bandenseparation ermittelten Übergangmaxima unterscheiden sich in NBS1 und NBS3 geringfügig. Wegen ihrer Überlagerung mit der intrinsischen Absorption im NBS1 (und eventuell auch im NBS3), soll diese Tatsache nicht weiter interpretiert werden.

Es ist nicht festzustellen, ob die geringfügigen gemessenen und berechneten Unterschiede signifikant sind. Daher ist anzunehmen, daß bei Konzentrationen von < 0,01 mol% der Einbau

des  $Ti^{4+}$ , soweit er überhaupt mit der optischen Spektroskopie zu detektieren ist, in die drei Glastypen weitgehend gleich erfolgt.

### 5.2.3.2 $Ti^{3+}$ - Absorption (reduzierend geschmolzene Proben)

Die reduzierend geschmolzenen Proben R1Ti1 und R3Ti1 weisen einen sehr breiten  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  - Übergang des  $Ti^{3+}$  auf (Abbildung 30). Es liegen keine reduzierenden NBS2-Proben vor.

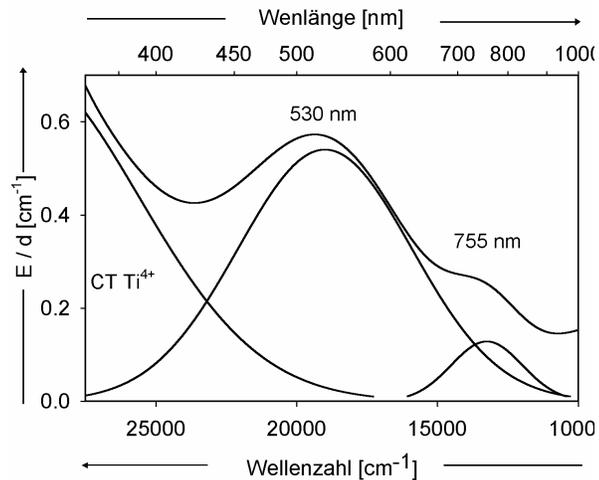


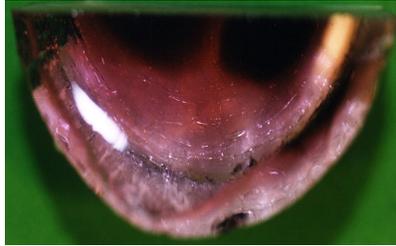
Abbildung 30: VIS - Spektrum von NBS1+1mol%Ti, reduzierend (mit möglichem Fit).

Weil nur bei einigen wenigen Proben maximal 8-10 % aller Ti - Ionen zum  $Ti^{3+}$  reduziert werden konnten (vgl. EPR- und XANES - Spektroskopie), ist die entsprechende Bande nur bei den 1 mol% Ti - Proben von signifikanter Intensität. Sehr breite Banden wurden bei 525 nm im NBS3 (Probe R3T1;0,8%C) und bei 530 und 755 nm im NBS1 (Probe R1Ti1, Abbildung 30) beobachtet.

$Ti^{3+}$  kann in Gläser nur in Oktaederkoordination eingebaut werden. In allen  $Ti^{3+}$  - haltigen Proben war eine starke Verbreiterung der  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  - Absorption zu beobachten. Dieser Verbreiterung liegt ein dynamischer Jahn – Teller - Effekt zugrunde [45]. Die entsprechende  $Ti^{3+}$  - Absorption ist im NBS3 etwas breiter und im NBS1 besser strukturiert. Das bedeutet, daß der dynamische Jahn – Teller - Effekt im NBS3 eine stärkere Verzerrung der Koordinationspolyeder hervorruft.

Oktaeder, in denen ein größeres Ausmaß der Verzerrung vorliegt, sollten aufgrund der Aufhebung ihres Inversionszentrums deutlich stärker absorbieren. Werden die Intensitäten mit den  $Ti^{3+}$  - Konzentrationen aus EPR- und XANES - spektroskopischen Ergebnissen korreliert, so zeigt sich, daß vergleichbare Mengen an  $Ti^{3+}$  in beiden Gläsern vergleichbar stark absorbieren. Um Extinktionskoeffizienten berechnen zu können, ist die Probenanzahl zu gering und die  $Ti^{3+}$  - Verteilung zu inhomogen, wie aus Abbildung 31 ersichtlich ist. Die

dunkleren Stellen entsprechen Bereichen mit höherer  $Ti^{3+}$  - Konzentration und haben einen Durchmesser von ca. 1 cm.

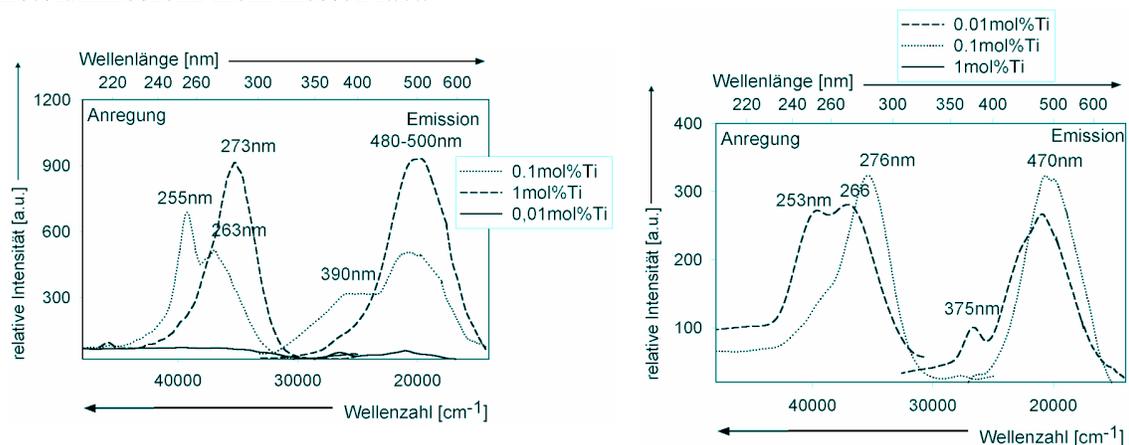


**Abbildung 31:** Foto von NBS1+1mol%Ti, reduzierend.

*Morinaga et al* schreiben eine Absorption bei 800 nm einem  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ -Elektronenübergang zu [64]. Diese These konnte nicht verifiziert werden. Einerseits war eine Reduktion des  $Ti^{4+}$  zum  $Ti^{3+}$  zu schwach, um die erforderliche räumliche Nähe zwischen  $Ti^{3+}$  und  $Ti^{4+}$  in ausreichender Konzentration zu realisieren. Andererseits ist die Bande bei 755 nm im NBS1 mit seiner besseren Löslichkeit für Schwermetallionen, d.h. geringeren Neigung zur Clusterbildung, anteilig gleichstark ausgeprägt wie im NBS3. Daher konnten Ti - Cluster nicht mit der EPR-Spektroskopie detektiert werden.

#### 5.2.4 Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie

Die Ti - haltigen Proben zeigen in allen Konzentrationen schwache Photolumineszenz mit breiten Emissionsmaxima bei 480 nm im NBS1, 470 nm im NBS3 und 480 nm im NBS2 (Abbildung 32). Die  $Ti^{4+}$  - Photolumineszenz hat im NBS2 eine so geringe Intensität, daß sie aus technische Gründen kaum bzw. nur mit einem großen Fehler meßbar ist und wird daher nicht abgebildet. Im NBS3 ist das Konzentrationslöschen so stark, daß sich in N1Ti1 keine Photolumineszenz mehr messen läßt.



**Abbildung 32:**  $Ti^{4+}$  - Photolumineszenz\* in NBS1 (links), und NBS3\*\* (rechts)

\*Transmission 0,5 mm Spalt: 10/1

\*\*1mol%Ti nicht erschmolzen

Die Photolumineszenzintensitäten der Proben N1Ti<sub>0,001</sub>, N2Ti<sub>0,001</sub> und N3Ti<sub>0,001</sub> nehmen in der Reihenfolge NBS1 > NBS3 > NBS2 ab. Der Stokesshift beträgt 17.260 cm<sup>-1</sup> im NBS1 bei RT, 19.600 cm<sup>-1</sup> im NBS2 und 19.600 cm<sup>-1</sup> im NBS3.

Die Anregungswellenlängen entsprechen der Ti<sup>4+</sup> - OMCT - Absorption.

Bei den Proben, die nachweislich Ti<sup>3+</sup> enthalten, tritt weder ein zusätzliches Emissionsmaximum noch eine veränderte Form der Photolumineszenzemission auf, folglich ist die beobachtete Photolumineszenz nur auf Ti<sup>4+</sup> zurückzuführen.

### 5.2.5 Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse

Im Fall des TiO<sub>2</sub>-dotierten BK7 wurde, wie in den NBS-Proben nur eine breite Ti<sup>4+</sup>-Emission bei 500 nm registriert [3, 4]. Die gemessene Photolumineszenz ist Ti<sup>4+</sup> zuzuordnen.

Im mit 1 mol% Ti dotierten NBS2 (ohne Abbildung) hat die Photolumineszenz bei gleicher Konzentration nur ein Zehntel der Intensität des NBS1. Dies könnte auf ein stärkeres Konzentrationslöschens infolge Ti - Clusterung im NBS2 hinweisen.

Wie sich aus den Untersuchungen an den Fe - dotierten Gläsern ergab, ist die Löslichkeit polyvalenter Ionen im NBS2 niedriger als in NBS1 und NBS3. Dies begründet sich zum einen auf die fehlenden Trennstellensauerstoffe im NBS2. Andererseits liegt die Hälfte der 80% dreifach koordinierten Borationen im NBS2 in Boroxolringstrukturen vor. Eine Folge ist, daß die Clusterung im NBS2 wahrscheinlicher als in NBS3 oder gar NBS1 mit Trennstellensauerstoffen ist.

Durch Clusterung wird die Energieübertragung zwischen angeregten Spezies erleichtert. Sollte Clusterung schon bei niedrigen Konzentrationen auftreten, könnte ein Stokesshift von geringerer Energie zu beobachtet sein. Um wieviel cm<sup>-1</sup> pro geclusterter Einheit sich der Stokesshift verringern könnte, ist schwer abzuschätzen.

Andererseits spielen viele Effekte bei der hochsensiblen Meßmethode Photolumineszenzspektroskopie eine Rolle, so daß Unterschiede im Einbau nicht einzig anhand der verschiedenen Photolumineszenzintensitäten diskutiert werden sollten.

Ti<sup>4+</sup> - Photolumineszenz wurde in kristallinen Tetraeder-, Oktaeder- und quadratisch-pyramidalen Komplexen beobachtet, die nicht in eine Glasmatrix eingebunden sind [65]. Dabei treten getrennte Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge auf. Ti<sup>4+</sup> fluoresziert in den drei NBS-Gläsern mit Emissionsmaxima zwischen 480 und 500 nm. Auch für Gläser, in denen das Ti<sup>4+</sup> in unterschiedlichen Koordinationen vorliegt (siehe EXAFS / XANES – Spektroskopie) wurde, selbst bei Variation der Anregungswellenlängen, nur genau eine Photolumineszenzemissionsbande gefunden. Daher ist anzunehmen, daß das Ti<sup>4+</sup> in einer Koordination bevorzugt fluoresziert. Es erscheinen in den Spektren Stokesshifts zwischen 17.300 und 19.600 cm<sup>-1</sup>. Derartig große Stokesshifts sind typisch für tetraedrisch koordiniertes Ti<sup>4+</sup> in kristallinen Substanzen [65]. Es könnte sich also bei der fluoreszierenden Spezies um tetraedrisch koordiniertes Ti<sup>4+</sup> handeln. Photoluminesziert andererseits das Ti<sup>4+</sup>

nur als fünffach koordinierte Spezies, begründet sich die sehr niedrige Lumineszenzintensität im NBS2 durch den vergleichsweise niedrigen Anteil an fünffach koordinierten  $Ti^{4+}$  - Ionen.

*Blasse* beschreibt, daß sich die Photolumineszenzlebensdauer von tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem  $Ti^{4+}$  stark unterscheiden [65]. Es wurde versucht, mit Photolumineszenzlebensdauermessungen Rückschlüsse auf unterschiedliche Arten des Einbaus zu ziehen, jedoch erwies sich die Photolumineszenzintensität als für diese Experimente zu schwach.

### 5.2.6 Ergebnisse EPR - Spektroskopie

Bei den Messungen der Ti - dotierten NBS-Gläser traten Signale bei  $g = 1,99$  mit Halbwertsbreiten von 50 bis 700 G auf (Abbildung 33).

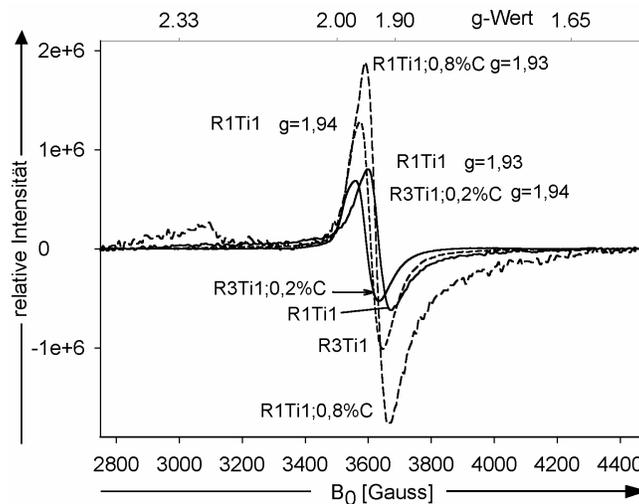


Abbildung 33: EPR - Spektren von NBS1 und NBS3 mit 1 mol% Ti, reduzierend.

Die Flächen unter den normierten Signalen sind proportional zur  $Ti^{3+}$  - Konzentration, die sich durch Integration der Peakflächen nach Gleichungen (7) und (8) (siehe Fe - dotierte Gläser, EPR-Spektroskopie) errechnen lassen. Mehrere Integrationen dieser Signale ergaben  $Ti^{3+}$  - Konzentrationen von maximal 1% des eingesetzten Ti in der Probe R1Ti1, 8 % des Eingesetzten in der Probe R3Ti1;0,8%C (reduziert mit 0,8 Ma% Graphit) und 4 % in der Probe R3Ti1;0,2%C (mit nur 0,2 Ma% Graphit reduziert) sowie 2 % in R3Ti0,1. Eine Übersicht der aus den EPR Signalfächen errechneten  $Ti^{3+}$  - Massenprozentage ist in Tabelle 14 gegeben.

Die meisten Proben ergaben bei EPR-spektroskopischen Messungen kein auswertbares Signal, d.h. kaum Unterschiede zum Spektrum des Resonatorsignals. Hier ist mit einer maximalen  $Ti^{3+}$  - Konzentration von 0,01 Ma% zu rechnen. In weiteren Proben war die  $Ti^{3+}$  - Konzentration so niedrig, daß die Ergebnisse nicht als signifikant zu bewerten sind.

**Tabelle 14:** Errechnete  $Ti^{3+}$  - Konzentrationen.

NBS1			NBS3		
Probe	$Ti^{3+}$ - Konz. [g/100g Glas] und % d.EW		Probe	$Ti^{3+}$ - Konz. [g/100g] und % der EW	
N1Ti0,001	zu gering	0	N3Ti0,001	zu gering	0
N1Ti0,01	0,0008	10	R3Ti0,01	0,00003	0,4
R1Ti0,01	zu gering	0	N3Ti0,01	0,00001	0,1
N1Ti0,1	0,0001	0,1	R3Ti0,1**	0,0006	2
R1Ti0,1	0,001	1,3	R3Ti0,1**	0,0005	1
N1Ti1	0,0013	0,2	R3Ti1**	0,0013	4
R1Ti1	0,0034	0,5	R3Ti1**	0,0006	
R1Ti1*	0,003	0,4	R3Ti1*;0,8%C**	0,033	8
			R3Ti1*;0,2%C**	0,0165	4

\*1 mol% Ti, als  $Ti_2O_3$  zur Schmelze gegeben.

\*\*zwei unter verschiedenen Bedingungen erschmolzene Gläser mit gleichem Gesamttitangehalt.

### 5.2.7 Diskussion der EPR-spektroskopischen Ergebnisse

Die Reduktion zum  $Ti^{3+}$  ist nur in sehr geringem Maß möglich ist. Es konnten höchstens 10 % zur dreiwertigen Oxidationsstufe reduziert werden, bzw. das Redoxverhältnis verschob sich sehr schnell zum  $Ti^{4+}$ , wenn  $Ti^{3+}$  als Rohstoff eingesetzt worden war. Die Reduktion war im NBS3 am stärksten, was aber auch auf die um 200 K höhere Schmelztemperatur zurückgeführt werden kann. In den meisten Proben war die  $Ti^{3+}$  - Konzentration  $< 0.1$  mol%. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus der OAS überein, wo das  $Ti^{3+}$  in den meisten Gläsern nicht nachzuweisen war.

Die gemessenen EPR-Signale rühren von  $Ti^{3+}$  in tetragonal verzerrter Anordnung her [66].

$Ti^{3+}$  -  $Ti^{3+}$  - Wechselwirkungen sollten in den Spektren als breite Signale bei 1740 G erscheinen [67]. In keinem der Spektren trat ein solches Signal auf. Wahrscheinlich ist die  $Ti^{3+}$  - Konzentration so gering, daß Wechselwirkungen nicht meßbar sind.

In manchen Proben trat eine sehr starke Tieffeldverschiebung auf, die einherging mit einem Signal, das größer war als es entsprechend der  $Ti_{gesamt}$  - Konzentration laut Einwaage hätte sein dürfen. Ein Beispiel (R1Ti0,1) ist in Abbildung 34 gezeigt. Bei der auftretenden Strukturierung handelt es sich nicht um eine Hyperfeinaufspaltung, sondern um meßtechnisch bedingtes Rauschen.

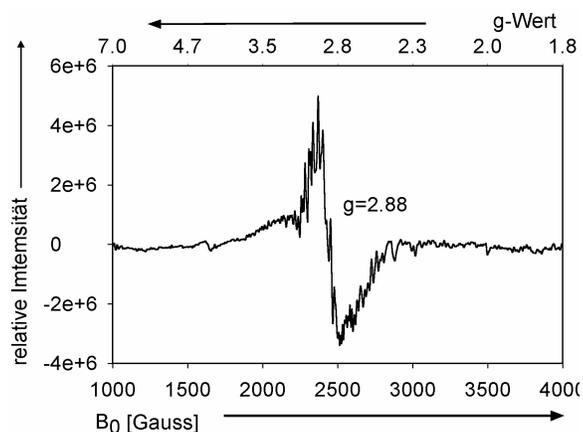


Abbildung 34: EPR-Spektrum von NBS1 + 0,1 mol% Ti, reduzierend.

Weil jene Signale zum Teil nicht reproduzierbar waren, ist nicht gesichert, daß es sich hierbei wirklich um eine  $\text{Ti}^{3+}$ -Resonanz und nicht nur um Signale von Verunreinigungen oder durch Oberflächeneffekte handelt.

Das Auftreten einer Hyperfeinstruktur würde belegen, daß es sich bei der signalgebenden Spezies tatsächlich um  $\text{Ti}^{3+}$  handelt. In den Spektren war keine Hyperfeinstruktur, wie sie durch den natürlichen Anteil an  $^{47}\text{Ti}$  ( $I = 5/2$ ) und  $^{49}\text{Ti}$  ( $I = 7/2$ ) hervorgerufen wird, zu finden, sondern ein meßtechnisch bedingtes Rauschen. Eine solche Hyperfeinstruktur ist jedoch nur bei niedrigen Mikrowellenfrequenzen (0,5 GHz) zu messen, die hier nicht verwendet wurden [54].

### 5.2.8 Fazit Titandotierte Gläser

Im Fall der Fe-enthaltenden Gläser NBS1, NBS2 und NBS3 waren aufgrund einer variierten Anzahl von Trennstellensauerstoffen erheblich unterschiedliche Fe-Löslichkeiten gefunden worden.  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$  haben ähnliche Ionenradien und Feldstärken wie  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ , folglich wären auch in den Ti-dotierten Gläsern NBS2 und NBS3 inhomogene Ti-Verteilungen zu erwarten. Nur das Löschen der  $\text{Ti}^{4+}$ -Photolumineszenzintensität kann als Indiz für Clusterbildung gewertet werden, aus den optischen Absorptionsspektren war keine Ti-Clusterbildung ersichtlich.

Titan liegt in NBS-Gläsern als  $\text{Ti}^{4+}$  vor. Nur in einigen reduzierend geschmolzenen Proben konnte  $\text{Ti}^{3+}$  nachgewiesen werden. Die Oxidation des Rohstoffs  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  geht schnell vonstatten, denn nach 1 h Schmelzdauer war  $\text{Ti}^{4+}$  schon fast quantitativ gebildet worden. Die Gläser NBS1, NBS2 und NBS3 zeigen einen dominierenden Anteil des  $\text{Ti}^{4+}$  gegenüber  $\text{Ti}^{3+}$ , denn die Gläser können  $\text{Ti}^{4+}$  besser stabilisieren.

$\text{Ti}^{3+}$  zeigt sich bereits in geringen Konzentrationen in violetter Färbung durch Absorption um 500 nm. Die  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentrationen konnten anhand der EPR-Spektren errechnet werden. Hier war eine gute Übereinstimmung mit den  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentrationen aus der XANES-Spektroskopie zu verzeichnen.

Ti<sup>4+</sup> kann als Tetraeder, als Oktaeder und fünffach-koordiniert in Gläser eingebaut werden. Aus den theoretischen optischen Basizitäten werden unterschiedliche bevorzugte Koordinationspolyeder abgeleitet [7]. Es ist zu erwarten, daß der Anteil des Ti in Oktaederkoordination im NBS2 am höchsten ist. Im NBS1 sind die meisten Ti - Tetraeder zu erwarten. NBS3 sollte eine ähnliche Oktaederpräferenz wie NBS2 (mit einem geringfügig höheren Tetraederanteil als NBS2) hervorrufen. Tatsächlich treten aber die meisten Ti-Tetraeder im NBS3 auf. Der Anteil der (SiO<sub>4</sub>-) Matrixtetraeder ist im NBS3 am größten. Wie stark die Ti<sup>4+</sup> - Oktaeder verzerrt sind, konnte anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht festgestellt werden.

Ti<sup>3+</sup> liegt in Jahn – Teller - verzerrten Oktaedern vor. Man könnte vermuten, daß der Grad der Verzerrung mit einem erhöhten BO<sub>3</sub> - Anteil in der Glasmatrix steigt.

Die auftretende Photolumineszenz des Ti<sup>4+</sup> könnte vom vierfach oder vom fünffach koordinierten Ti herrühren. Ti<sup>3+</sup> fluoresziert nicht in den vorliegenden Gläsern.

Ti<sup>3+</sup> - Konzentrationen ließen sich mittels EPR berechnen. Optische Absorptionsspektroskopie und XANES - Spektroskopie gaben wichtige Strukturhinweise zu den relativen Anteilen der vier-, fünf- und Sechsfachkoordination des Ti<sup>4+</sup> und es ließ sich die Dominanz des Ti<sup>4+</sup> über Ti<sup>3+</sup> erkennen.

Eine Übersicht zu den wichtigsten Titanergebnissen ist im Anhang zu finden.

### 5.3 Zinndotierte Gläser

Sn kann in Gläsern als Sn<sup>0</sup>, Sn<sup>2+</sup> (5s<sup>2</sup>) und Sn<sup>4+</sup> (4d<sup>10</sup>) vorliegen [19, 45, 68]. Für Sn<sup>2+</sup> werden SnO<sub>3</sub>- und SnO<sub>4</sub>-Pyramiden und für Sn<sup>4+</sup> werden Tetraeder und (verzerrt) oktaedrische Koordinationspolyeder diskutiert [18, 45, 69, 70, 71,]. Nur NBS1 und NBS3 wurden mit Sn dotiert. Die Proben N1Sn0,01; N3Sn0,01; N1Sn0,1; N3Sn0,1; N1Sn1 und N3Sn1 wurden zunächst im Pt - Tiegel geschmolzen. Diese Gläser zeigten, je nach Sn-Konzentration, eine starke Braunfärbung. Alle Schmelzen wurden daher in SiO<sub>2</sub>-Tiegeln wiederholt.

#### 5.3.1 Ergebnisse <sup>119</sup>Sn-Mößbauerspektroskopie

Die <sup>119</sup>Sn - Mößbaueruntersuchungen wurden nur an Proben, die 1 mol% Sn enthielten, durchgeführt. Die relativen Sn<sup>2+</sup> und Sn<sup>4+</sup> - Anteile wurden durch Bandenseparation ermittelt. Es zeigten sich unterschiedliche Redoxverhältnisse in Abhängigkeit vom eingesetzten Sn-Rohstoff. Wurde Sn(II)Oxalat verwendet, so ergab sich ein Sn<sup>2+</sup> / Sn<sup>4+</sup> - Verhältnis von 3 / 7 (N1Sn1) und von 4 / 6 (N3Sn1). Dies zeigt Abbildung 35.

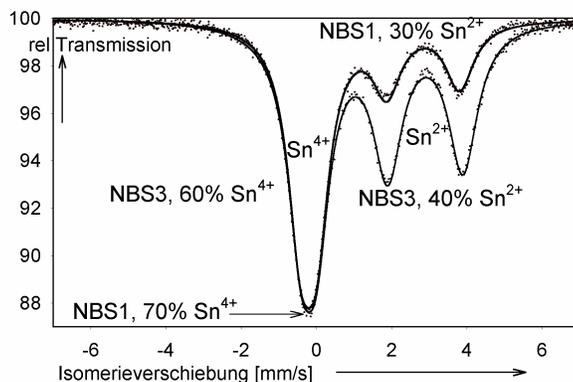


Abbildung 35:  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauerspektren von NBS1 und NBS3 mit 1 mol% Sn, als  $(\text{Sn}^{\text{II}} \text{Oxalat})$

In den mit  $\text{SnO}_2$  unter sonst gleichen Bedingungen erschmolzenen Gläsern war das  $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$  - Verhältnis 3 / 97 (NBS1) bzw. 4 / 96 (NBS3). Abbildung 36 zeigt den direkten Vergleich der dazugehörigen  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauerspektren.

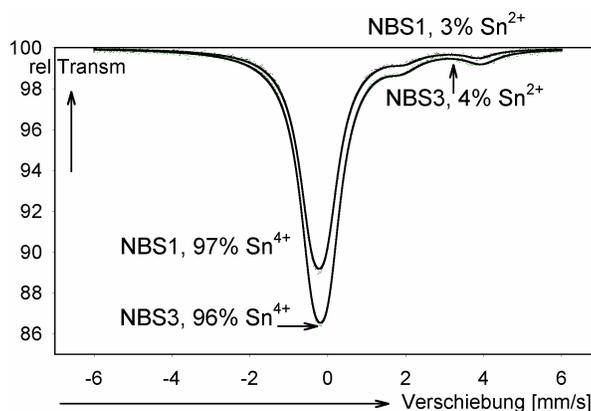


Abbildung 36:  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauerspektren von NBS1 und NBS3 mit 1 mol%  $\text{SnO}_2$

Die ermittelten Isomerieverschiebungen (IS) und Quadrupolaufspaltungen (QS) sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Ergebnisse der  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauerspektroskopie.

NBS1					NBS3				
Sn-Rohstoff	IS [mm/s]		QS [mm/s]		Sn-Rohstoff	IS [mm/s]		QS [mm/s]	
	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$		$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}$
SnII(Oxalat)	2,83	-0,22	1,95	0,43	SnII(Oxalat)	2,89	-0,21	2,05	0,43
$\text{SnO}_2$	2,91	-0,23			$\text{SnO}_2$	2,92	-0,19		

Es zeigen sich leicht abweichende Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen in NBS1 und NBS3.

### 5.3.2 Diskussion der $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektroskopie-Ergebnisse

Mögliche Oxidationsstufen des Sn sind 0, +2 und +4.  $\text{Sn}^0$ , das auch durch eine Disproportionierung von  $\text{Sn}^{2+}$  in den Gläsern vorkommen könnte, wurde in keinem der Gläser detektiert. Ein Vergleich der vier  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektren zeigt, daß die  $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit vom verwendeten Sn-Rohstoff variieren. Zwar ist eine Schmelzdauer von 4 h zu kurz, um in diesen Glastypen das Sn-Redoxgleichgewicht einzustellen, aber in allen Fällen wurde mehr  $\text{Sn}^{4+}$  als  $\text{Sn}^{2+}$  gefunden. Dies bedeutet, die beobachteten Redoxverhältnisse zeigen eine Begünstigung der höheren Oxidationsstufe in NBS-Gläsern.

Es wurde in allen NBS1-Proben mehr  $\text{Sn}^{4+}$  gefunden als in den NBS3-Proben. Weil NBS1 und NBS3 aber bei unterschiedlichen Temperaturen erschmolzen und gekühlt wurden, kann allein von den unterschiedlichen Redoxverhältnissen nicht auf einen Einfluß der Glasmatrix geschlossen werden.

Um Näheres zum Koordinationsverhalten in den Gläsern zu erfahren, werden Isomerieverschiebung (IS) und Quadrupolaufspaltung (QS) von  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  mit den Werten von Referenzsubstanzen verglichen. Tabelle 16 listet bereits publizierte Werte von  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  in Gläsern (aus [45, 71, 72, 73]). In einigen Fällen ist die Zuordnung widersprüchlich.

**Tabelle 16:** publizierte Werte für IS und QS von  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$  in diversen Gläsern [45, 71, 72, 73]

$\text{Sn}^{2+}$			$\text{Sn}^{4+}$			Glas / Substanz
IS [mm/s]	QS [mm/s]	Koordination	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Koordination	
2,87	1,99 - 3,02	2- bzw. 4-fach	-0,2 - -0,05	0,59 - 0,63	4- bzw.6-fach	Floatglas
2,8-3,1	3,00 - 3,10	4-, 5- u. 6-fach	-0,02—0,25	0 - 0,34	4- bzw.6-fach	Silicatglas
2,6-3,6	1,7 - 2,2	4- (u. 6-)fach	-0,05 — 0,20		4-fach	Boratglas
-	-	-	0,02	0,5	Oktaeder	$\text{SnO}_2$
2,65	1,36	Tetraeder	-	-	-	$\text{SnO}$

Die in den NBS-Gläsern gemessenen  $\text{Sn}^{2+}$ -Isomerieverschiebungen zwischen 2,83 und 2,92 mm/s gestatten keine eindeutige Koordinationsbestimmung. Sie deutet aber auf einen Einbau des  $\text{Sn}^{2+}$  als Netzwerkwandler hin [73]. Die  $\text{Sn}^{4+}$ -Isomerieverschiebungen deuten auf eine symmetrische Anordnung mit 4 fest gebundenen Sauerstoffen hin [45]. Die Quadrupolaufspaltungen belegen, daß die Koordination des  $\text{Sn}^{2+}$  in den untersuchten Glastypen ähnlich stark verzerrt wie in Boratgläsern und Floatglas ist [72]. Das freie Elektronenpaar bewirkt eine Verzerrung des Koordinationspolyeders, ähnlich wie es beim isoelektronischen  $\text{Sb}^{3+}$  zu beobachten ist [45]. Die Koordination des  $\text{Sn}^{4+}$  ist wahrscheinlich einem sehr regulären Tetraeder mit starker Sn – O - Bindung zuzuordnen [68, 72, 73].

### 5.3.3 Ergebnisse Optische Absorptionsspektroskopie

Abbildung 37 zeigt die Absorptionsspektren der Sn-dotierten Gläser N1Sn0,01; N3Sn0,01; N1Sn0,1; N3Sn0,1; N1Sn1 und N3Sn1, die in SiO<sub>2</sub>-Tiegeln erschmolzen wurden.

Die Absorption bei 10 mm Schichtdicke wurde errechnet. Auffallend ist die sehr schwache Sn<sup>2+</sup>-Absorption in der Probe N1Sn0,01 bei gleicher Sn<sub>gesamt</sub>-Konzentration wie in Probe N3Sn0,01.

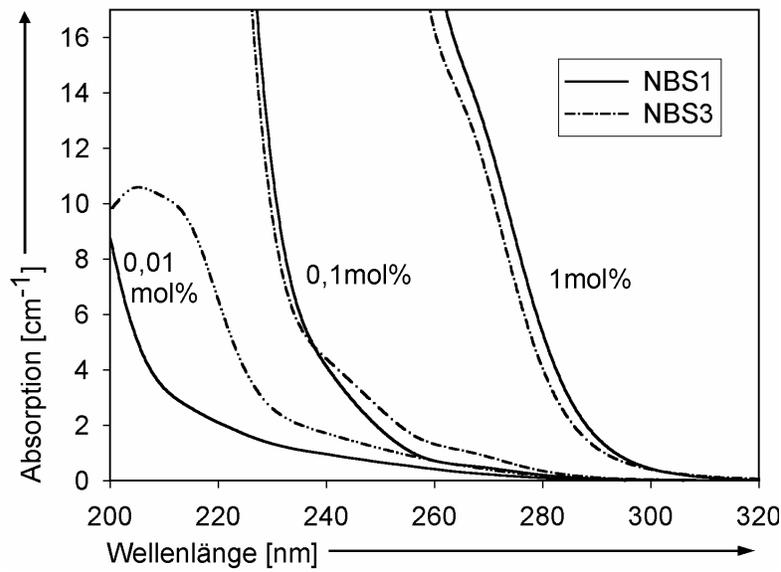
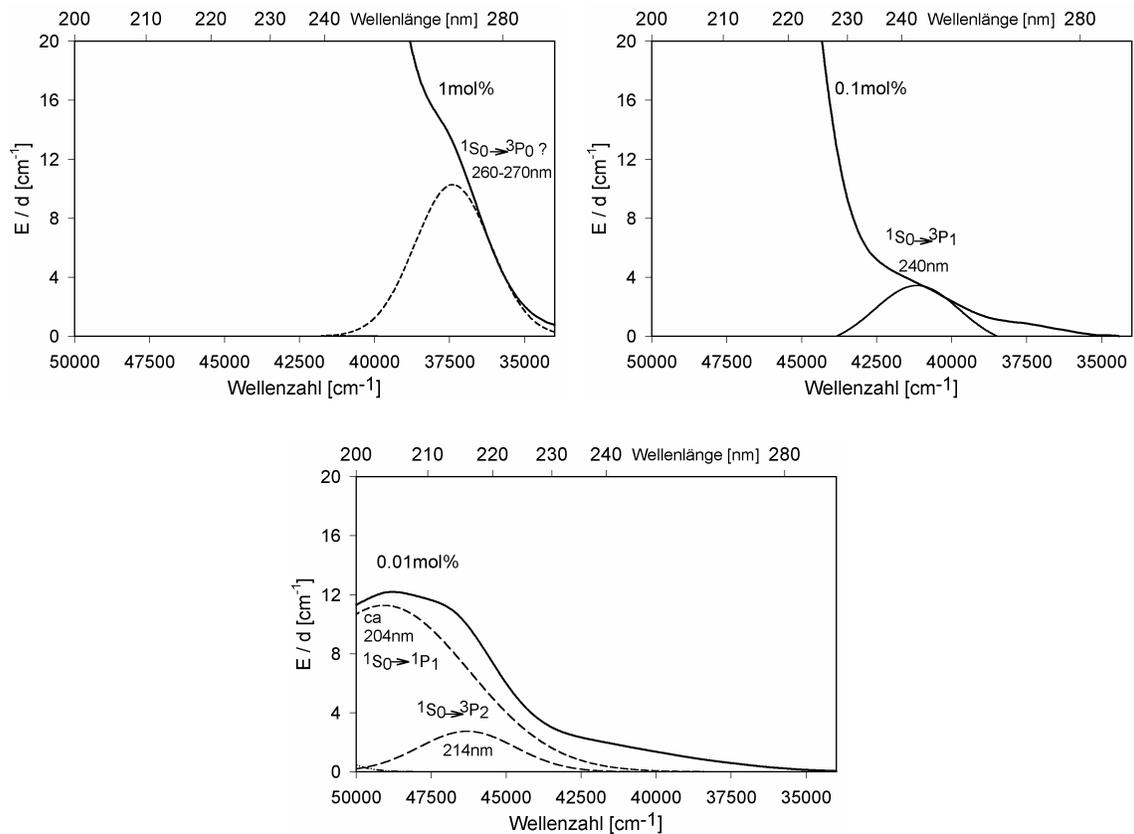


Abbildung 37: Sn<sup>2+</sup>-Absorption in NBS1 und NBS3, mit 0,01 bis 1 mol% Sn (als Sn(II)Oxalat)

Absorption im UV-Spektralbereich ist auf s→p Elektronenübergänge zurückzuführen [31]. Im DURAN® habe diese Elektronenübergänge Maxima bei 206, 216 und 240 nm [20]. Die s→p Übergänge sind von sehr unterschiedlicher Intensität [31, 36]. Die unterschiedlichen Intensitäten ergeben sich aus dem Spin-Verbot, bzw. möglichen Abschwächungen dieses Verbotes. Der einzige Elektronenübergang, der vollständig erlaubt ist, <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub>, hat in den Spektren die höchste Intensität. Der Übergang <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub> ist Spin-verboden, tritt aber in den Spektren aufgrund von vibronischen Kopplungen auf [31]. Bei dem <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> Übergang wird das Spin-Verbot durch Spin-Bahn-Kopplungen abgeschwächt, er kann in den Gläsern stattfinden.

Im DURAN® haben die s→p-Übergänge Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{\text{Sn}^{2+}}^{\text{Duran}} \lambda = 206 \text{ nm} = 1,5 \pm 0,2 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{Sn}^{2+}}^{\text{Duran}} \lambda = 216 \text{ nm} = 0,5 \pm 0,1 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $\epsilon_{\text{Sn}^{2+}}^{\text{Duran}} \lambda = 240 \text{ nm} = 0,13 \pm 0,03 \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [20]. Der Übergang <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>0</sub> sollte vollständig verboten bleiben [31], es tritt aber in den NBS-Spektren eine weitere Bande auf, die vermuten läßt, daß dies der eigentlich vollständig verbotene <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>0</sub> Übergang sein könnte.

Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der s→p-Elektronenübergänge waren Kurvenanpassungen bei den jeweils verschiedenen Konzentrationen sinnvoller. Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Übergänge je nach Intensität bei den jeweiligen Konzentrationen eingezeichnet. Abbildung 38 stellt diese in den NBS3-Gläsern dar.



**Abbildung 38:** Absorptionsspektren von NBS3 mit 1 mol% (oben links); 0,1 mol% (oben rechts) und 0,01 mol% (unten) Sn (als Sn(II)Oxalat).

Bei Sn-Konzentrationen von 0,01 mol% waren vollständige Bandenseparationen möglich, die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Die Zuordnung der  $s \rightarrow p$  Übergänge erfolgte nach *Duffy* [31]. Die Übergänge sind aus Tetraeder- und Oktaederkoordination möglich. Die angegebenen Intensitäten entsprechen einer Konzentration von 0,01 mol%. Im NBS1 kommt es zu einer Überlagerung des  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  Elektronenüberganges mit der intrinsischen Absorption des Glases. Folglich lassen sich die Parameter dieser Bande nicht einwandfrei feststellen.

**Tabelle 17:** Fit möglicher  $\text{Sn}^{2+}$  -Elektronenübergänge in mit 0,01 mol% Sn dotierten Gläsern.

NBS1			NBS3			Elektronen- übergang
Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	E/d [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenlage [nm] (u. [cm <sup>-1</sup> ])	E/d [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]	
202?(49500±200)	5?	5600?	204; (49100±600)	1,9	4000	$^1S_0 \rightarrow ^1P_1$
218; (45900±500)	3	3800	215; (46500±400)	1	3200	$^1S_0 \rightarrow ^3P_2$
240; (41700±600)	0,6	3200	240; (41700±200)	0,4	4000	$^1S_0 \rightarrow ^3P_1$
265; (37700±300)	0,1	5000	265; (37700±400)	0,08	3300	$^1S_0 \rightarrow ^3P_0?$

\* FWHM: full width at half maximum; Halbwertsbreite

Die  $d \rightarrow s$ -Absorption des  $\text{Sn}^{4+}$  wurde in DURAN® bei ca. 180 nm gemessen [20, 36]. Aufgrund des hohen meßtechnischen Aufwands wurden im Rahmen dieses Projektes keine VUV-spektroskopischen Untersuchungen an Sn - dotierten NBS3 Proben vorgenommen.

### 5.3.4 Diskussion der Ergebnisse (Optische Absorptionsspektroskopie)

Es wurden die Proben N1Sn0,01; N3Sn0,01; N1Sn0,1; N3Sn0,1; N1Sn1 und N3Sn1 zunächst im Pt-Tiegel erschmolzen. Jene Gläser zeigten eine Braunfärbung.

$\text{Sn}^{2+}$  kann zu  $\text{Sn}^0$  und  $\text{Sn}^{4+}$  disproportionieren [18, 72]. Daher lag die Vermutung nahe, daß die Braunfärbung in den in Pt - Tiegeln geschmolzenen Gläsern durch kolloidale  $\text{Sn}^0$ -Ausscheidungen verursacht wird [10, 45]. Dieser Hypothese wird im folgenden nachgegangen. Die Gläser wurden getempert, was eine Ostwaldreifung, d.h. ein Wachsen der kolloiden Partikel, begünstigen sollte [74] (siehe Kapitel 4). Nun wurden die Absorptionsspektren der Proben vor und nach dem Tempern miteinander verglichen. Die zugehörigen Absorptionsspektren zeigt Abbildung 39. Es sind nur geringfügig erhöhte Absorptionsintensitäten bei Wellenlängen  $> 280$  nm zu erkennen.

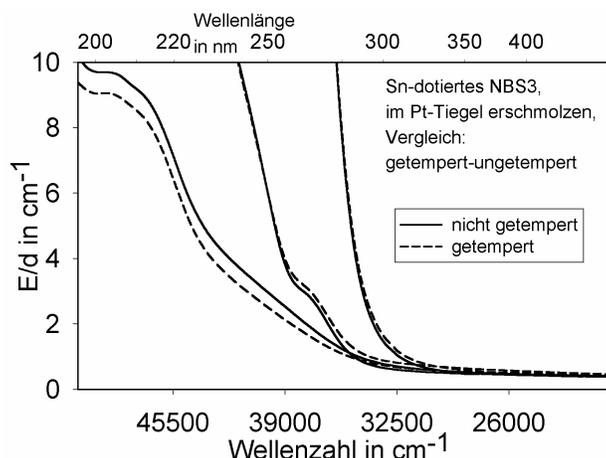


Abbildung 39: NBS3 mit 0,01 bis 1 mol% Sn, ungetempert und getempert.

Die Ausbildung einer Kolloidbande bei ca. 420 nm [45] ist nicht meßbar und ein Wachstum von eventuell vorhandenen Kolloid-Einschlüssen nicht zu beobachten.

Die Braunfärbung könnte auch durch eine in den Silicaten gelöste Sn-Pt-Legierung zustande kommen. Eine weitere Hypothese wäre, daß  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{Pt}^0$  zu  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{2+}$  reagieren und daß das  $\text{Pt}^{2+}$  eine braune Eigenfärbung aufweist [75].

Dagegen war eine Verringerung der  $\text{Sn}^{2+}$ -Absorption in der Probe N3Sn0,001 zu beobachten. Hier könnte sich demzufolge bei einem Temperprozeß von 10 h das  $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ -Redoxverhältnis weiter zum  $\text{Sn}^{4+}$  verschieben.

Die optischen Spektren aller Sn - dotierten Gläser zeigen nur geringfügige Unterschiede in der Energie und Halbwertsbreite ihrer Elektronenübergänge, die durchaus noch im Fehler

der Kurvenanpassung liegen. Deswegen wird vermutet, daß der Einbau des  $\text{Sn}^{2+}$  in NBS1 und NBS3-Gläser bei Konzentrationen  $\leq 1$  mol% ähnlich erfolgt.

Die unterschiedlichen Intensitäten der Elektronenübergänge für NBS1 und NBS3 gehen vermutlich auf unterschiedliche  $\text{Sn}^{2+}$ -Konzentrationen zurück. Aus den Mößbauermessungen sind die Redoxverhältnisse der Proben N1Sn1 (mit  $\text{Sn}^{\text{II}}$ Oxalat erschmolzen), N1Sn1 (mit  $\text{SnO}_2$  erschmolzen), N3Sn1 (mit  $\text{Sn}^{\text{II}}$ Oxalat erschmolzen) und N3Sn1 (mit  $\text{SnO}_2$  erschmolzen) bekannt. Aus der Einwaage ist die  $\text{Sn}_{\text{gesamt}}$ -Konzentration bekannt. ICP-OES-Analysen der Sn-dotierten NBS1- und NBS3-Proben mit einem Fehler von  $\pm 100$  ppm zeigen, daß beim Schmelzen bis zu 20% des eingewogenen Sn verdampfen können. Auf diese Weise läßt sich die ungefähre  $\text{Sn}^{2+}$ -Konzentration in den Gläsern berechnen. Der Extinktionskoeffizient des  $\text{Sn}^{2+}$  bei 265 nm in den mittels Mößbauerspektroskopie untersuchten Gläsern läßt sich folglich  $\epsilon_{\text{Sn}^{2+}}^{\text{NBS1 } \lambda=265 \text{ nm}} \approx 1 \cdot 10^{-3}$  bis  $6 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  im NBS1 und  $\epsilon_{\text{Sn}^{2+}}^{\text{NBS3 } \lambda=265 \text{ nm}} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  bis  $7 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  im NBS3 abschätzen (Fehler von  $\pm 10$  %). Somit wären, im Rahmen der Meßgenauigkeit, die molaren Extinktionskoeffizienten von  $\text{Sn}^{2+}$  in beiden Gläsern gleich. Durch die geringe Probenanzahl sind die errechneten Extinktionskoeffizienten jedoch stark fehlerbehaftet.

Über die Redoxverhältnisse in mit 0,01 und 0,1 mol% Sn dotierten Gläsern liegen keine Informationen vor, und auch die nur grob abgeschätzten Extinktionskoeffizienten der 265 nm Bande gestatten ein Errechnen nicht, weil nicht gesichert ist, daß in allen Sn-dotierten NBS-Proben das Lambert-Beer'sche Gesetz für diese Absorption gilt.

### 5.3.5 Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie

Abbildung 40 zeigt das Photolumineszenzverhalten der mit  $\text{Sn}^{2+}$ -dotierten NBS1-Gläser. Gemessen wurde in Transmission durch 0,5 mm und bei Spaltbreite 3/5. Es treten mehrere Emissionsbanden nebeneinander auf, das längerwellige Maximum ist im NBS1 stärker ausgeprägt.

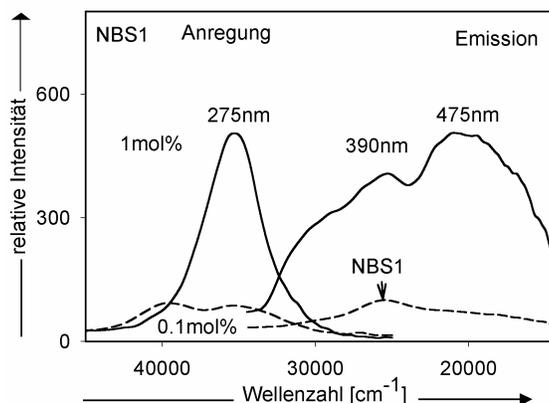
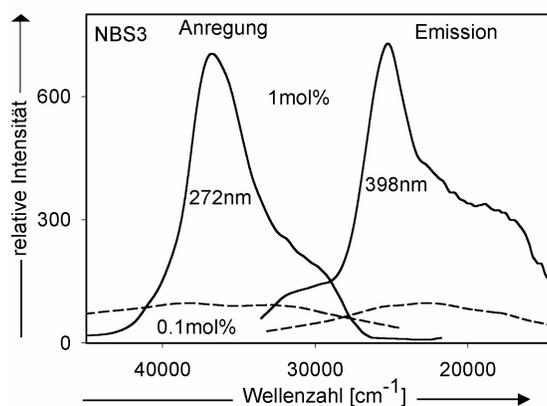


Abbildung 40:  $\text{Sn}^{2+}$ -Photolumineszenz in NBS1 mit 1 und 0,1 mol% Sn ( $\text{Sn}(\text{II})$ Oxalat).

In Abbildung 41 sind die entsprechenden NBS3-Proben, aufgenommen unter identischen Meßbedingungen, zu finden. Während die Photolumineszenzspektren von 0,01 mol% (ohne

Abbildung) und 0,1 mol% Sn in beiden Gläsern von vergleichbarer Intensität sind, ist die Photolumineszenz in der Probe mit 1 mol% Sn im NBS3 etwas intensiver.



**Abbildung 41:** Photolumineszenz des Sn<sup>2+</sup> im NBS3 mit 1 und 0,1 mol% Sn (Sn(II)Oxalat).

Es wurden sowohl zwei Photolumineszenzemissionsmaxima als auch eine breite Anregung gemessen.

Anregungs- und Emissionswellenlänge der gemessenen Photolumineszenz deuten darauf hin, daß nur Sn<sup>2+</sup> in NBS1 und NBS3 fluoresziert. Eine Sn<sup>4+</sup>-Photolumineszenz, deren Anregungsmaximum bei höheren Energien liegen sollte, konnte nicht angeregt werden. (Die gerätebedingte minimale Anregungswellenlänge beträgt 200 nm.)

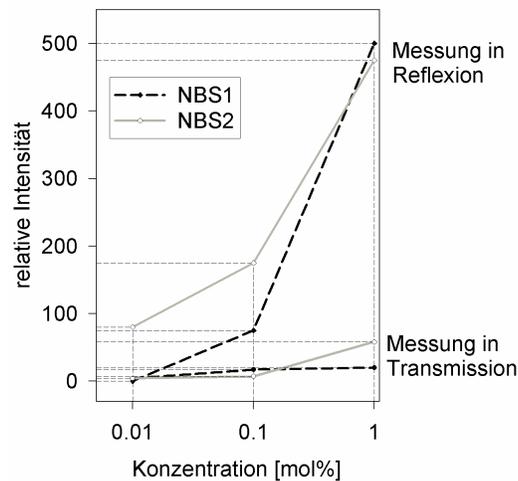
Bei den Gläsern, die mit SnO<sub>2</sub> geschmolzen wurden, ist der Sn<sup>2+</sup>-Gehalt niedriger, dementsprechend sinkt auch die Sn<sup>2+</sup>-Photolumineszenzintensität. So wurden in beiden Proben N1Sn0,01, die mit Sn<sup>2+</sup> bzw. Sn<sup>4+</sup> als Rohstoff hergestellt wurden, unter gleichen Meßbedingungen relative Photolumineszenzintensitäten von 40 bzw. 20 gefunden. Liegt eine Linearität gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz vor, so sollte in der mit Sn(II)-Oxalat hergestellten Probe die Sn<sup>2+</sup>-Konzentration doppelt so hoch wie in der mit SnO hergestellten Probe sein.

### 5.3.6 Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse

Photolumineszenzintensitäten sollten wegen der Geräteleistung und der Vielzahl der ausgewählten Parameter am besten nur relativ zueinander verglichen werden. Anregungs- und Emissionswellenlängen (und die damit verbundenen die Stokesshifts) unterscheiden sich in NBS1 und NBS3 nur um ca. 5 nm. Der experimentelle Fehler bei der Photolumineszenzmessung beträgt bis zu 4 nm. Diese Beobachtungen verdeutlichen, daß viele Faktoren die Photolumineszenz des Sn<sup>2+</sup> in den Gläsern beeinflussen können.

Von den Proben N1Sn1 und N3Sn1 sind die Redoxverhältnisse und somit die Sn<sup>2+</sup>-Konzentrationen bekannt. Für die abgebildeten Proben N1Sn1 und N3Sn1 ist die Sn<sup>2+</sup>-Konzentration rund 4500 ppm (NBS1) bzw. rund 6900 ppm. Die abweichende Sn<sup>2+</sup>-

Konzentration spiegelt sich in den Photolumineszenzintensitäten wider. Diese werden in Abbildung 42 verglichen.



**Abbildung 42:** Intensitätsvergleich der  $\text{Sn}^{2+}$ -Photolumineszenz im NBS1 und NBS3.

Weil die Redoxverhältnisse der abgebildeten Proben  $\text{N1Sn0,1}$  und  $\text{N3Sn0,1}$  nicht bekannt sind, lassen sich keine Aussagen zu Konzentrationslöscheffekten treffen.

Die gemessenen Photolumineszenzemissionsspektren haben auffallend große Halbwertsbreiten. Werden mehrere Photolumineszenzanregungs- und Emissionsmaxima gemessen, so könnten im Glas mehrere fluoreszierende Spezies nebeneinander vorliegen, oder Spezies in verschiedenen Symmetrien bzw. Koordinationen auftreten, oder es könnte auf unterschiedliche Symmetrien der angeregten Spezies zurückzuführen sein. Aus den vorliegenden Untersuchungen sollte jedoch geschlußfolgert werden, daß weder im NBS1 noch im NBS3 mehrere fluoreszierende Spezies nebeneinander vorliegen. Wird die  $\text{Sn}^{2+}$ -Photolumineszenz bei unterschiedlichen Wellenlängen angeregt, resultiert stets das gleiche Emissionsspektrum, nur mit veränderter Intensität. Gleiches gilt für veränderte Emissionswellenlängen, die immer wieder auf das gleiche Anregungsspektrum zurückzuführen sind.

Verschiedene angeregte Zustände, die ihre Energie in Form von Photolumineszenz abgeben, könnten eine unterschiedliche Lebensdauer haben. Bei Photolumineszenzlebensdauer-messungen an  $\text{N1Sn1}$ , in dem die breitesten Emissionsbanden registriert worden waren, zeigte sich aber, daß beide Emissionsbanden auf nur einen angeregten Zustand mit Lebensdauer von  $8,4 \pm 0,1 \mu\text{s}$  zurückzuführen sind. Die breite Emission könnte daher auf eine Aufspaltung des angeregten Zustandes durch einen Jahn-Teller-Effekt und eine damit verbundene Symmetrieänderung von einem verzerrten angeregten Zustand, der in eine günstigere Symmetrie relaxiert, zurückzuführen sein. Ähnliches wurde für das isoelektronische  $\text{Sb}^{3+}$  gefunden [16].

### 5.3.7 Fazit Zinndotierte Gläser

Eine Sn-Clusterbildung ließ sich mit den zu Verfügung stehenden Methoden nicht feststellen.

Zinn wird in die Gläser als  $\text{Sn}^{2+}$  und als  $\text{Sn}^{4+}$  eingebaut. Dies zeigten die Ergebnisse der  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauerspektroskopie.

Der  $\text{Sn}^{4+}$ - Anteil dominiert im Gegensatz zu Sb - dotierten Gläsern, in die nur  $\text{Sb}^{3+}$  eingebaut wird. Die untersuchten NBS-Gläser können  $\text{Sn}^{2+}$  folglich schlechter stabilisieren als das isoelektronische  $\text{Sb}^{3+}$ . Dies könnte auf die geringe Kationenfeldstärke des  $\text{Sn}^{2+}$  zurückzuführen sein [76].

Die Redoxverhältnisse in NBS1 und NBS3 unterscheiden sich, im NBS1 ist der  $\text{Sn}^{4+}$  - Anteil jeweils höher. Wegen der unterschiedlichen Schmelztemperaturen und -Zeiten läßt sich nicht ausschließen, daß neben der höheren optischen Basizität des NBS1 noch andere Parameter den höheren  $\text{Sn}^{4+}$  - Anteil bewirken.

Ob und wieviel  $\text{Sn}^{4+}$  in die mit 0,1 und 0,01 mol% Sn dotierten Gläser eingebaut wird, ließ sich anhand der verwendeten Methoden nicht untersuchen. Nachgewiesen wurde in diesen Gläsern nur  $\text{Sn}^{2+}$ .  $\text{Sn}^0$ , was beispielsweise durch eine Disproportionierung gebildet werden könnte, wurde nicht detektiert [72].

$\text{Sn}^{4+}$  koordiniert als sehr reguläres Tetraeder in den Gläsern. Dies ergab sich aus Mößbauer-spektroskopischen Ergebnissen. Die Koordination des  $\text{Sn}^{2+}$  konnte nicht geklärt werden. Das  $\text{Sn}^{2+}$  - Koordinationspolyeder erfährt eine starke Verzerrung durch das freie Elektronenpaar, wie es auch beim  $\text{Sb}^{3+}$  zu beobachten ist.

Eine Übersicht zu den wichtigsten Zinnergebnissen ist im Anhang zu finden.

## 5.4 Antimondotierte Gläser

Antimon kann in Gläser und Schmelzen als  $\text{Sb}^{5+}$  ( $4d^{10}$ ),  $\text{Sb}^{3+}$  ( $5s^2$ ) und  $\text{Sb}^0$  ( $5s^2 5p^3$ ) eingebaut werden [19, 77]. Zum Koordinationsverhalten von  $\text{Sb}^{5+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$  in Borosilicatgläsern ist vergleichsweise wenig publiziert worden. Diskutiert werden unter anderem folgende  $\text{Sb}^{3+}$  - Strukturen, in Gläsern, in denen Sb eine Hauptkomponente ist: verzerrte Pyramiden (Valentinit) [78] und sehr reguläre  $\text{SbO}_3$  - Tetraeder mit festen Sb-O Abständen über weite Konzentrationsbereiche, wobei das freie  $5s^2$  - Elektronenpaar eine Ecke besetzt [79, 80]. Des weiteren kommt Sb in Chalcogenidgläsern als trigonale Bipyramide und/oder quadratische Bipyramide vor [81].

Die Sb - dotierten NBS-Gläser waren klar und gut geläutert. In den NBS2 und NBS3 Proben waren sichtbare  $\text{Sb}^0$  - Einschlüsse enthalten, die mit REM untersucht wurden (Ergebnisse und Diskussion: siehe unten).

### 5.4.1 Ergebnisse und Diskussion EXAFS/ XANES - Spektroskopie

Bei den XANES-Messungen in N1Sb1 und N2Sb1 wurden jeweils eine  $L_1$ -Kantenenergie von 4698 eV gemessen [82]. NBS3 wurde nicht untersucht. Für die  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - Referenz, in der

das Sb in regulären Oktaedern vorliegt, beträgt diese  $L_I$ -Kantenenergie 4702,3 eV. Sb wird also in die NBS-Gläser im Oxidationszustand +3 eingebaut [22]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann der  $Sb^{5+}$  - Anteil höchstens 5% des insgesamt eingesetzten Sb betragen, folglich ist die  $Sb^{5+}$  - Konzentration  $<0,05$  mol% in NBS1 und NBS2 bei einer  $Sb_{\text{gesamt}}$  - Konzentration von 1 mol%. Diese Ergebnis deutet darauf hin, daß  $Sb^{3+}$  bevorzugt gegenüber  $Sb^{5+}$  in den NBS-Gläsern auftritt.

Die gemittelte Koordinationszahl ließ sich für die Fe- und Ti - dotierten Gläser anhand der Höhe eines Vorpeaks und des Vergleiches mit Referenzsubstanzen bestimmen. In den XANES-Spektren der Sb - dotierten Gläser traten keine Vorpeaks vor der  $L_I$ -Kante auf; diese sind für  $Sb^{3+}$  nicht zu erwarten. Die Lage der  $L_I$ -Kante, die auf dem  $2s \rightarrow 5p$  Elektronenübergang beruht, liefert nur Hinweise auf die gemittelte Sb - Valenz, nicht auf die Koordination.

Die EXAFS - Oszillationen sind aber im vorliegenden Fall zu schwach, um das Koordinationsverhalten des  $Sb^{3+}$  zu ermitteln. Um die EXAFS - Spektren besser auswerten zu können, sind höhere Sb - Konzentrationen erforderlich. Allerdings könnte sich bei einer Erhöhung der Konzentration auch die Art des Einbaus des  $Sb^{3+}$  stark ändern. *Ellison* und *Sen* schreiben, daß  $Sb^{3+}$  als Netzwerkbildner ab Konzentrationen von 20 mol% in alle oxidischen Gläser eingebaut wird [79]. Es wurden also zunächst keine Gläser mit höherem Sb - Anteil erschmolzen.

#### 5.4.2 Ergebnisse und Diskussion $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauerspektroskopie

$^{121}\text{Sb}$ -Mößbauermessungen wurden nur an mit 1 mol% Sb dotierten NBS1 und NBS2-Gläsern bei RT durchgeführt, nicht an Sb - haltigem NBS3. Die Isomerieverschiebungen  $IS = -12,21 \pm 0,05$  mm/s für  $Sb^{3+}$  im NBS1 und  $-11,60 \pm 0,05$  mm/s für  $Sb^{3+}$  im NBS2 unterscheiden sich nur geringfügig (siehe Abbildung 43). Die Quadrupolaufspaltungen betragen  $QS = 16,62$  mm/s in NBS1 und  $17,92$  mm/s in NBS2.

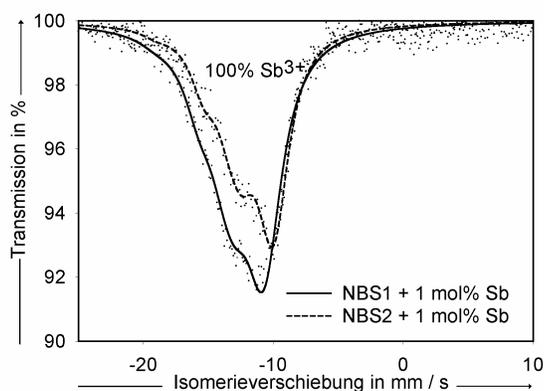


Abbildung 43:  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauerspektren von NBS1 und NBS2 mit 1 mol% Sb.

$\text{Sb}^{3+}$  - haltige Verbindungen haben Isomerieverschiebungen zwischen  $-17$  und  $-11$  mm/s, für  $\text{Sb}^{5+}$  liegen diese Werte zwischen  $-4$  und  $+4$  mm/s [83]. Die Mößbauerspektren belegen daher, daß Sb bei einer Konzentration von 1 mol% in die untersuchten NBS-Gläser nur in der Oxidationsstufen +3 eingebaut wird. Dies stimmt sehr gut mit den oben diskutierten XANES-Messungen überein. Weiterführende  $^{121}\text{Sb}$  – Mößbauer - Untersuchungen im Rahmen eines anderen Projektes zeigen, daß auch dann  $\text{Sb}^{3+}$  die Hauptoxidationsstufe in NBS-Gläsern ist, wenn als Rohstoff  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  eingesetzt wurde [84].

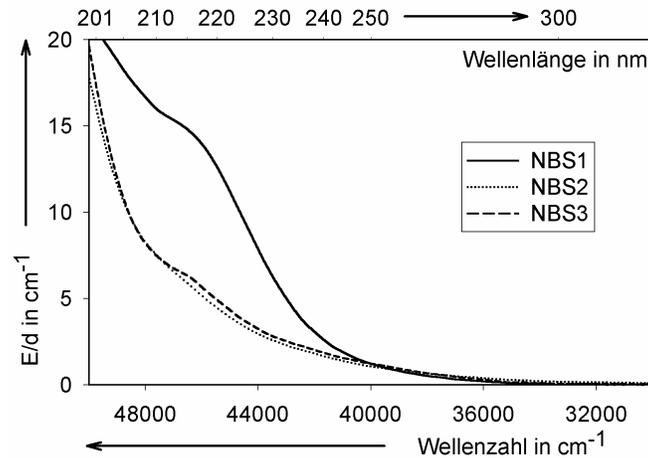
In welcher Koordination  $\text{Sb}^{3+}$  vorliegt, läßt sich anhand der Ergebnisse nicht feststellen. Aus den großen Quadrupolaufspaltungen von  $QS = 16,62$  und  $17,92$  mm/s ergibt sich, daß die  $\text{Sb}^{3+}$  - Koordinationspolyeder eine starke Verzerrung erfahren. Diese Verzerrung kommt durch den Raumbedarf eines freien Elektronenpaares zustande.

Das freie  $5s^2$  - Elektronenpaar kann eine starke Verzerrung des Koordinationspolyeders bewirken. Diese Verzerrung hat ein Versetzen der  $5s$  - Elektronen in Richtung eines potentiell fehlenden Liganden zur Folge. Der daraus resultierende Verlust der Kugelsymmetrie verringert die  $s$ -Elektronendichte am Kern. Eine Erniedrigung der  $s$ -Elektronendichte im Valenzband wurde in den Isomerieverschiebungen festgestellt [81]. Um die  $s$ -Elektronendichte am Kern anhand der Isomerieverschiebung exakt zu bestimmen, ist eine Kalibrierung notwendig. Mit den vorhandenen Daten ist jedoch eine „halbquantitative“, lineare Korrelation möglich. Die Isomerieverschiebung von  $-12,2$  mm/s im NBS1 ist etwas größer als  $-11,6$  mm/s im NBS2, daher sollte die  $s$ -Elektronendichte am  $\text{Sb}^{3+}$  - Kern im NBS1 etwas höher als im NBS2 sein. Dies stimmt mit der etwas höheren optischen Basizität im NBS1 überein.

Der  $\text{Sb}^{3+}$  - Peak läßt sich mit acht nichtaufgelösten Lorentzkurven, die den Quadrupolübergängen von  $7/2 \rightarrow 5/2$  entsprechen, anpassen [83]. Wegen der typischerweise in den Mößbauerspektren von Gläsern auftretenden Linienverbreiterung ist in den Spektren aus Abbildung 43 allerdings nur jeweils 1 Maximum mit 3-4 Schultern zu erkennen.

### 5.4.3 Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie

In den optischen Absorptionsspektren der  $\text{Sb}^{3+}$  - dotierten Gläser tritt eine Kantenverschiebung im UV-Bereich auf. Diese ist im NBS1 am größten. Die stärkere Verschiebung könnte auch durch die intrinsische Absorption des NBS1 hervorgerufen werden. Bei Sb-Konzentrationen von 0,1 mol% war die UV - Kante (Absorption = 1, Schicht = 10 mm) zu 280, 263 bzw. 271 nm ( $\text{N1Sb}_{0,1}$ ;  $\text{N2Sb}_{0,1}$  bzw.  $\text{N3Sb}_{0,1}$ ) verschoben. Erst bei einer Sb - Konzentration von 0,01 mol% (Abbildung 44) ist die Absorption schwach genug, um die zugrunde liegenden Übergänge zu trennen.


**Abbildung 44:** UV-Absorption von NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,01 mol% Sb.

Die möglichen  $s \rightarrow p$ -Elektronenübergänge sind mit ihren Intensitäten ( $E/d$ ) und Halbwertsbreiten in Tabelle 18 aufgelistet.

**Tabelle 18:**  $s \rightarrow p$  Übergänge des  $Sb^{3+}$  bei einer Konzentration von 0,01 mol%.

Übergang	NBS1			NBS2			NBS3		
	Bandenlage [nm] u. [ $cm^{-1}$ ]	FWHM* [ $cm^{-1}$ ]	$E/d$ [ $cm^{-1}$ ]	Bandenlage [nm] [ $cm^{-1}$ ]	FWHM [ $cm^{-1}$ ]	$E/d$ [ $1/cm$ ]	Bandenlage [nm] [ $cm^{-1}$ ]	FWHM [ $cm^{-1}$ ]	$E/d$ [ $cm^{-1}$ ]
$^1S_0 \rightarrow ^1P_1$	200?; 50000±900	?	?	190; 52600±600	5200	45	192; 52100±700	4900	45
$^1S_0 \rightarrow ^3P_2$	216; 46300±400	5100	16	211; 47400±300	6700	8	211; 47400±800	4500	7
$^1S_0 \rightarrow ^3P_1$	240; 41700±1000	6400	2	250; 40000±600	7300	1,5	240; 41700±1000	6300	2

FWHM: full width at half maximum; Halbwertsbreite

? Parameter der Bande sind durch Überlagerung mit intrinsischer Absorption nicht festzustellen.

In den optischen Spektren der  $Sb^{3+}$ -dotierten Gläser wurden drei  $s \rightarrow p$ -Elektronenübergänge beobachtet. Diese sind dem  $Sb^{3+}$  zuzuordnen [31]. Generell ist die Halbwertsbreite der  $s \rightarrow p$ -Übergänge im NBS2 am größten.

Der erlaubte und daher sehr intensive Elektronenübergang  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  überlagert die UV-Kante im NBS1, deswegen sind hier keine Aussagen über Intensität und Halbwertsbreite möglich. In DURAN® und BK7, für die die untersuchten Gläser Modelle sind, war dieser Übergang nicht gemessen worden [3].

Die Intensität der zweiten Bande  $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$  ist im NBS1 doppelt so hoch wie die im NBS2 und im NBS3. Der Übergang  $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$  ist Spin-verboden, tritt aber in den Spektren aufgrund von vibronischen Kopplungen auf [31]. Der Übergang bleibt vergleichsweise schwach in NBS3 und NBS. Dies bedeutet, daß nur im NBS1 vibronische Kopplungen bei Elektronenübergängen eine größere Rolle spielen.

Bei dem  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  Übergang wird das Spin-Verbot durch Spin-Bahn-Kopplungen abgeschwächt, eine Spin-Bahn-Kopplung ist stärker für schwere Kerne. Jene  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ -Bande

erscheint im NBS2 bei kürzeren Wellenlängen und ist schwächer als in NBS1 und NBS3 ausgeprägt. Im BK7, für das NBS1 ein Modell sein könnte, liegt dieser Übergang des  $\text{Sb}^{3+}$  bei 233 nm und hat einen Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{233 \text{ nm}} = 0,011 \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$  [4]. Weil die Kurvenanpassung auch bei dieser Bande nicht eindeutig und daher wahrscheinlich fehlerbehaftet ist, soll von einer weiteren Interpretation abgesehen werden. Der  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0$  Elektronenübergang bleibt vollständig verboten und ist daher in den Spektren nicht meßbar.

Die optische Absorptionsspektroskopie liefert keinen Hinweis auf eine inhomogene  $\text{Sb}^{3+}$ -Verteilung. Sb könnte auch als  $\text{Sb}^{5+}$  in die Gläser eingebaut werden [19].  $\text{Sb}^{5+}$  hat zwei mögliche  $d \rightarrow s$  - Elektronenübergänge, die im Kapitel VUV-Spektroskopie diskutiert werden [3]. Befinden sich  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Sb}^{5+}$  in räumlicher Nähe und in ähnlichen Positionen in der Glasmatrix, so kann es zur Ladungsübertragung kommen. Der  $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ -IVCT-Übergang wurde von *Dusastra et al.* in kristallinen Substanzen im sichtbaren bis NIR-Spektralbereich beobachtet und ging einher mit einer Blaufärbung [85]. In Gläsern sollte dieser  $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ -IVCT-Übergang bei ähnlichen Wellenlängen auftreten [86]. In den untersuchten Gläsern war keine Absorption im sichtbaren bzw. NIR-Spektralbereich zu beobachten, daher ist die Anwesenheit von  $\text{Sb}^{5+} / \text{Sb}^{3+}$  - Clustern in den NBS-Gläsern nicht zu erwarten.

Ein Vergleich der  $\text{Sb}^{3+}$ -Absorption in den mit 1, 0,1, und 0,01 mol% Sb dotierten Gläsern gestattet aufgrund der zu starken Absorption keine Berechnung von Redoxverhältnissen.

#### 5.4.4 Ergebnisse und Diskussion VUV - Spektroskopie

Im VUV-Spektralbereich zeigt sich eine deutlich höhere Absorption im Sb - dotierten Glas als im undotierten NBS3-Glas (Grundglas). Nach Abzug des Grundglasspektrums stimmten die gemessenen Absorptionsspektren in UV- und VUV-Bereich gut überein und konnten aneinander gefügt werden. Das Spektrum wurde einer Bandenseparation unterzogen, diese ist in Abbildung 45 zu sehen. Bei Wellenlängen, die kleiner als 190 nm sind, tritt eine starke Absorption auf.

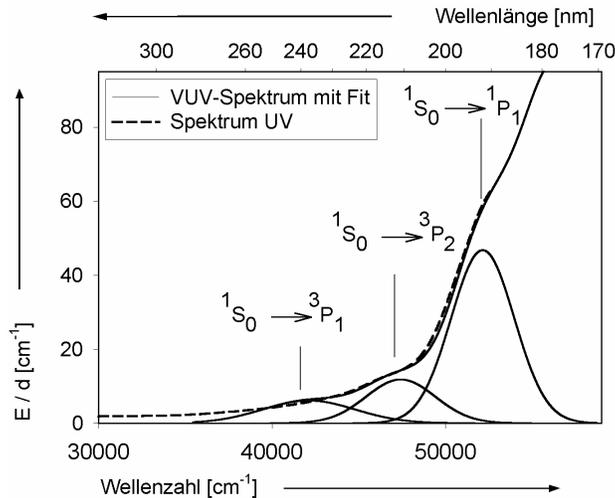


Abbildung 45: Absorption in NBS3 + 0,01 mol% Sb mit Fit (Schicht: 0,2 mm, normiert).

$\text{Sb}^{5+}$  könnte durch eine Disproportionierung des  $\text{Sb}^{3+}$  entstehen. Es findet eine Absorption in dem Spektralbereich statt, in welchem die zwei  $d \rightarrow s$  Übergänge  $^1S \rightarrow ^1D$  und  $^1S \rightarrow ^3D$  des  $\text{Sb}^{5+}$  zu erwarten wären [4, 31]. Diese sind Laporte-verbotene Übergänge und sollten daher eine niedrigere Intensität als der Spin-erlaubte  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  Elektronenübergang des  $\text{Sb}^{3+}$  aufweisen [31]. Die gemessene Absorption ist aber deutlich stärker die des  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -Überganges, trotz des hohen  $\text{Sb}^{3+}$ -Anteils.

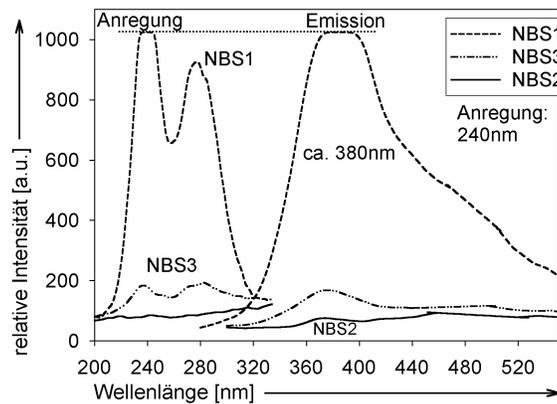
Im VUV-Bereich der Spektren machen sich auch störende Größen, wie die Streuung an Blasen, besonders bemerkbar. Daher kann die erhöhte Absorption nicht zweifelsfrei dem  $\text{Sb}^{5+}$  zugeordnet werden.

#### 5.4.5 Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie

Sb fluoresziert in den drei Glästypen. Auffallend ist der große Unterschied der Photolumineszenzintensitäten. Im NBS1 ist die Intensität am höchsten, im NBS3 am zweithöchsten und im NBS2 ist eine Sb-Photolumineszenz unter identischen Bedingungen kaum noch meßbar (Abbildung 46).

Es sind zwei Anregungsmaxima bei ca. 240 und 280 nm erkennbar. Das kurzwellige Anregungsmaximum ist bei niedrigen Konzentrationen von höherer Intensität als das langwellige Anregungsmaximum. Werden die NBS1- und NBS3-Proben bei einer Wellenlänge von ca. 240 nm angeregt, tritt Photolumineszenzemission bei ca. 375 nm auf. Diese ist von gleicher Intensität wie die Anregungsbande.

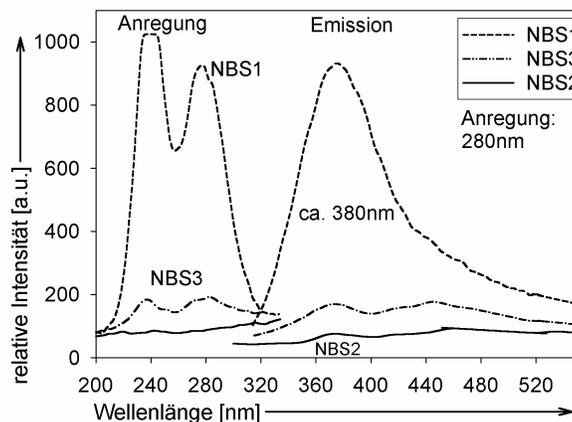
Gerätebedingt beträgt die maximal meßbare relative Photolumineszenzintensität 1024 Einheiten. Diese ist in Abbildung 46 als gepunktete Linie dargestellt. Weil ein Vergleich der drei Glästypen angestrebt wurde, mußte die Spaltbreite so gewählt werden, daß die schwächste Photolumineszenz gerade noch angeregt werden kann. Unter diesen Meßbedingungen überschreitet die Photolumineszenzintensität im NBS1 die maximal meßbaren 1024 Einheiten (siehe Abbildung 46).



**Abbildung 46:**  $\text{Sb}^{3+}$  - Photolumineszenz in NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,01 mol%  $\text{Sb}^*$ .

\* Die gepunktete Linie markiert die vom Gerät maximal meßbare Photolumineszenzintensität. (Transmission 0,5 mm, Spaltbreite 10/30.)

Das gemessene Anregungsmaximum könnte durch Oberschwingungen zustande kommen. Ein Anregen bei 280 nm (Abbildung 47) reproduziert für NBS1 das vorher erhaltene Emissionsspektrum mit niedrigerer Intensität. Im NBS3 ist die Emissionsintensität bei 440 nm von gleicher Intensität wie die Emission bei 375 nm.



**Abbildung 47:**  $\text{Sb}^{3+}$  - Photolumineszenz in NBS1, NBS2 und NBS3 mit 0,01 mol%  $\text{Sb}$   
(Transmission: 0,5 mm Spalt 10/30).

Bei einer  $\text{Sb}$ -Konzentration von 1 mol% wird das Emissionsmaximum im NBS2 bei 370 nm gemessen. Auch hier ist die Emission über einen breiten Spektralbereich verteilt.

Ein linearer Anstieg der Photolumineszenzintensität ist mit der steigenden  $\text{Sb}$ -Konzentration nicht zu verzeichnen. Konzentrationsbedingte Löscheffekte sind am stärksten im NBS2. Dies kann ein Indiz für eine inhomogene  $\text{Sb}$  - Verteilung mit  $\text{Sb}$  - Clusterbildung sein. In den mit 0,01 mol%  $\text{Sb}$  dotierten NBS-Gläsern werden Stokesshifts von 15000 (NBS1)

und  $15300\text{ cm}^{-1}$  (NBS3) gemessen. Im NBS2 ist die Photolumineszenz zu schwach, als daß sich hier Aussagen treffen ließen.

#### 5.4.6 Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse

Bei Sb-Konzentrationen von 1 mol% waren Löscheffekte im NBS2 mit der geringeren Sb-Löslichkeit besonders stark ausgeprägt. Ähnliche Abstufungen bezüglich des Konzentrationslöschens wurden auch an  $\text{Sb}^{3+}$ -dotiertem BK7 und Duran® beobachtet, denen die vorliegenden Modellgläser NBS1, NBS2 und NBS3 nachgeahmt sind [3].

XANES- und  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauerspektroskopie ergaben, daß in den Gläsern N1Sb1 und N2Sb1 nur  $\text{Sb}^{3+}$  enthalten ist. Die  $s \rightarrow p$  Elektronenübergänge des  $\text{Sb}^{3+}$  wurden in der optischen Absorptionsspektroskopie gemessen, Sb-Photolumineszenz wird bei den entsprechenden Wellenlängen angeregt. Folglich sind die gemessenen Photolumineszenzen optisch aktivem  $\text{Sb}^{3+}$  zuzuordnen [4, 3, 86, 87].

$\text{Sb}^{3+}$ -Photolumineszenz konnte in allen Gläsern gemessen werden. Die Intensität ist im NBS1 um ein Vielfaches höher als im NBS2. Dies hat möglicherweise mehrere Ursachen. Zunächst ist die Absorption der fluoreszierenden  $\text{Sb}^{3+}$ -Ionen bei der Anregungswellenlänge von 240 nm in NBS1 und NBS3 mit  $E/d = 2\text{ cm}^{-1}$  stärker. Je mehr Energie aufgenommen wird, desto mehr kann in Form von Photolumineszenz ausgestrahlt werden. Außerdem können selbst bei niedrigen Konzentrationen schon Löscheffekte auftreten. Löscheffekte können durch Wechselwirkungen zwischen  $\text{Sb}^{3+}$ -Ionen und der Glasmatrix oder zwischen  $\text{Sb}^{3+}$ -Ionen stattfinden. Löscheffekte sind daher besonders stark, wenn die Ionen nicht homogen verteilt sind, was im NBS2 mit den fehlenden Trennstellensauerstoffen der Fall ist. Im NBS3, mit weniger stark ausgeprägten Boroxolringbereichen, waren die Löscheffekte nicht so stark ausgeprägt wie im NBS2. So spielen konkurrierende Energieübertragungsprozesse zwischen den fluoreszierenden Spezies hier vermutlich eine untergeordnete Rolle.

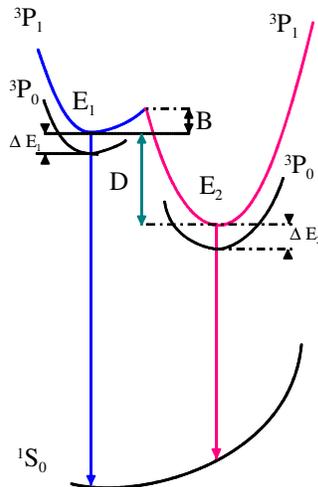
Dies zeigt, daß die  $\text{Sb}^{3+}$ -Verteilung die Photolumineszenzintensität spürbar beeinflusst.

Die Photolumineszenzemissionsbanden waren allgemein sehr breit und wiesen teilweise eine stark ausgeprägte langwellige „Schulter“ auf. Es stellt sich die Frage, ob dieser Schulter ein zweiter Elektronenübergang zugrunde liegt. Ist dieser zweite Elektronenübergang unabhängig von dem die stärkste Emission hervorrufenden Übergang, so müßten zwei dazugehörige, voneinander unabhängige Anregungsmaxima zu beobachten sein. Dies war nicht der Fall.

Eine Jahn-Teller-Verzerrung kann eine Aufspaltung des angeregten Zustandes bewirken. Dadurch entstehen angeregte Zustände von unterschiedlicher Energie. Die Ionen können nur durch Überwindung einer Energiebarriere in einen bevorzugten, relaxierten angeregten Zustand übergehen. Dafür kann in einigen Fällen schon die durch Raumtemperatur zugeführte Energie ausreichend sein [16]. Wenn ein Jahn-Teller-Effekt auf eine  $^3\text{P}_1$ -Energieoberfläche

wirkt, können zwei Emissionsbanden auftreten [88]. Dies könnte die Breite des Übergangs bzw. das Auftreten einer Schulter erklären.

Abbildung 48 aus [16] soll die möglichen Übergänge demonstrieren.



**Abbildung 48:** Elektronenübergänge bei Photolumineszenzemission. Ein angeregter  $^3P_1$ -Zustand kann mit zwei diskreten Emissionsmaxima fluoreszieren (aus [16]).

Um endgültig zu klären, ob der Jahn-Teller-Effekt die Ursache für die breite Photolumineszenzemission ist, könnten Photolumineszenzlebensdauermessungen des angeregten Zustandes Hinweise liefern, diese waren aus Kapazitätsgründen nicht möglich.

Es wurden Stokesshifts von  $15.000$  und  $15.300 \text{ cm}^{-1}$  in NBS1 und NBS3 gemessen. Stokesshifts werden größer, wenn sich der Koordinationsradius des  $\text{Sb}^{3+}$  vergrößert [89]. Trivalente  $s^2$ -Ionen nehmen im Grundzustand eine Position, die von der Kugelsymmetrie abweicht, ein. Das heißt, die Verzerrung spielt hier eine entscheidende Rolle. Beim Übergang in den angeregten Zustand nehmen die Ionen dann eine zentralere Position ein [89]. Dieser Symmetriewechsel führt zu großen Stokesshifts [90]. Es ist daher anzunehmen, daß der  $\text{Sb}^{3+}$ -Radius im NBS3 etwas größer ist.

Eine mögliche  $\text{Sb}^{5+}$ -Photolumineszenz konnte nicht angeregt werden [4, 91].

#### 5.4.7 Ergebnisse und Diskussion REM

Abbildung 49 zeigt eine Aufnahme aus dem Volumen des Glases N2Sb1. Hier waren kleine Blasen mit Einschlüssen zu erkennen. Eine REM-Aufnahme in einen der Sphäroide läßt kleine Kristalle und andere Einschlüsse vermuten.

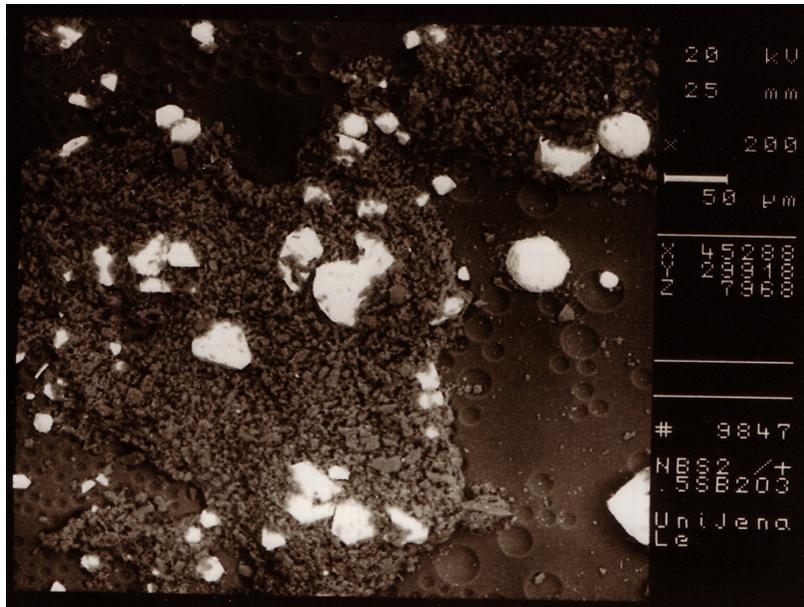


Abbildung 49: NBS2 mit 1 mol% Sb (REM)

Wird der Ausschnitt vergrößert, so lassen sich kleine kugelförmige  $\text{Sb}^0$ -Einschlüsse erkennen (Abbildung 50). Die Analyse der Zusammensetzung ergab, daß in der Kugel die Sb-Konzentration  $> 90\%$  ist.  $\text{Sb}^0$  kann beispielsweise bei einer Disproportionierung von  $\text{Sb}^{3+}$  gebildet werden.



Abbildung 50:  $\text{Sb}^0$ -Kugel aus Abbildung 49 (vergrößert).

Im NBS1 waren derartige Einschlüsse nicht zu finden. Im NBS3 waren solche Einschlüsse zu erkennen. Diese waren jedoch kleiner und weniger zahlreich als im NBS2.

Bei Sb-Konzentrationsbestimmungen durch ICP-OES war nachgewiesen worden, daß stets ca. 10% des eingesetzten Sb verdampfen.

Die mit Sb angereicherten Gebiete in den Blasen im NBS2 stellen vermutlich eine Vorstufe des Sb - Verdampfens dar. Das verdampfende Sb könnte mit Trägergasen, wie der verdampfenden Borsäure oder Wasserdampf aus dem Glas entfernt werden.

Die Sb - Löslichkeit ist im NBS3 höher, bzw. das Sb ist homogener verteilt als im NBS2.

#### 5.4.8 Fazit Antimondotierte Gläser

Die Gläser NBS2 und NBS3 haben eine geringere  $\text{Sb}^{3+}$ -Löslichkeit aufgrund der fehlenden Trennstellensauerstoffe. Dies zeigte sich an den  $\text{Sb}^0$ -Einschlüssen, die an den Blasenrändern im Sb - dotierten NBS2 gefunden wurden.  $\text{Sb}^0$ -Einschlüsse sind auch im NBS3 zu finden, sind darin aber kleiner und weniger zahlreich als im NBS2. Auch die deutlich niedrigere  $\text{Sb}^{3+}$ -Photolumineszenzintensität im NBS2 könnte durch eine Sb-Clusterbildung bzw. inhomogenen Sb - Verteilung hervorgerufen werden.

Antimon könnte als  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Sb}^0$  in Gläser eingebaut werden. Als Rohstoff wurde stets  $\text{Sb}^{3+}$  eingesetzt. Sb wird in die Gläser NBS1, NBS2 und NBS3 unter den aufgeführten experimentellen Bedingungen nur als  $\text{Sb}^{3+}$  eingebaut. Mit keiner der angewendeten Analysemethoden konnte  $\text{Sb}^{5+}$  eindeutig nachgewiesen werden. Das Netzwerk der NBS-Gläser hat keine Plätze, um  $\text{Sb}^{5+}$  mit seiner hohen Kationenfeldstärke zu stabilisieren [76].

Die Anzahl der mit  $\text{Sb}^{3+}$  verknüpften Sauerstoffliganden konnte nicht ermittelt werden. Es waren lediglich vergleichende Betrachtungen möglich. Im Koordinationsverhalten des  $\text{Sb}^{3+}$  zeigten sich nur geringfügige Unterschiede. Es dominiert die Verzerrung des Koordinationspolyeders durch das freien  $5s^2$ -Elektronenpaar, wie es auch im Fall des  $\text{Sn}^{2+}$  zu beobachten war. Es ist wahrscheinlich, daß das  $\text{Sb}^{3+}$  bei ausreichend niedrigen Konzentrationen eine bevorzugte Nahordnung einstellt. Im NBS1 wurde eine höhere Löslichkeit, geringere Ionenradien und eine niedrigere Verzerrung des  $\text{Sb}^{3+}$  ermittelt. Sicherlich läßt sich die angestrebte Nahordnung des  $\text{Sb}^{3+}$  im NBS1 leichter erreichen.

Eine Übersicht der Antimonanalysergebnisse ist im Anhang zu finden.

#### 5.5 Bleidotierte Gläser

Blei kann in Gläser als  $\text{Pb}^{2+}$  ( $6s^2$ ) und  $\text{Pb}^{4+}$  ( $5d^{10}$ ) eingebaut werden. Mit  $\text{Pb}^{2+}$  wurden die Gläser NBS1 und NBS3, nicht aber NBS2 dotiert. Die NBS3 Proben wurden aufgrund ihrer Inhomogenität nach dem Abkühlen für weitere 2 h bei 1700 °C geschmolzen. Alle Gläser sind farblos.

Die Pb - dotierten Gläser wurden aus Kapazitätsgründen nur mittels Optischer Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie untersucht.

### 5.5.1 Ergebnisse und Diskussion Optische Absorptionsspektroskopie

Alle mit  $\text{Pb}^{2+}$  dotierten Gläser absorbieren im UV-Spektralbereich. In den niedrig dotierten Gläsern, N1Pb0,001 und N3Pb0,001, ist eine  $\text{Pb}^{2+}$ -Absorption bei 228 und 226 nm zu finden. Abbildung 51 zeigt einen Vergleich der NBS1- und NBS3-Absorptionsspektren für Gläser mit 1000 ppm Pb (ca. 0,03 bis 0,04 mol%). Bei einem 100 %igen  $\text{Pb}^{2+}$ -Anteil am  $\text{Pb}_{\text{gesamt}}$  hätte die Absorption bei 229 bzw. 230 nm Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{\text{NBS1}} \approx 0,066$  bzw.  $\epsilon_{\text{NBS3}} \approx 0,061 \text{ cm}^{-1}\text{ppm}^{-1}$ . Diese Extinktionskoeffizienten sind ca. dreimal so intensiv wie in Duran® [32].

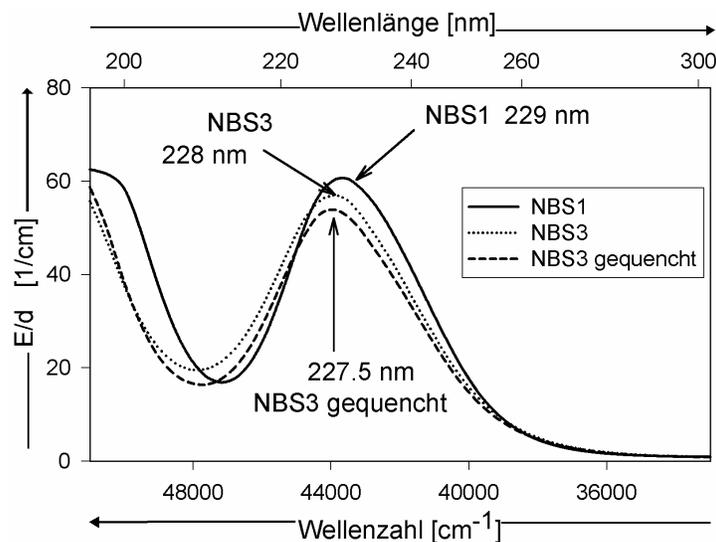
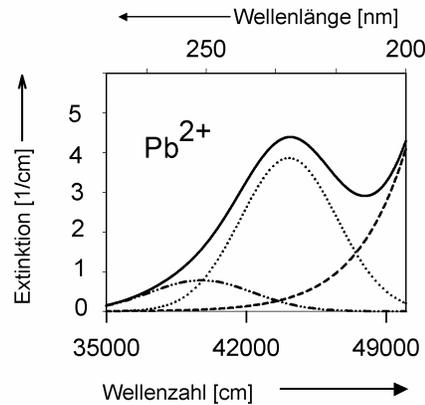


Abbildung 51: UV-Absorption von NBS1 und NBS3 mit 1000 ppm Pb.

Auffallend ist die Absorption zwischen 250 und 280 nm mit variabler Intensität und Halbwertsbreite in allen Pb-dotierten NBS-Gläsern, die in vorhergehenden Untersuchungen nicht gemessen worden war. Diese Absorption könnte auf  $\text{Fe}^{3+}$ -OMCT-Übergänge zurückzuführen sein. Die Intensität dieses Elektronenüberganges nimmt jedoch proportional zur  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration zu, was z.B. durch eine Fe-Verunreinigung im PbO-Rohstoff hervorgerufen werden könnte. Andererseits ist die gleiche Absorption zwischen 250 und 280 nm mit gleichem Intensitätsverhältnis auch im Spektrum der mit einem  $\text{PbCO}_3$ -Rohstoff erschmolzenen Probe zu finden. Dies belegt, daß es sich bei der Absorption zwischen 250 und 280 nm tatsächlich um einen  $\text{Pb}^{2+}$ -Übergang handelt.

Abbildung 52 zeigt eine mögliche Kurvenanpassung des Absorptionsspektrums der Probe N3Pb0,001.


**Abbildung 52:** Pb<sup>2+</sup>-Fit in NBS3 mit 0,001 mol% Pb.

Die so ermittelten Elektronenübergänge sind mit Ihren Intensitäten (E/d) und Halbwertsbreiten in Tabelle 19 zusammengefaßt.

**Tabelle 19:** Pb<sup>2+</sup> - Elektronenübergänge in NBS1 und NBS3, dotiert mit 0,001 mol% Pb.

NBS1			NBS3			Elektronen- übergang
Bandenlage [nm] u. [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]	Bandenlage [nm] u. [cm <sup>-1</sup> ]	E/d [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM* [cm <sup>-1</sup> ]	
<200;<50000	**	2900?*	ca. 190; 52600±300**	9*	3500	<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>1</sup> P <sub>1</sub>
ca. 202, 49700	4,5 **	4200?*	198-200; 50600	4,3	5600	<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>3</sup> P <sub>2</sub>
227; 43900±150	3,7	5000	223-225; 44300±200	4,2	5400	<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>3</sup> P <sub>1</sub>
255-260; 39200±600	1	4700	250-255; 39500±400	1	4700	<sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>3</sup> P <sub>0</sub> ?

\* FWHM: full width at half maximum; Halbwertsbreite

\*\* Überlagert von der intrinsischen Absorption der Gläser

Aus der Energie der Absorption des Pb<sup>2+</sup> <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub>-Elektronenüberganges,  $\nu_{\text{Pb}^{2+}}$ , läßt sich die experimentelle optische Basizität nach *Duffy* berechnen [92]. Dies geschieht mit der Wellenzahl des freien Pb<sup>2+</sup>-Iones, 60.700 cm<sup>-1</sup> und der Frequenz des Ions in CaO 31.000 cm<sup>-1</sup>, und ist über die folgende Gleichung (9) möglich.

$$\Lambda_{\text{Pb}^{2+}} = (60.700 - \nu_{\text{Pb}^{2+}}) / 31.000 \quad (9)$$

Die Wellenzahlen  $\nu_{\text{Pb}^{2+}}$  des <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub>-Elektronenüberganges in NBS1 und NBS3 betragen 43.900 und 44.300 cm<sup>-1</sup>. Auf diese Weise ergeben sich als Werte für die experimentelle optische Basizität des NBS1 0,54 und 0,53 für NBS3.

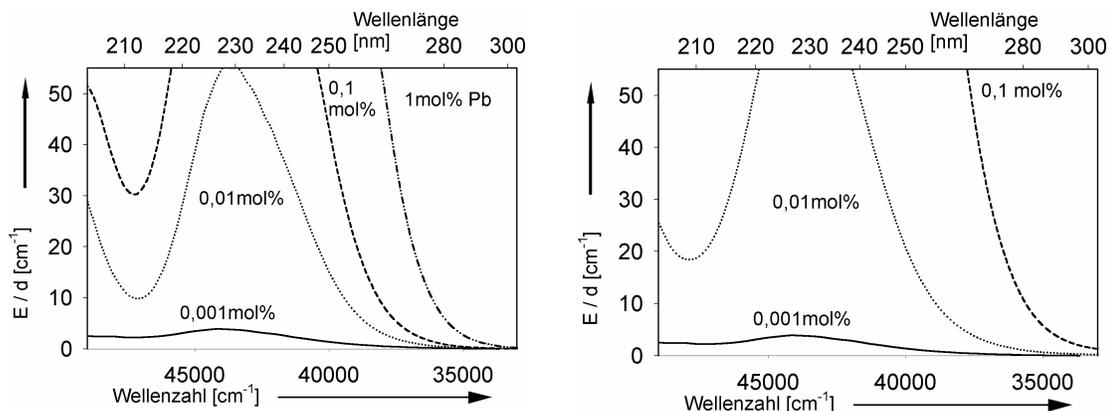
Die theoretischen optischen Basizitäten, errechnet über die Zusammensetzung der Gläser gemäß Gleichung (1), betragen 0,55 für NBS1 und für NBS3 0,50 (siehe Einleitung Gläser).

Die Werte für die experimentell ermittelten optischen Glasbasizitäten sind ähnlicher, als es die theoretischen optischen Basizitäten, aufgrund unterschiedlicher Na<sub>2</sub>O / B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

Verhältnisse, vermuten lassen. Die bei Konzentrationen  $\leq 0,01$  mol% Pb gemessenen Basizitäten sind daher nicht repräsentativ für sämtliche Stellen des Netzwerkes und eine globale optische Basizität der Glasmatrix. Folglich besetzt  $\text{Pb}^{2+}$  bevorzugt eine bestimmte Stelle des NBS-Netzwerkes, die nicht repräsentativ für die gesamte Glasmatrix ist.

Der umgebungssensitive Elektronenübergang  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  ist im spannungsfrei gekühlten NBS3 gegenüber dem gequenchten NBS3 zu niedrigerer Energie verschoben. Das heißt, während des Abkühlprozesses kann noch eine Änderung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Nahordnung stattfinden.

Bei Vergleichen der  $\text{Pb}^{2+}$ -Absorption in mehreren Punkten bei einer Konzentration von 0,01 mol% mit 0,001 mol% Pb zeigte sich, daß die Absorption erwartungsgemäß um den Faktor 10 intensiver wird. Daher ist anzunehmen, daß der Einbau des  $\text{Pb}^{2+}$  bei 0,001 und 0,01 mol% Pb ähnlich erfolgt. Abbildung 53 zeigt sowohl die zugehörigen Spektren, als auch die Absorption in Gläsern mit 0,1 und 1 mol% Pb. Bei Konzentrationen von 0,1 mol% Pb war die Intensität der  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ -Absorption so hoch, daß sie nicht mehr mittels Bandenseparation analysiert werden konnte.



**Abbildung 53:** Absorption\* in NBS1 mit 0,001 bis 1 mol% Pb (links) sowie in NBS3 mit 0,001 bis 10, mol% Pb. (rechts)

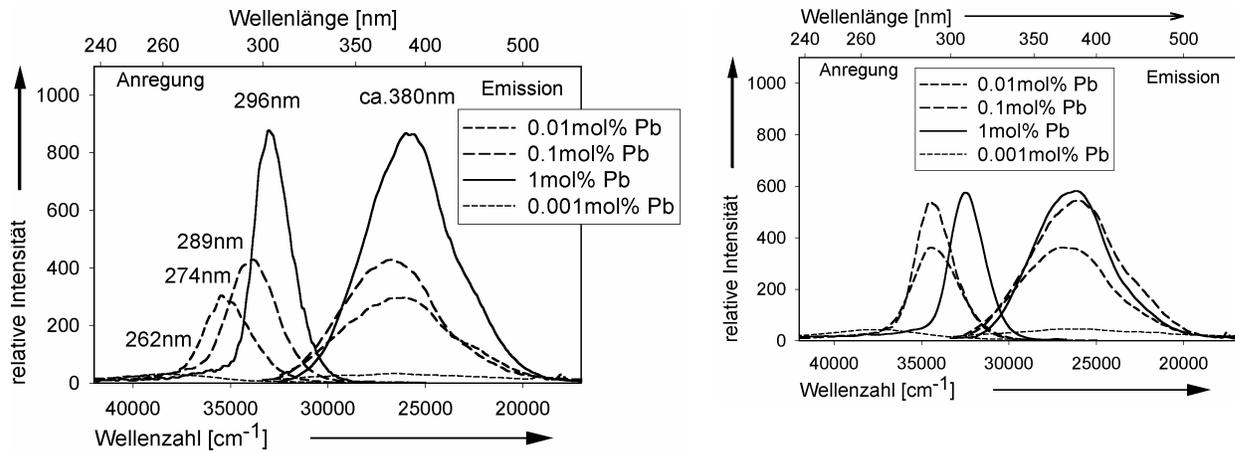
\*nach Subtraktion der Absorptionsspektren der undotierten Gläser

Folglich ist anzunehmen, daß die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen bestimmte Plätze der NBS-Gläser bevorzugt besetzen, die durch Migration von mobilen Ionen entstehen können [93]. Möglich wäre, daß ab einer bestimmten Konzentration der Einbau auch an anderen Stellen des Netzwerkes erfolgt. Dies ließ sich anhand der optischen Absorptionsspektroskopie nicht verifizieren.

### 5.5.2 Ergebnisse Photolumineszenzspektroskopie

Alle Pb-dotierten Gläser zeigen Photolumineszenz. Die Intensität ist bei gleicher Pb-Konzentration im NBS1 stets höher als im NBS3. Abbildung 54 zeigt

Photolumineszenzspektren der Pb - dotierten Gläser. Abgebildet sind die in Reflexion gemessenen Spektren, weil diese eine deutlich höhere Qualität als die in Transmission gemessenen haben. Die Emissionsspektren haben Halbwertsbreiten von ca.  $7000\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 54:** Pb - Photolumineszenz in NBS1 (links), und NBS3 (rechts)\*.

\*gemessen in Reflexion an 10 mm Schicht, Spalt: 3/3

Die Wellenlängen der Emissionsmaxima sind ca. 380 nm im NBS1 und ca. 375 nm im NBS3. Dieser Unterschied ist als nicht signifikant zu bewerten.

Eine Verschiebung der Energie der Anregungsmaxima, wie sie in Abbildung 54 zu sehen ist, begründet sich durch eine erhöhte UV-Transmission der Proben mit sinkender  $\text{Pb}^{2+}$ -Konzentration, da die Photolumineszenz nicht im Absorptionsmaximum angeregt wird.

Ein Vergleich der Photolumineszenzintensitäten der Konzentrationen von 0,001 und 0,01 mol% Pb zeigt, daß ein Konzentrationslöschen erst ab einer Pb - Konzentration von 0,1 mol% in beiden Gläsern auftritt. Dieser Vergleich ist in Abbildung 55 aufgezeigt.

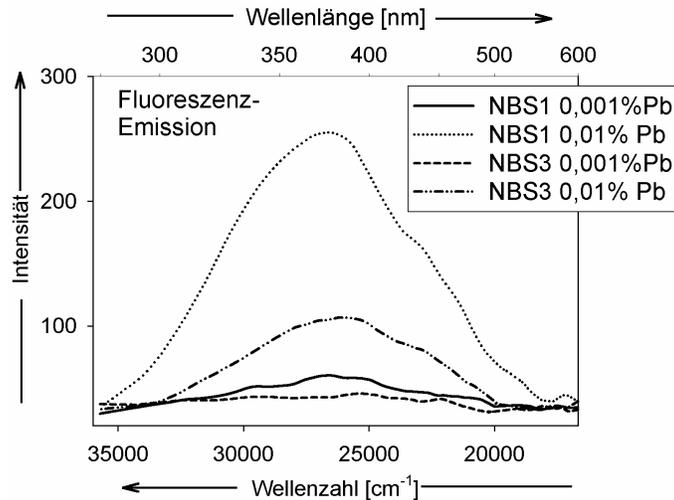


Abbildung 55: Pb - Photolumineszenzspektren von NBS1 und NBS3

### 5.5.3 Diskussion der Photolumineszenzspektroskopie-Ergebnisse

In den  $\text{Pb}^{2+}$  - dotierten Gläsern tritt stets nur ein Emissions- und ein Anregungsmaximum auf. Ein Vergleich der Emissionswellenlänge mit den in anderen Gläsern gemessenen Pb-Photolumineszenzen beweist, daß es sich hierbei um  $\text{Pb}^{2+}$  - Photolumineszenz handelt. Eine  $\text{Pb}^{4+}$  - Photolumineszenz konnte nicht gemessen werden.

Bei einer Pb - Konzentration von 0,01 mol% ist die Photolumineszenzintensität in NBS1 und NBS3 ungefähr gleich. Ein Konzentrationslöschen ist erst bei den darüberliegenden Konzentrationen, 0,1 und 1 mol% Pb zu verzeichnen. Das Konzentrationslöschen ist im NBS3 stärker als im NBS1. Derartige Löscheffekte können u.a. durch Clusterung hervorgerufen werden.

Die Energie der Emissionsmaxima unterscheidet sich nicht signifikant im Rahmen der Meßgenauigkeit. Dies deutet auf eine ähnlichen Einbau der fluoreszierenden  $\text{Pb}^{2+}$  - Spezies in beiden Glastypen hin.

Vergleicht man die Breiten der  $\text{Sb}^{3+}$ -,  $\text{Sn}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$  - Photolumineszenzemission, so fällt auf, daß diese in den  $\text{Pb}^{2+}$  - dotierten Gläsern kleiner sind als in den  $\text{Sb}^{3+}$ - oder Sn - dotierten Proben mit Jahn-Teller-Aufspaltung des angeregten Zustandes. Im Fall der  $\text{Pb}^{2+}$  - Photolumineszenz ist die Jahn - Teller - Aufspaltung des angeregten Zustandes aufgrund einer stärkeren Spin-Bahn-Kopplung schwächer ausgeprägt.

#### 5.5.4 Fazit Bleidotierte Gläser

In allen untersuchten Proben waren nur  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen nachweisbar. Ob  $\text{Pb}^{4+}$  überhaupt vorliegt, ließ sich nicht feststellen.  $\text{Pb}^{4+}$  hat  $d \rightarrow s$  Elektronenübergänge, die mit VUV-Absorptionsspektroskopie zu detektieren sein könnten, lassen sich aber anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht belegen und werden daher nicht diskutiert [31]. Strukturuntersuchungen waren im Rahmen dieses Projektes nicht möglich. Die Analyseergebnisse der  $\text{Pb}^{2+}$ -dotierten Gläser sind im Anhang zusammengefaßt.

## 6 Zusammenfassung

Natriumborosilicatgläser sind von großem wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Interesse. Ihre Strukturen und Eigenschaften hängen vom  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ - und vom  $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ -Verhältnis ab. Es wurden drei Modellgläser mit unterschiedlichen  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ -Verhältnissen erschmolzen. NBS1 (16 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 74 mol%  $\text{SiO}_2$ ) enthält Trennstellensauerstoffe. Im NBS2 (4,3 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 20,7 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 74 mol%  $\text{SiO}_2$  und 1 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sollten keine Trennstellensauerstoffe enthalten sein. Im NBS3 (5 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 83 mol%  $\text{SiO}_2$  und 1 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sollten kaum Trennstellensauerstoffe auftreten. NBS3 hat den höchsten Anteil an  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Diese unterschiedlichen Glasstrukturen wirken sich nachhaltig auf Verteilung, Wertigkeit und Koordination von dotierten polyvalenten Ionen aus.

Polyvalente Ionen sind in nahezu allen Gläsern enthalten. Es wurden die Ionen von Fe, Ti, Sn, Sb und Pb ausgewählt. Ihr Einbau in die drei NBS-Gläser wurde mittels optischer Absorptionsspektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie sowie EPR-Spektroskopie untersucht. Um Strukturinformationen zu erhalten, wurden die Analysemethoden mit Mößbauer- und EXAFS / XANES-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie kombiniert. Diese Methoden haben sehr unterschiedliche Nachweisgrenzen. Deshalb wurden die Dotierungen in Konzentrationen zwischen 0,001 und 1 mol% (Fe bis 10 mol%) in die Gläser eingeschmolzen.

### 6.1 Eisendotierte Gläser

In NBS2 und NBS3 treten Fe-Cluster mit Magnetitstruktur auf. Fe-Cluster vermindern die Transmission im UV / VIS-Spektralbereich gravierend, da ein sehr intensiver Inter-Valenz-Charge-Transfer-Übergang zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  stattfindet.

Zu einer niedrigeren Schwermetalllöslichkeit mit Clusterbildung kommt es, weil in NBS2 und NBS3 Trennstellensauerstoffe fehlen. Diese sind nur im NBS1 in ausreichender Anzahl zu finden. Deswegen werden im NBS1 in den untersuchten Fe-Konzentrationen keine Cluster gebildet.

Die Clusterbildung ist im NBS2 stärker ausgeprägt als im NBS3. Im NBS2 sind mehr  $\text{BO}_3$ -reiche Bezirke zu finden, welche die oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ - Ionen gut anreichern können. Eine Clusterbildung ist folglich stärker, wenn  $\text{BO}_3$ -reiche Bezirke statt Trennstellensauerstoffen auftreten.

Fe-Cluster wurden mittels optischer Absorptionsspektroskopie nachgewiesen. Sind die geclusterten Bereiche groß und zahlreich, wie im NBS2 mit 10 mol% Fe, läßt sich eine magnetische Ausrichtung mit  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie nachweisen.

Fe wird in Natriumborosilicatgläser bevorzugt als  $\text{Fe}^{3+}$  eingebaut. Dies geht aus EXFAS / XANES- und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopieergebnissen hervor. Im NBS1 mit hoher

optischer Basizität liegt ein  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ -Redoxverhältnis von 8 / 2 vor. In NBS2 und NBS3 mit geringerer optischer Basizität beträgt das Redoxverhältnis 6 / 4. Die Redoxverhältnisse werden jedoch nicht nur durch die Glaszusammensetzung bestimmt, sondern hängen auch von Schmelzdauer und -Temperatur ab.

Eine Verschiebung der Redoxverhältnisse ist selbst beim Schmelzen an Luft möglich. Im NBS1 erfolgte durch Graphitzugabe eine Reduktion der Fe-Ionen zum  $\text{Fe}^0$ .  $\text{Fe}^0$ -Ausscheidungen wurden mittels REM detektiert. Oxidierende Schmelzbedingungen verschoben das Redoxverhältnis um 10-20 % in Richtung der höheren Oxidationsstufe. Natriumborosilicatgläser können folglich die Oxidationsstufen +3, +2 und 0 stabilisieren.

$\text{Fe}^{3+}$  koordiniert vorwiegend tetraedrisch. Das Tetraeder / Oktaeder-Verhältnis ist im NBS3 am höchsten. Dieser Trend widerspricht dem Modell der optischen Basizitäten und korreliert mit dem höheren  $\text{SiO}_2$ -Anteil im NBS3.  $\text{SiO}_2$ -reiche Bezirke, die ab einem  $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ca. 0,33 depolymerisieren, begünstigen im NBS3 den Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  in Tetraederkoordination [94].

$\text{Fe}^{2+}$  tritt zumeist als Oktaeder auf, der Tetraederanteil ist sehr gering.  $\text{Fe}^{2+}$ -Oktaeder erfahren eine Jahn-Teller-Verzerrung, welche die Oktaederübergänge in den optischen Absorptionsspektren intensiver macht. Diese Verzerrung ist im NBS1 am stärksten. Die Jahn-Teller-Aufspaltung der d-Orbitale bedeutet einen Energiegewinn, der im NBS1 sehr gut um im NBS2 weniger gut realisiert werden kann.

Zur Bestimmung der Fe-Polyeder wurden neben der optischen Absorptionsspektroskopie, EXAFS / XANES-Spektroskopie und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie verwandt.

In den mit 10 mol% dotiert Gläsern ist der  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil deutlich höher und es treten mehr Fe-Tetraeder als in den 1 mol%-Proben auf. Unter reduzierenden Schmelzbedingungen ist das Gegenteil der Fall. Damit läßt sich das Fe-Redoxverhältnis viel leichter verschieben als dies in den Ti - dotierten Gläsern der Fall ist.

## 6.2 Titandotierte Gläser

Alle untersuchten Natriumborosilicatgläser können  $\text{Ti}^{4+}$  viel besser stabilisieren als  $\text{Ti}^{3+}$ . Dies zeigten EXAFS / XANES-, EPR- und optische Absorptionsspektroskopie. Eine Reduktion zum  $\text{Ti}^{3+}$  ist selbst bei Graphitzugabe und hohen Schmelztemperaturen nur sehr begrenzt möglich.  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentrationen wurden mittels EPR-Spektroskopie ermittelt.

$\text{Ti}^{4+}$  tritt in Vierfach-, Fünffach- und Sechsfach-Koordination auf. EXAFS / XANES-Messungen ergaben, daß die meisten Ti-Tetraeder auch hier im NBS3 zu finden sind. Dies korreliert mit dem  $\text{SiO}_2$ -Anteil der Glasmatrix. Deshalb ist anzunehmen, daß depolymerisierte  $\text{SiO}_2$ -reiche Bezirke der Glasmatrix  $\text{Ti}^{4+}$  in Tetraederkoordination einbauen können.

$\text{Ti}^{3+}$  ( $3d^1$ ) tritt wie  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) in Jahn-Teller-verzerrten Oktaedern auf. Dies ergab sich aus EXAFS / XANES- und optischer Absorptionsspektroskopie. In  $d^1$ - wie in  $d^6$ -Komplexen bewirkt die Jahn-Teller-Aufspaltung einen Energiegewinn, daher ist die Jahn-Teller-Aufspaltung für  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  ähnlich stark ausgeprägt.  $\text{Ti}^{3+}$  äußert sich in einer

Violett-färbung der Gläser. In den untersuchten Gläsern fluoresziert nur  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  zeigt keine Fluoreszenz.

### 6.3 Zinndotierte Gläser (NBS1 und NBS3)

In die Gläser wird stets deutlich mehr  $Sn^{4+}$  als  $Sn^{2+}$  eingebaut. Dies ergab sich aus  $^{119}Sn$ -Mößbauermessungen und ihrer Korrelation mit der optischen Absorptionsspektroskopie.  $Sn^0$  tritt in den NBS-Gläsern nicht auf.

Im NBS1 war der  $Sn^{4+}$ -Anteil (je nach eingesetztem Sn-Rohstoff) um zwischen 2 und 20% höher als im NBS3. Dies kann sowohl auf die unterschiedlichen Glasstrukturen und -Basizitäten als auch auf die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen der Gläser zurückzuführen sein.

$Sn^{4+}$  kann als  $4d^{10}$  Ion in den Gläsern zwar besser stabilisiert werden als  $Sn^{2+}$ , die Einstellung seiner stabilisierenden Nahordnung geht aber langsamer vonstatten als dies bei den Ionen der 3d-Übergangsmetalle der Fall ist. Aus diesem Grund ist die Einstellung eines Sn-Redoxgleichgewichtes langsam im Vergleich zu Fe und Ti.

Das Koordinationsverhalten von  $Sn^{4+}$  und  $Sn^{2+}$  unterscheidet sich in den untersuchten Glástypen nur geringfügig, was  $^{119}Sn$ -Mößbauermessungen ergaben.  $Sn^{4+}$  tritt in regulären Tetraedern auf.  $Sn^{2+}$  weist durch das freie 5s-Elektronenpaar sehr stark verzerrte Strukturen auf. Die  $Sn^{2+}$ -Verzerrung ist im NBS1 stärker ausgeprägt als im NBS3.

In den Gläsern konnte nur  $Sn^{2+}$ -Fluoreszenz angeregt werden.

### 6.4 Antimondotierte Gläser

NBS2 und NBS3 haben eine niedrigere Sb-Löslichkeit als NBS1 mit Trennstellensauerstoffen. Daher ist die Photolumineszenzintensität im NBS1 sehr viel höher und es treten Sb-Einschlüsse in NBS2 und NBS3 auf. Sb-Einschlüsse wurden mit REM nachgewiesen.

In den Gläsern wurde nur  $Sb^{3+}$  gefunden.  $Sb^{5+}$  ( $4d^{10}$ ) kann, anders als das isoelektronische  $Sn^{4+}$ , in die Gläser nicht eingebaut werden. Dies zeigten die Ergebnisse der EXAFS/XANES- und  $^{121}Sb$ -Mößbauer-Spektroskopie. Daher korreliert das Redoxverhältnis nicht mit den optischen Basizitäten der Gläser.

Die Koordination von  $Sb^{3+}$  konnte anhand der vorliegenden Analysenergebnisse nicht bestimmt werden. Die Koordination ist in NBS1 und NBS3 aber insofern ähnlich, als daß die Verzerrung durch das freie 5s-Elektronenpaar dominiert ( $^{121}Sb$ -Mößbauerspektroskopie). Dies ist in Analogie zu  $Sn^{2+}$  mit gleicher Elektronenkonfiguration.

### 6.5 Bleidotierte Gläser (NBS1 und NBS3)

$Pb^{2+}$ -Photolumineszenz zeigt ein stärkeres Konzentrationslöschen im NBS3 als im NBS1, dies deutet auf eine höhere Pb-Löslichkeit im NBS1 mit Trennstellensauerstoffen hin.

In den Gläsern war nur  $Pb^{2+}$  nachzuweisen,  $Pb^{4+}$  wird in NBS-Gläsern nicht eingebaut.

Der umgebungssensitive  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ -Elektronenübergang des  $Pb^{2+}$  aus der optischen Absorptionsspektroskopie wird zur Berechnung der experimentellen optischen Basizität verwendet. Die experimentellen Basizitäten stimmen nicht mit den theoretisch berechneten überein und unterscheiden sich für NBS1 und NBS3 nur geringfügig. Der Einbau des  $Pb^{2+}$  ist daher in NBS1 und NBS3 ähnlich.  $Pb^{2+}$  besetzt in den untersuchten Gläsern bevorzugte Matrixplätze, die noch während des spannungsfreien Abkühlens eingerichtet werden.

Erst bei höheren Pb-Konzentrationen findet eine Verteilung auf alle möglichen Matrixplätze statt. Nur diese Verteilung wäre aber repräsentativ für die gesamte Glasmatrix, die auch zu Berechnung der theoretischen optischen Basizität herangezogen wurde.

Insgesamt werden die Ionen der Übergangsmetalle,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  und  $Ti^{4+}$ , in ihrem Koordinationsverhalten stärker von der Glasmatrix beeinflusst als  $Sn^{2+}$  ( $5s^2$ ),  $Sn^{4+}$  ( $4d^{10}$ ),  $Sb^{3+}$  ( $5s^2$ ) und  $Pb^{2+}$  ( $6s^2$ ). Für diese Ionen waren kaum Unterschiede im Redox- oder Koordinationsverhalten in Abhängigkeit vom Glastype festzustellen.

$Sn^{2+}$  ( $5s^2$ ) und  $Sb^{3+}$  ( $5s^2$ ) und  $Sn^{4+}$  ( $4d^{10}$ ) und  $Sb^{5+}$  ( $4d^{10}$ ) sind jeweils isoelektronisch. Trotzdem können die drei Glastypen  $Sb^{3+}$  und  $Sn^{4+}$  viel besser als  $Sb^{5+}$  und  $Sn^{2+}$  stabilisieren. Es gibt keine Plätze in der Glasmatrix, die  $Sb^{5+}$  mit seiner sehr hohen Kationenfeldstärke binden könnten [76]. Dies deutet darauf hin, daß auch Polarisierbarkeit und Kationenfeldstärke der polyvalenten Ionen die Art des Einbaus bestimmen und nicht nur unterschiedliche Glasstrukturen.

Das Koordinationsverhalten der isoelektronischen Ionen  $Sn^{2+}$  und  $Sb^{3+}$  ist ähnlich. Die Koordinationspolyeder sind stark verzerrt durch Abstoßungswirkung des freien 5s-Elektronenpaares.

## 6.6 Photolumineszenz

In den NBS-Gläsern zeigen die Ionen  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  und  $Pb^{2+}$  Photolumineszenz. Die Photolumineszenzintensität ist für alle Ionen im NBS1 am höchsten und im NBS2 am niedrigsten. Dieser Trend ist umgekehrt proportional zur Löslichkeit der Ionen in den Gläsern. Daher ist anzunehmen, daß die niedrigere Intensität im NBS2 durch eine inhomogene Verteilung der Ionen hervorgerufen wird, und es so selbst bei Konzentrationen  $< 1$  mol% zu Löscheffekten durch Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen photolumineszierenden Ionen kommt.

Die angeregten Zustände von  $Sn^{2+}$  ( $5s^2$ ) und  $Sb^{3+}$  ( $5s^2$ ) werden stärker durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespalten als der angeregte Zustand von  $Pb^{2+}$  ( $6s^2$ ) mit stärkerer Spin-Bahn-Kopplung. Daher sind die Photolumineszenzemissionsspektren von  $Sn^{2+}$  und  $Sb^{3+}$  breiter.

## 6.7 Instrumentelle Analytik

Die optische Absorptionsspektroskopie lieferte Informationen über jedes der untersuchten Ionen. Aufgrund der stark verschiedenen Intensitäten der gemessenen Elektronenübergänge konnte sie bei allen Konzentrationen eingesetzt werden. Die optische Absorptionsspektroskopie lieferte auch Hinweise auf die Koordination von  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$ . Redoxverhältnisse lassen mit ihr sich nur bestimmen, wenn die jeweiligen Extinktionskoeffizienten bekannt sind und die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes gewährleistet ist. Daher bedarf die Methode einer Kalibrierung mit zusätzlichen Methoden, wie EXAFS / XANES-, Mößbauer- und EPR-Spektroskopie. Zusammen mit der Photolumineszenzspektroskopie ist die optische Absorptionsspektroskopie am sensitivsten für Cluster von polyvalenten Ionen im Bereich niedriger Konzentrationen.

Die Photolumineszenzspektroskopie zeigte für die in den Glasproben lumineszierenden Spezies eine hohe Sensitivität. Eine Interpretation der Photolumineszenzergebnisse bedarf aber der Korrelation mit anderen Analysemethoden um die Konzentration oder die Koordination der untersuchten Spezies zu bestimmen.

Die EPR-Spektroskopie diente zur Bestimmung der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentrationen und Koordinationen in den Gläsern. Für  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentrationen wurde eine gute Übereinstimmung mit EXAFS/ XANES – Spektroskopie – Ergebnissen und qualitativen Abstufungen aus der optischen Absorptionsspektroskopie gefunden. Die errechneten  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen waren in den meisten Fällen stark fehlerbehaftet. High-Spin  $\text{Fe}^{3+}$  liefert nicht zwingend Signale, die der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration proportional sind. Daher ist die EPR-Spektroskopie zur Ermittlung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration in NBS-Gläsern ungeeignet.

Wesentliche Hinweise auf das Redoxverhältnis und die Koordination der Dotierung in den drei Glastypeen lieferten EXAFS / XANES - und Mößbauerspektroskopie. Beide Methoden waren jedoch erst bei Dotierungskonzentrationen  $\geq 1 \text{ mol}\%$  einsetzbar. EXAFS / XANES - und Mößbauerspektroskopie sind mit großem experimentellen Aufwand verbunden, bedürfen eines Vergleiches mit Referenzsubstanzen und es zeigte sich, daß ein erheblicher rechnerischer Aufwand vonnöten ist, um die Meßergebnisse zu interpretieren.

Nur eine *Methodenkombination* erlaubte es, die Vielzahl an Hinweisen aus den einzelnen Methoden, mit unterschiedlichen Sensitivitäten für Wertigkeit, Koordination oder Verteilung in eingeschränkten Konzentrationsbereichen, zu deuten. So konnten verschieden interpretierbare Ergebnisse einer Methode durch die Ergebnisse aus anderen Methoden spezifiziert werden, oder Ergebnisse einer Methode bei der Kalibrierung einer anderen helfen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Miura, Y.; Kusano, H.; Nanba, T.; Matsumoto, S.: X-ray photoelectron spectroscopy of sodium borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **290** (1) (2001), S. 1-14  
Bhasin, G.; MacKenzie, J.; Matrin, S.: Short range order in sodium borosilicate glasses obtained via deconvolution of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra. *Phys. Chem. Glasses* **39** (5) (1998), S. 269-274
- [2] Möncke, D.; Ehart, D.; Eckert, H.; Mertens, V.: Influence of melting and annealing conditions on the structure of borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **44** (2003) 2, 113-116
- [3] Ehart, D.; Ebeling, P.: Radiation defects in borosilicate glasses. *Glass. Technol.* **44** (2003), 2, S. 46-49
- [4] Ehart, D.; Atzrodt, R.; Ebeling, P.; Müller, M.; Natura, U.: Grundlegende Untersuchungen der Solarisation von Gläsern, AWO 223895L – Abschlußbericht 1998
- [5] Ehart, D.: Structure, properties and applications of borate glasses. *Glass Technology* **41**, 2000, 6, S. 182-185
- [6] Duffy, J.A.: A common optical basicity scale for oxide and fluoride glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, **109** (1989), S. 35-39
- [7] Baucke, F.G.K.; Duffy, J.A.: Oxidation states of metal ions in glass melts. *Phys. Chem. Glasses*, **35** (1994), S. 17-21 und:  
Duffy, J.A.: Redox equilibria in glass. *J. Non-Cryst. Sol.* **196** (1996), S. 45-50
- [8] Möncke, Doris: Strahlungsinduzierte Defektbildung in CoO und NiO dotierten Gläsern. Dissertationsschrift, FSU Jena, 2001
- [9] Duffy, J. A.; Ingram, M. D.: An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, *J. Non-Cryst. Sol.*, **21**, (1976), S. 373-410
- [10] Ehart, D.; Atzrodt, R.; Matthai, A.; Deutschbein, S.; Natura, U.: Trinkwasserdesinfektion mit Sonnenlicht, TP 2: Glasentwicklung, BMBF 02WT9535/9 – Abschlußbericht 1998
- [11] Iwatomo, N.: Struktur von Gläsern und Schmelzen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ . *Yogyo Kyokai Shi* **94** (1986), p. 856-862
- [12] Rao, B.V.J.: Dual role of titanium in the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ . *Phys. chem.. Glasses*, **4** (1963), S. 22-34
- [13] Schaeffer, H.A.: Allgemeine Technologie des Glases. Erlangen. 3. Auflage (1995) und  
Vogel, W.: Glasfehler. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1993. ISBN 3-540-55633-8
- [14] Moon, D.W.; Aitken, J.M.; MacCrone, R.K., Cieloszyk: Magnetic-Properties and Structure of  $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(1-x)$   $[\text{BaO}, 4\text{B}_2\text{O}_3]$  Glasses. *Phys. Chem. Glasses* **16** (1975), S. 91-102
- [15] Schwedt, G.: Fluorimetrische Analyse. Methoden und Anwendungen. Verlag Chemie, 1981, Weinheim, Deerfield Beach, Basel. ISBN: 3-527-25870-1

- [16] Blasse, G.; Grabmaier, B. C.: Luminescent materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1994
- [17] Möncke, D.; Ehrt, D.: Influence of melting and annealing conditions on the optical spectra of a borosilicate glass doped with CoO and NiO. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* **75** (2002), 4, S. 163-173
- [18] Leister, M.: Das Verhalten polyvalenter Ionen in Silicatgläsern im Hochtemperaturbereich (1400-2000 °C). Dissertationsschrift, FSU Jena 2000
- [19] von der Gönna, G.; Rüssel, C.: Redox equilibria of polyvalent elements in binary Na<sub>2</sub>O center xSiO<sub>2</sub> melts. *Glass Sci. Technol.* **73** (4) (2000), S. 105-110  
von der Gönna, G.; Rüssel, C.: Thermodynamics of various polyvalent elements in a 15 Na<sub>2</sub>O center dot 85 SiO<sub>2</sub> glass melts. *J. Non-Cryst. Sol.* **262** (1-3) (2000) S. 236-243  
Rüssel, C.; von der Gönna, G.: The electrochemical series of elements in the Na<sub>2</sub>O center dot 2SiO<sub>2</sub> glass melt. *J. Non-Cryst. Sol.* **260** (1-2) (1999) S. 147-154
- [20] Ehrt, D.; Ebeling, P.; Natura, U.; Kohlberg, U.; Naumann, K.; Ritter, S.: Redox equilibria and ultraviolet radiation induced defects in glasses. *Proc. Int. Congr. Glass*, Vol. 1, Invited Papers, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001, S. 84-93
- [21] Yang, X.C.; Dubiel, M.; Schütz, A.; Ehrt, D.: *Phys. Chem. Glasses*, in Vorbereitung
- [22] Dubiel, M.: Abstrakt für die DGG - Jahrestagung (Wernigerode, Deutschland, 2001) und  
Dubiel, M.: Abstrakt für die DGG - Jahrestagung (Leipzig, Deutschland, 2003)
- [23] Leister, M.; Ehrt, D.: Redox behaviour of iron and vanadium ions in silicate melts at temperatures up to 2000°C. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* **72** (1999), 5, S.153-160
- [24] Romero, M.; Rincon, J.M.; Musik, S.; Kozhukharov, V.: Mössbauer effect and X-ray distribution function analysis in complex Na<sub>2</sub>O-CaO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses and glass ceramics. *Mat. Res. Bull.* **34** (7) (1999) S. 1107-1115
- [25] Ehrt, D.; Reiß, H.; Vogel, W.: Einbau und Verteilung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die Mikrophasen in Grundgläsern des Systems NaO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Silikatechnik*, **27** (1976), 9, S. 304-309
- [26] Kuzmann, E., et al: Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **75** (2003), S. 801-858
- [27] Pasternak, M.P.; Xu, W.M.; Rozenberg, G.K.; Taylor, R.D.; Jeanloz, R.: Pressure-induced coordination crossover in magnetite; the breakdown of the Verwey-Mott localization hypothesis. *J. Magnetism Magn. Mat.* **265** (2): (2003), S. L107-L112.
- [28] Williams, K.F.E.; Johnson, C.E.; Thomas, M.F.: Mössbauer spectroscopy measurement of iron oxidation states in float composition silica glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **226** (1998), S19-23
- [29] Dyar, M.D.: A review of Mössbauer data on inorganic glasses: the effects of composition on iron valency and coordination. *Am. Mineralogist* **70** (1985) S. 304-316

- [30] Bingham, P.A.; Parker, J.M.; Searle, T.; Williams, J.M.; Fyles, K.: Redox and clustering of iron in silicate glasses. *J. Non. Cryst. Sol.* **253**,(1999), S. 203-209
- [31] Duffy, J.A.: *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganis Solids*, Longman Scientific Technical 1990
- [32] Weyl, W.A.: Light Absorption as a Result of an Interaction of two States of Valency of the same Element. *J. Phys. Coll. Chem.* **55** (1951), S. 507  
Stevens, J.M.: Iron in Glass. *Proc. Int. Comm. Glass* **1** (1954), S. 68
- [33] Montenero, A.; Frigeeri, M; Giori, D.C.; Belkhiria, N.; Pye, L.D.: Iron-soda-silica glasses: Preparation, properties, structue. *J. Non-Cryst. Sol.* **84** (1986) S. 45-60
- [34] Tanaka, K.; Kamiya, K; Yoko, T.; Tanabe, S.; Hirao, K.; Soga, N.: ESR study of iron-ion clusters in borate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **32**, (1991) 1, S. 16-21
- [35] Steele, F.N.; Douglas, R.W.: Some observations on the absorption of iron in silicate and borate glasses. *Phys. Chem Glasses*, **6** (1965) No.6, S. 246-252
- [36] Ehrt, D.: UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range. *C. R. Chimie* **5** (2002) S. 679-6925
- [37] Ehrt, D.; Carl, M.; Kittel, T.; Müller, M.; Seeber, W.: High-Performance Glass for the Deep-Ultraviolet Range. *J. Non. Cryst. Sol.* **177**,(1994), S. 405-419
- [38] Ehrt, D.: Redox behaviour of polyvalent ions in the ppm range. *J. Non. Cryst. Sol.* **196**,(1996), S. 304
- [39] Fox, E. K.; Furukawa, T.; White, W. B.: Transition metal ions in silicate melts. Part 2: Iron in sodium silicate glasses. *Phys. Chem. Glass.* **23** (1982), S. 169-178
- [40] Kurkjian, C. R.; Sigety, E. A.: Co-ordination of Fe<sup>3+</sup> in glass. *Phys. Chem Glasses*, **9** (1968) No.3, S. 73-83
- [41] Navarro, J.M.F.; Brückner, R.: Zum strukturellen Einbau des Eisens in oxidische Gläser. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) 4, S. 82-94
- [42] Schäfer, H.L.; Glieman, G.: *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest und Portig, Leipzig, 1967
- [43] Fenstermacher, J. E.: Optical absorption due to tetrahedral and octahedral ferric iron in silicate glasses, *J. Non. Cryst. Sol.* **38, 39**,(1980), S. 239-244
- [44] Adès, C.; Toganidis, T.; Traverse, J.-P.: High temperature optical spectra of soda-lime-silica glasses and modelization in view of energetic applications. *J. Non. Cryst. Sol.* **125**, (1990) 3, S. 272-279
- [45] Ehrt, D.; Leister, M.; Matthai, A.: Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts. *Phys. Chem. Glasses* **42**, (2001), 3, S. 231-239

- [46] Wang, C.M.; Chen, H.: Mixed coordination of  $\text{Fe}^{3+}$  and its dependency on the iron content in sodium disilicate glass, *Phys. Chem. Glass*, **28** (1987) S. 39-47
- [47] Loveridge, D; Parke, S.: Electron Spin Resonance of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  in Glasses. *Phys.Chem. Glasses* **12** (1971) S. 19
- [48] Friebele, E.J.; Wilson, L.K.; Dozier, A.W.; Kinser, D.L.: Antiferromagnetism in an oxide semiconducting glass. *Phys. Stat. Sol. (b)* **45** (1971) S. 323
- [49] Camara, B.: Einbau von Eisen in Glas. *Glastechn. Ber.* **51** (1978) S. 87-95
- [50] Rüssel, C.: Iron oxide-doped alkali-lime-silica glasses Part 1. EPR investigations. *Glastechn. Ber.* **66** (1993) S. 68-75
- [51] Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Ions. New York Elsevier Scientific Publishing Company Incorporated.
- [52] Elvers, A.; Weißmann, R.: ESR spectroscopy – an analytical tool for the glass industry. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **74** (2001) No. 2, S. 32-38
- [53] Wong, J.; Angell, C.A.: Glass structure by spectroscopy. Marcel Dekku Inc. New York Br. (1976)
- [54] Griscom, D.L.: Electron spin resonance in glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **40** (1980) S. 211-272
- [55] Kliava, J.; Berger, R.; Servant, Y.; Emery, J.; Grenèche, J.M.; Trokss, J.: Electron paramagnetic resonance and Mössbauer effect studies in iron-doped  $^{57}\text{Fe}$  isotope enriched phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **202** (1996), S. 205-214
- [56] Friedrich, M.: persönliche Mitteilung
- [57] Karamanov, A.; Pelino, M.: Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **281** (2001) 1-3, S. 139-151
- [58] Ehart, D.: Untersuchungen über die Verteilung von  $\text{CoO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf die Mikrophasen des Glassystems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , Dissertationsschrift, Math.-Techn. Fak. FSU Jena, 1973
- [59] F. Farges, G. E. Brown, J. J. Rehr: Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment, *Phys. Rev.* **56** (1997) S. 1809
- [60] Stemmer, S.; Höche, T.; Keding, R.; Rüssel, C.; Schneider, R.; Browning, N.D.; Streiffer, S.K.; Kleebe, H.J.: Oxidation states of titanium in bulk barium titanates and in (100) fiber-textured  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **79** (19)(2001) S. 3149-3151
- [61] Schneider, M.; Richter, W.; Keding, R.; Rüssel, C.: XPS investigations on coordination and valency of Ti in fresnoite glasses and glass ceramics. *J. Non-Cryst. Sol.* **226** (3) (1998), S. 273-280
- [62] Ehart, D.; Reiß, H.; Vogel, W.: Mikrostrukturuntersuchungen an  $\text{CoO}$ -haltigen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern. *Silicattechnik* **28** (1977), S. 357-364
- [63] Duffy, J.A.: Charge transfer spectra of metal ions in glass. *Phys. Chem. Glasses.* **38** (6) (1997) S. 289-292

- [64] Morinaga, K.; Yoshida, H.; Takakbe, H.: Compositional Dependency of Absorption Spectra of  $Ti^{3+}$  in Silicate. Borate and Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, [12] (1994) S.3113-3118
- [65] Blasse, G.: The Luminescence of Closed-Shell Transition Metal-Complexes. *Luminescence and Energy – Transfer, Structure and Bonding* **42** (1980) 1
- [66] Kurkjian, C.R.; Peterson, G.E.: An EPR-study of  $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$  in  $TiO_2$ - $SiO_2$  glasses. *Phys. Chem. Glasses.* **15** (1974), S. 12-17.
- [67] Schlick, S; Alonso-Amigo, M.G.; Binding of Paramagnetic Ions in Ionomers. *Soc. Faraday Trans. 1*, **83**, (12), (1987), S. 3575-3586
- [68] Dannheim, H.; Oel, H.J.; Tomandl, G.: Mössbauer-Effekt an Zinn in Silicatgläsern. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) Nr. 7, S. 170-175
- [69] Bent, J.F.; Hannon, A.C.; Holland, D.; Karim, M.M.A.: The structure of tin silicate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **243** (1998) S. 300-308
- [70] Matthai, A.; Ehrt, D.; Rüssel, C.: Voltammetric investigations of the redox behaviour of Fe, Ni, Co and Sn doped glass melts of AR and BK7 type. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* **73** (2000), 2, S.33-38
- [71] Benne, D.; Rüssel, C.; Lehmann, O.; Menzel, M.; Niemeier, D.; Becker, K.D.: Square-wave voltammetry and Mössbauer spectroscopy in tin-doped soda-silicate and soda-lime-silicate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **318** (1-2) (2003) S. 202-212
- [72] Holland, D.; Karim, M.M.; Johnson, C.E.; Williams, K.; Johnson, J.A.: Tin Silicate Glasses. *Fundamentals of Glass Science and Technology-ESG 1993, Venice, Supplement to ‘Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro’* Vol. XXIII, 1993
- [73] Williams, K.F.E.; Johnson, C.E.; Greengrass, J.; Tilley, B.P.; Gelder, D.; Johnson, J.A.: Tin oxidation state, depth profiles of  $Sn^{2+}$  and  $Sn^{4+}$  and oxygen diffusivity in float glass by Mössbauer spectroscopy. *J. Non-Cryst. Sol.* **211** (1997), S. 164-172
- [74] Gutzow, I.; Schmelzer, J.: *The Vitreous State*. Springer-Verlag Berlin (1995) S. 363-388
- [75] persönliche Mitteilung von Dr. Doris Möncke
- [76] Scholze, H: *Glas*. Dritte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988) S. 103
- [77] Claes, P.; Decelle, E.: Redox chemistry in glass melts out of equilibrium with their gaseous atmosphere. *J. Non-Cryst. Sol.* **288** (2001), S. 37-45
- [78] Hasegawa, H.; Sone, M.; Imaoka, M.: An x-ray diffraction study of the structure of vitreous antimony oxide. *Phys. Chem. Glasses*, **19**, **2** (1978), S. 28-33
- [79] Ellison, A.J.G.; Sen, S.: Role of  $Sb^{3+}$  as a network-forming cation in oxide glasses. *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) p. 052203-1 - 052203-4

- [80] Honma, T.; Benino, Y.; Komatsu, T.; Sato, R.; Dimitrov, V.: Structural relaxation kinetics of antimony borate glasses with covalent bonding character. *J. Chem. Phys.* **115** (15) (2001), S. 7207-7214
- [81] Durand, J.-M.; Lippens, P. E., et al.: Sb L<sub>III</sub>-edge XAS study of the ternary system Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ti<sub>2</sub>S. *J. Solid State Chem.* **194**, (1996), S. 109-121
- [82] Schütz, A.; Ehrhart, D.; Yang, X.; Dubiel, M.; Mosel B.D.; Eckert, H.: Spectroscopic characterisation of Fe-, Sb-, Sn-, Pb- and Ti-complexes in glasses. Proceedings of the 7<sup>th</sup> Int. Otto Schott Colloquium, Jena, 7-10 July 2002, *Glass Sci. Technol.* **75** C 2, 2002, S. 442-445
- [83] Mosel B.D.; Müller-Warmuth W.; Stahlberg B.: Combined electrochemical and Moessbauer studies of the Sb<sup>3+</sup>/Sb<sup>5+</sup> equilibrium in a silicate glass-forming melt. *Glastech. Ber.* **61** (1988), 12, S.335-340
- [84] Ehrhart, D.: persönliche Mitteilung
- [85] Dusastre, V.; Williams, D.E.: Sb(III) as a surface site for water adsorption on Sn(Sb)O-2, and its effect on catalytic activity and sensor behavior. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) S. 6732
- [86] Paje, S. E.; Garcia, M. A.; Viellgas, M. A.; Llopis, J.: Optical properties of silver ion-exchanged antimony doped glass. *J. Non. Cryst. Sol.* **278**, (2000), S. 128-136
- [87] Ehrhart, D.: Solarisation von Fluorkron- und Leichtflintgläsern. Abschlußbericht für SCHOTT GLAS, 1999
- [88] Oomen, E. W. J. L.; Smit, W. M. A.; Blasse, G.: Jahn Teller effect in the emission and excitation spectra of the Sb<sup>3+</sup> ion in LPO<sub>4</sub> (L=Sc, La, Y), *Phys. Rev. B*, **37**, 1 (1988), S. 18-26
- [89] Oomen, E. W. J. L.; Dirksen, G.J.; Smit, W. M. A.; Blasse, G.: On the Luminescence of the Sb<sup>3+</sup> ion in Cs<sub>2</sub>NaMBr<sub>6</sub> (M=Sc, La, Y), *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **20** (1987) S. 1161-1171
- [90] Timmermans, C. W. M.; Blasse, G.: The luminescence of some oxidic bismuth and lead compounds. *J. Solid State Chem.* **52**, (1984), S. 222-232
- [91] Blasse, G.: Do metal ions with d<sup>10</sup> configuration luminesce? *Chem. Phys. Letters* **175** (1990) 3, S. 237-241
- [92] Baucke, F.G.K., Duffy, J.A.: The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **32** (1991) S. 211-218
- [93] Ingram, M.D.: Optical basicities and structural dynamics in glassy materials. *J. Non-Cryst. Sol.* **222** (1997) S. 42-49
- [94] Fleet, M.E.; Muthupari, S.: Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. *J. Non-Cryst. Sol.* **255** (1999), S. 233-241.

## **8 Anhang**

**Tabelle 20:** Eisendotierte Gläser

	<b>NBS1</b>	<b>NBS2</b>	<b>NBS3</b>
<b>Fe-Löslichkeit</b>	hoch	gering, Cluster ab 0,1mol% Fe	mittel, Cluster ab 1mol% Fe
<b>Koordination Fe<sup>3+</sup></b>	Tetraeder (und weniger Oktaeder)	Tetraeder / Oktaeder - Verhältnis > NBS1 u. < NBS3	deutlich höherer Tetraederanteil
<b>Koordination Fe<sup>2+</sup></b>	Oktaeder, geringer Tetraederanteil	Oktaeder, sehr geringer Tetraederanteil	Oktaeder, sehr geringer Tetraederanteil
	Grad der Verzerrung am höchsten	Oktaederverzerrung nachgewiesen	Grad der Verzerrung am niedrigsten
<b>Redoxverhältnis 1 mol % (Fehler: 5 %)</b>	80% Fe <sup>3+</sup> 20% Fe <sup>2+</sup>	60% Fe <sup>3+</sup> 40% Fe <sup>2+</sup> oxidierend: 70% Fe <sup>3+</sup> 30% Fe <sup>2+</sup>	60% Fe <sup>3+</sup> 40% Fe <sup>2+</sup> oxidierend: 80% Fe <sup>3+</sup> 20%Fe <sup>2+</sup>
<b>10 mol %</b>	Fe <sup>3+</sup> -Anteil höher, mehr Tetraeder als in 1mol%	Fe <sup>3+</sup> -Anteil höher, Magnetit nachgewiesen	nicht erschmolzen
<b>10 mol % reduzierend (Fehler: 20%)</b>	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup> : 70 / 30 Fe <sup>2+</sup> KZ6, Fe <sup>3+</sup> KZ4	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup> : 80 / 20, Fe <sup>2+</sup> KZ6, s. geringer Anteil KZ4	nicht erschmolzen

**Tabelle 21:** Titandotierte Gläser

	<b>NBS1</b>	<b>NBS2</b>	<b>NBS3</b>
<b>Ti-Löslichkeit</b>	hoch	niedrig	mittel
<b>Koordination Ti<sup>4+</sup></b> (Fehler: 5%)	45% <sup>[5]</sup> Ti <sup>4+</sup> , 55% <sup>[6]</sup> Ti <sup>4+</sup>	40% <sup>[4]</sup> Ti <sup>4+</sup> , 60% <sup>[6]</sup> Ti <sup>4+</sup>	53% <sup>[4]</sup> Ti <sup>4+</sup> ,40% <sup>[5]</sup> Ti <sup>4+</sup>
<b>Koordination Ti<sup>3+</sup></b>	verzerrter Oktaeder	nicht untersucht	verzerrter Oktaeder
<b>Redoxverhältnisse</b>	hauptsächlich Ti <sup>4+</sup> , max. 3% Ti <sup>3+</sup> unter reduzierenden Bedingungen	nur Ti <sup>4+</sup> , keine reduzierenden Schmelzen	Ti <sup>4+</sup> , max. 7% Ti <sup>3+</sup> unter reduzierenden Bedingungen

**Tabelle 22:** Zinndotierte Gläser

	<b>NBS1</b>	<b>NBS3</b>
<b>niedrige Konzentrationen</b>	ähnlicher Einbau in die Glassysteme	ähnlicher Einbau in die Glassysteme
<b>Koordination Sn<sup>2+</sup></b>	sehr asymmetrisch, freies Elektronenpaar und vier, eventuell unterschiedlich stark gebundene O-Liganden	sehr asymmetrisch, freies Elektronenpaar und vier, eventuell unterschiedlich stark gebundene O-Liganden
<b>Koordination Sn<sup>4+</sup></b>	symmetrischer Tetraeder	symmetrischer Tetraeder
<b>Redoxverhältnisse</b>	variiert mit eingesetztem Rohstoff, Schmelzdauer und Glassystem	variiert mit eingesetztem Rohstoff, Schmelzdauer und Glassystem
	stets mehr Sn <sup>4+</sup> als Sn <sup>2+</sup> ; niedrigerer Sn <sup>2+</sup> -Anteil als NBS3	stets mehr Sn <sup>4+</sup> als Sn <sup>2+</sup> ; höherer Sn <sup>2+</sup> -Anteil als in NBS1

**Tabelle 23:** Antimondotierte Gläser

	<b>NBS1</b>	<b>NBS2</b>	<b>NBS3</b>
<b>niedrige Konzentration</b>	Sb <sup>3+</sup> Einbau ist für die drei Gläser fast gleich	Sb <sup>3+</sup> Einbau ist für die drei Gläser fast gleich	Sb <sup>3+</sup> Einbau ist für die drei Gläser fast gleich
<b>Sb-Löslichkeit</b>	hoch	niedrig	mittel
<b>Koordination Sb<sup>3+</sup></b>	Koordinationspolyeder verzerrt durch freies Elektronenpaar	Koordinationspolyeder wie NBS1, aber noch stärker verzerrt	nicht untersucht
<b>Redoxverhältnis (Fehler: 5%)</b>	100% Sb <sup>3+</sup>	100% Sb <sup>3+</sup>	nicht untersucht

**Tabelle 24:** Bleidotierte Gläser

	<b>NBS1</b>	<b>NBS3</b>
<b>Redoxverhältnisse</b>	nur Pb <sup>2+</sup> nachgewiesen	nur Pb <sup>2+</sup> nachgewiesen
<b>Einbau</b>	kaum Unterschiede zwischen NBS1 und NBS3	kaum Unterschiede zwischen NBS1 und NBS3
<b>Koordination</b>	aus Kapazitätsgründen keine Strukturuntersuchungen	aus Kapazitätsgründen keine Strukturuntersuchungen

## Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Frau Hochschuldozentin Dr. sc. nat. D. Ehrt für die interessante Themenstellung und hervorragende Betreuung.

Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. C. Rüssel war sofort bereit, die Erstellung eines Gutachtens zu übernehmen, dafür bin ich ihm dankbar.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich danken. Oft profitierte ich von Ihren Kenntnissen und Hinweisen. Insbesondere Frau R. Atzrodt hat mir die Einarbeitung in die präparative Glaschemie und Meßtechnik erleichtert. Frau Dr. D. Mönckes Kenntnisse sind in die vorliegenden Untersuchungen eingeflossen, ich danke ihr für zahlreiche ausgedehnte Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Institutes bin ich dankbar für die vielseitige Unterstützung und Hilfestellungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für EPR-Messungen und Diskussionen danke ich Herrn Dr. M. Friedrich und Frau B. Rambach. Herrn Dr. M. Dubiel und Herrn Dr. X. Yang danke ich für Durchführung und Auswertung der EXAFS / XANES - Analysen. Herrn Dr. B. Mosel bin ich für die Messung und Auswertung der Mößbauerspektren meiner Gläser dankbar. Herrn Dr. F. Kühnlenz danke ich für die VUV - Transmissionsmessungen und Herrn Dr. E. Birckner bin ich für Photolumineszenzlebensdauermessungen zu Dank verpflichtet. Frau B. Dreßler danke ich für ICP / OES - Konzentrationsbestimmungen in meinen Gläsern.

Nicht zuletzt danke ich meinem Lebensgefährten Dr. R. Völkl für seine fortwährende Unterstützung und zahlreichen Anregungen.

Für die finanzielle Unterstützung meines Forschungsvorhabens danke ich der Firma Schott Glas, die durch Mittel des „SCHOTT JENA<sup>ef</sup> GLAS – Fonds“ meine Forschung ermöglichte.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, am

## Lebenslauf

Name: Adelheid Schütz  
Geburtsdatum: 19.09.1973  
Geburtsort: Jena  
Familienstand: ledig

Schulische Bildung: 1993-1994 Gymnasium „Toulouse Lautrec“ Vaucresson, Frankreich  
1994-1995 Gymnasium „St. Woolstan’s“ Secondary School, Celbridge, Irland  
1995 Abitur (Irland)

Studium: 1995-1997 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität (Vordiplom)  
1997-1998 Studienaufenthalt an der „Université Joseph Fourier“ Grenoble, Frankreich (2 Semester)  
1998-2000 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität  
Dez.2000 Diplom Chemie

berufliche Tätigkeit: seit wissenschaftliche Mitarbeiterin am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena,  
12/2000  
Dissertation „Untersuchungen zum Verhalten polyvalenter Ionen in Natriumborosilicatgläsern mit verschiedenen Methoden“