

**Verstärkermaterialien für den
Ultrahochleistungslaser POLARIS auf Basis
von Yb³⁺-dotierten Alumosilicatgläsern**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

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

von Dipl.-Ing. Stefan Kuhn

geboren am 10.Mai.1984 in Waltershausen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Dr. Christian Rüssel
(Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland)
2. Prof. Dr. Malte Christoph Kaluza
(Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland)
3. Prof. Dr. Heike Ebendorff-Heidepriem
(University of Adelaide, Australien)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 08.07.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Stand des Wissens	4
2.1	Aufbau des POLARIS	4
2.2	Seltenerd-Ionen und ihre optischen Übergänge	9
2.2.1	Das aktive Ion Yb^{3+}	9
2.2.2	Das Testion Sm^{3+}	11
2.3	Relaxationsmechanismen in Seltenerd-dotierten Gläsern	12
2.3.1	Radiative Relaxation	12
2.3.2	Nicht-radiative Relaxation und Energietransfer	14
2.3.2.1	Physikalische Grundlagen von Relaxationsprozessen	14
2.3.2.2	Modelle zur mathematischen Beschreibung der Energieübertragung	16
2.4	Zerstörschwelle und Zerstörungsmechanismen von Lasermaterialien	19
2.5	Thermoschock in spröden Materialien	21
2.6	Glasstruktur und thermische Ausdehnung	23
2.7	Photoakustische Spektroskopie	27
3	Voruntersuchungen mit Sm^{3+}	30
3.1	Experimentalteil zu Voruntersuchungen mit Sm^{3+}	30
3.1.1	Glasherstellung	30
3.1.2	Dichte	30
3.1.3	Brechzahlbestimmung	31
3.1.4	Thermo-mechanische Untersuchung	31
3.1.5	Absorptionsspektroskopie (UV-vis-NIR)	33
3.1.6	Infrarotspektroskopie (FTIR)	34
3.1.7	Photolumineszenzspektroskopie	34
3.1.8	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer	34
3.2	Ergebnisteil zu Voruntersuchungen mit Sm^{3+}	36
3.2.1	Einleitung	36
3.2.2	Lanthan-Alumosilicatgläser	36
3.2.2.1	Glasbildungsbereich	36
3.2.2.2	Glasstrukturuntersuchung und Phononen-Energien	38
3.2.2.3	Thermo-Mechanische Eigenschaften und Thermoschock	39
3.2.2.4	Charakterisierung der Fluoreszenz am Beispiel von Sm^{3+}	42

3.2.3	Me-Alumosilicatgläser (Me = Li, Na, Ca, Zn, Y)	44
3.2.3.1	Untersuchte Gläser	44
3.2.3.2	Glasstrukturuntersuchung und Phononen-Energien	45
3.2.3.3	Thermo-Mechanische Eigenschaften	47
3.2.3.4	Mechanische Eigenschaften	47
3.2.3.5	Charakterisierung der Fluoreszenz am Beispiel von Sm^{3+}	48
3.2.4	Modifizierung des Glases LiAS2020	49
3.2.4.1	Untersuchte Gläser	50
3.2.4.2	Thermo-Mechanische Eigenschaften	51
3.2.4.3	Glasstrukturuntersuchung und Phononen-Energien	51
3.2.4.4	Fluoreszenzlebensdauer	52
3.2.5	Vergleichende Judd-Ofelt-Analyse und Fluoreszenzquenching	53
3.2.5.1	Bestimmung der Judd-Ofelt-Parameter	53
3.2.5.2	Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz	57
3.2.5.3	OH-Absorptionsbanden	59
3.3	Diskussion zu Voruntersuchungen mit Sm^{3+}	60
3.3.1	Zusammenhang von Glasstruktur und thermo-mechanischen Eigenschaften	60
3.3.2	Einflüsse auf die Fluoreszenzlebensdauer	63
3.3.3	Quenchverhalten im Falle von Sm^{3+}	67
3.3.3.1	Quantitative Bestimmung des OH-Gehalts	67
3.3.3.2	Auswertung des Fluoreszenz-Abklingverhaltens	69
3.3.4	Bemerkungen zur Kristallisation des Glases LiAS2020	74
3.3.5	Implikationen für weiterführende Untersuchungen mit Yb^{3+}	75
4	Yb^{3+}-dotierte Gläser	76
4.1	Experimentalteil zu Yb^{3+} -dotierten Gläsern	76
4.1.1	Glasherstellung	76
4.1.2	Bestimmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften von Yb^{3+}	78
4.1.3	Photoakustische Spektroskopie	80
4.2	Ergebnisse zu Yb^{3+} -dotierten Gläsern	82
4.2.1	Fluoreszenzabklingverhalten der Yb^{3+} -dotierten Ausgangsgläser	82
4.2.2	Beeinflussung des OH-Gehalts am Beispiel von LiAS1822	83
4.2.3	Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von LiAS1822	84
4.2.3.1	Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte	84
4.2.3.2	Fluoreszenzlebensdauer	85
4.2.4	Photoakustische Spektroskopie an LiAS1822	87
4.2.5	Einfluss des Fluorid- und Ytterbiumgehalts auf ausgewählte Eigenschaften des Glases LiAS1822	88
4.2.5.1	Brechzahl, T_g , Ausdehnungskoeffizient	88
4.2.5.2	UV-Absorptionskante	89
4.2.6	Übertragung der Erkenntnisse auf LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020	90
4.2.6.1	OH-Absorptionsbande	91

4.2.6.2	Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften	93
4.2.6.3	Photoakustische Spektroskopie	94
4.2.7	Brechzahlen und Dispersionen ausgewählter Gläser	95
4.2.8	Beeinflussung der UV-Absorptionskante und der Färbung der Gläser	96
4.2.9	Abschätzung des Fluoridgehalts der fluoridhaltigen Gläser	98
4.3	Auswertung und Diskussion zu Yb ³⁺ -dotierten Gläsern	100
4.3.1	Bestimmung der OH-Konzentration in den betrachteten Gläsern	100
4.3.2	Energiemigration in den untersuchten Yb ³⁺ -dotierten Gläsern	105
4.3.3	Fluoreszenzquenching	108
4.3.4	Verunreinigungen und deren Auswirkungen auf das Quenchverhalten	112
4.3.5	<i>Stokes-Shift</i> und Verstärkungsspektren	114
4.3.5.1	<i>Stokes-Shift</i>	114
4.3.5.2	Verstärkungsspektren (<i>gain</i>)	116
4.3.6	Photoakustische Spektroskopie und Quanteneffizienz	118
5	Abschließender Vergleich, Zusammenfassung und Ausblick	124
A	Anhang	128
A.1	Rohstoffe	128
A.2	Verwendete Matrixelemente zur Judd-Ofelt-Berechnung	129
A.3	Weiterführende Berechnungen mittels Judd-Ofelt	130
A.4	Bestimmung der Mikroparameter für Energiemigration in Sm ³⁺	132
A.5	Brechzahlen der Gläser aus Abschnitt 4.2.7	133
A.6	Energieniveaus verschiedener Yb ³⁺ -dotierter Gläser	134
	Literaturverzeichnis	135

1 Motivation

Seit der Erfindung des MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) durch Schawlow und Townes im Jahre 1958 [1, 2, 3] und der ersten experimentellen Umsetzung des LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) durch Maiman im Jahre 1960 [4] konnte die Spitzenleistung stetig gesteigert werden. Nach Güteschaltung (engl. *Q-switching*) [5] und Modenkopplung (engl. *mode locking*) [6], wodurch bereits Leistungen von einigen Gigawatt ($1 \text{ GW} = 10^9 \text{ W}$) möglich wurden, konnte nach der Erfindung der *chirped pulse amplification* (CPA) im Jahre 1985 durch Strickland und Mourou [7] ein weiterer Sprung in den maximal möglichen Ausgangsleistungen [8] erreicht werden. Mit Hilfe dieser Technik können sehr intensive kurze Pulse erzeugt werden, wodurch Spitzenleistungen bis in den Petawatt-Bereich ($1 \text{ PW} = 10^{15} \text{ W}$) erreichbar sind. Dies ist möglich, da ein sogenannter *seed pulse* („Saatpuls“ oder „Startpuls“) zunächst zeitlich gestreckt und anschließend verstärkt wird. Dieser Puls kann nun praktisch bis zur Zerstörschwelle des jeweiligen Verstärkermaterials verstärkt werden. Nach der Verstärkung erfolgt die zeitliche Kompression, wodurch zwar die Pulsenergie E ($E = P \cdot t_P$) in nullter Näherung konstant bleibt, aber durch die Verkürzung der Pulsdauer t_P die Pulsleistung P sehr stark ansteigt ($P = E \cdot t_P^{-1}$). Je nach Fokussierung dieses Pulses können so kurzzeitig Strahlungsintensitäten von bis zu $10^{21} \text{ W cm}^{-2}$ auftreten. Die hiermit verbundene hohe elektrische Feldstärke beträgt ca. 10^{14} V m^{-1} und liegt mehr als zwei Größenordnungen über der Feldstärke durch die Elektronen im Atom gebunden werden [8]. Das genügt, um sogar schwere Atome komplett zu ionisieren (z.B. $\text{U} \rightarrow \text{U}^{82+}$). Mit Strahlungsintensitäten dieser Größenordnungen können verschiedene hochinteressante Phänomene in der Physik, aber auch in der Medizin, erforscht werden.

Im POLARIS Projekt [9, 10, 11, 12] wird bspw. die Laser-Teilchenbeschleunigung (z.B. Protonenbeschleunigung [13, 14, 15]) für z.B. die Krebstherapie untersucht. Die Krebstherapie mittels Protonenstrahlen bietet den Vorteil der lokalisierten Zerstörung von bösartigem Gewebe durch die Anpassung des sogenannten Bragg-Peaks (maximale Energiefreisetzung bei bestimmter Eindringtiefe) im Gewebe [16] durch die gewählte Protonenenergie. Weitere Möglichkeiten, die solch hochintensive Laserpulse bieten, sind die Kernfusion [17, 18], die Erzeugung von Röntgenstrahlung (n-te Harmonische) [19] bzw. Laser-Kiefeld-Teilchenbeschleunigung (engl. *Laser-wakefield-acceleration*) [20].

Bislang konnten Petawatt-Laserpulse z.B. im Nova-Projekt des Lawrence Livermore National Laboratory im Jahre 1999 erzeugt werden [21]. In diesem System wurde eine Laserspitzenleistung von 1,5 PW durch den Einsatz einer Kombination aus Ti:Sa (Titan-dotierter Saphir-Einkristall) bzw. blitzlampengepumptem Nd:Glas (APG-1, LG-750, LHG-8) als Verstärkermaterial erzeugt. Neuere Projekte verwenden Yb^{3+} als aktives Ion, da hier u.a. ein geringerer Quantendefekt (*Stokes-Shift*) als im Falle von Nd^{3+} vorliegt. Dadurch wird eine höhere Pulsfolgefrequenz durch geringeren

Wärmeeintrag im Verstärkermaterial möglich. Yb^{3+} -basierte Hochleistungs-Laser-Projekte sind z.B. PEnELOPE [22], LUCIA [23], DiPOLE [24] HiLASE [25], Mercury [26] und Genbu [27, 28]. PEnELOPE (HZDR Dresden) ist dem POLARIS Projekt sehr ähnlich. Auch hier werden Pulsleistungen im Bereich von einem PW angestrebt. Andere Projekte, z.B. ELI [29], XCELS [30] und VULCAN 10 PW [31] zielen sogar auf noch höhere Pulsleistungen von mehr als 10 PW ab.

Das POLARIS Projekt, welches im Mittelpunkt der hier getätigten Untersuchungen steht, verwendet bislang Yb^{3+} -dotierte Materialien wie $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ -Einkristalle bzw. $\text{Yb}:\text{Fluorid-Phosphat-Glas}$ (FP-Glas). Die Präparation der Verstärkermaterialien ist sehr aufwendig. Diese müssen hierzu einer sehr genauen optischen Politur bzw. Ionenätzung unterzogen werden und die Oberfläche muss mit einer Antireflexionsschicht versehen werden. Diese vorbereitenden Maßnahmen sind neben einer hohen Homogenität des Materials essenziell für den Betrieb eines Hochleistungs-CPA-Lasersystems. Kristalline Materialien bieten den Vorteil einer hohen Wärmeleitfähigkeit, durch die eine einmal eingebrachte Wärme schnell abgeführt (dissipiert) werden kann. Kristallbaufehler wie z.B. Versetzungen bzw. Kleinwinkelkorngrenzen [22] sind allerdings ein Problem, welche die Zerstörschwelle dieser Materialien negativ beeinflussen. Gläser wie z.B. FP-Gläser besitzen keine kristalline Struktur und können in hoher optischer Qualität hergestellt werden. Das Fehlen einer Kristallstruktur führt allerdings zu einer (ca. Faktor 10) geringeren Wärmeleitfähigkeit. Sowohl CaF_2 als auch FP-Gläser besitzen relativ hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten, wodurch beim Laserbetrieb im POLARIS eine durch Thermoschock hervorgerufene Zerstörung des Verstärkermaterials beobachtet wird. Im folgenden Bild ist beispielhaft ein während des Laserbetriebs zerstörter $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ Einkristall abgebildet.



**Abbildung 1.1: Zerstörter $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ Einkristall nach einigen Laserexperimenten im POLARIS;
Foto: M. Tiegel**

Die oben beschriebene, aufwendige Präparation macht dieses thermo-mechanische Versagen des Materials zu einem nicht zu unterschätzenden Kostenfaktor beim Aufbau und Betrieb des POLARIS. Alumosilicatgläser (AS-Gläser) weisen im Gegensatz zu CaF_2 bzw. FP-Glas deutlich geringere thermische Ausdehnungskoeffizienten auf und sollten vom thermo-mechanischen Standpunkt aus gesehen eine längere Standzeit aufweisen und diesen Kostenfaktor senken. Des Weiteren zeigten

Voruntersuchungen an Yb^{3+} -dotierten Magnesium-Alumosilicatgläsern potenziell vorteilhafte Emissionsspektren. Außerdem konnte am Institut für Photonische Technologien (IPHT) in Jena für spezielle Yb^{3+} -dotierte Lanthan-Alumosilicatgläser bereits Lasertätigkeit nachgewiesen werden [32, 33]. Die Spektren dieser Gläser waren vergleichbar mit den zuvor genannten Magnesium-Alumosilicatgläsern. Der im POLARIS erzeugte *seed pulse* kann aufgrund dieser breiten Emission potenziell optimal verstärkt werden, was zu einem geringen *gain narrowing* (Verschmälerung der Pulsbandbreite nach Verstärkung) [34] führen könnte. Auch Kombinationen von verschiedenen Gläsern sind denkbar, um das *gain narrowing* weiter zu kompensieren [8].

Eine weitere Eigenschaft, die in den Alumosilicatgläsern vorliegen sollte, ist eine relativ hohe Fluoreszenzlebensdauer. POLARIS wurde von Beginn an für Materialien mit relativ hoher Fluoreszenzlebensdauer konzipiert [9]. Dementsprechend sollten die hier zu entwickelnden Alumosilicatgläser auf eine hohe Fluoreszenzlebensdauer hin optimiert werden. Einen Hinweis auf die Beeinflussbarkeit der Fluoreszenzlebensdauer durch die Glasstruktur geben Untersuchungen an FP-Gläsern. In diesem System konnte u.a. festgestellt werden, dass eine geringe maximale Phononen-Energie (Schwingungsenergie der Ionen im Glas) zu einer hohen Fluoreszenzlebensdauer führt [35, 36]. In Alumosilicatgläsern sollte diese maximale Phononen-Energie in gewissen Bereichen ebenfalls variiert werden können [37, 38, 39] und so eine Anpassung der Fluoreszenzlebensdauer ermöglichen.

Hohe Quanteneffizienzen sind neben den bisher beschriebenen Eigenschaften eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit des Materials in Hochleistungslasern. Diese sollte auch über einen gewissen Konzentrationsbereich, wie z.B. in FP-Gläsern gezeigt wurde [36, 40], erhalten bleiben. Einen sehr großen Einfluss auf die Quanteneffizienz kann im Glas gelöstes Wasser bzw. im Glas vorhandene Hydroxyl-Gruppen (OH-Gruppen) haben. Im Vergleich zu häufig als Laserglas eingesetzten Phosphatgläsern besitzen Alumosilicatgläser eine geringere OH-Löslichkeit. Unter Umgebungsbedingungen geschmolzene Phosphatgläser (Natrium-Alumo-Phosphat) [41] besaßen bspw. einen um den Faktor 10 höheren OH-Gehalt als Magnesium-Alumosilicatgläser [42]. Um einen mit letzteren Gläsern vergleichbaren OH-Gehalt in den zuerst genannten Phosphatgläsern einzustellen, mussten die Gläser unter trockener Atmosphäre geschmolzen werden. Durch eine andere Glaszusammensetzung können zwar (für Phosphatgläser) relativ geringe OH-Gehalte erhalten werden [43], diese liegen jedoch nach wie vor deutlich höher als in Alumosilicatgläsern.

Hauptziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist die Bereitstellung eines Materials, welches für den Einsatz im POLARIS aus spektroskopischer und thermo-mechanischer Sicht geeignet ist. Ziel dieser Arbeit ist es nicht die Homogenität des Glases zu optimieren.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Zunächst wird ein allgemeiner Überblick über die Anforderungen und Einflüsse im POLARIS-Projekt gegeben. Vor allem die Beeinflussung der Quanteneffizienz, allgemein, aber auch glasspezifisch, steht hierbei im Vordergrund. Im zweiten Teil werden Voruntersuchungen anhand von Sm^{3+} -dotierten Gläsern vorgestellt, deren Zweck es ist die Auswirkungen der Glaszusammensetzung auf die Fluoreszenzlebensdauer und die thermische Ausdehnung zu ergründen. Diesbezüglich optimierte Gläser werden anschließend, im dritten Abschnitt, mit Yb^{3+} dotiert und hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit der Quanteneffizienz (anhand von Messungen der Fluoreszenzlebensdauer und Photoakustischer Spektroskopie) optimiert.

2 Stand des Wissens

Lasermaterialien für den Anwendungsfall POLARIS sind sehr hohen Belastungen ausgesetzt und müssen vielen Anforderungen genügen. Zunächst sind die Kenntnis des Aufbaus des POLARIS und die spezifischen Anforderungen von hohem Interesse. Nachdem die anwendungsspezifischen Anforderungen beschrieben wurden, ist die materialspezifische Beeinflussbarkeit zu beleuchten. Die Beeinflussung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Lasereigenschaften stehen hierbei im Vordergrund.

2.1 Aufbau des POLARIS

Das Akronym POLARIS steht für „Petawatt Optical Laser Amplifier for Radiation Intensive experimentS“. Ziel ist die Erzeugung von Laserpulsen mit Leistungen von einem Petawatt ($1 \text{ PW} = 10^{15} \text{ W}$, eine Billion Watt) mit einer Pulsdauer von ca. 150 Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Dies entspricht einer Pulsenergie von 150 Joule. Um Laserpulse dieser Größenordnung zu erzeugen, macht man sich die „*chirped pulse amplification*“ (kurz CPA) zu Nutze [7]. Ausgangspunkt ist ein Laserstartpuls, ein sogenannter *seed pulse*, erzeugt durch ein Ti:Sa-Laser (Zentrumswellenlänge ca. 1030 nm, FWHM ca. 20 nm, Pulsdauer = 85 fs, Pulsenergie = 2,1 nJ nach [44]). Dieser Puls wird aufgrund der spektralen Breite (20 nm bzw. 5,65 THz) mit Hilfe einer Gitteranordnung [45, 46] zeitlich von 85 fs auf 2,6 ns gestreckt [44]. Hierdurch sinkt die Intensität I bzw. Leistung des Pulses P , nicht aber die Pulsenergie E_P ($E_P = P \cdot t_P$). Der Puls verfügt nach dieser Gitteranordnung über einen sogenannten *up-chirp* (zeitlicher/ räumlicher Anstieg der Frequenz). Über verschiedene Verstärkerstufen (A1 bis A5), deren Herzstück jeweils ein Yb^{3+} -dotiertes Verstärkermaterial ist, folgt nun die Verstärkung des Pulses. Bei der Verstärkung erhöht sich die Pulsleistung P und die Pulsenergie E_P .

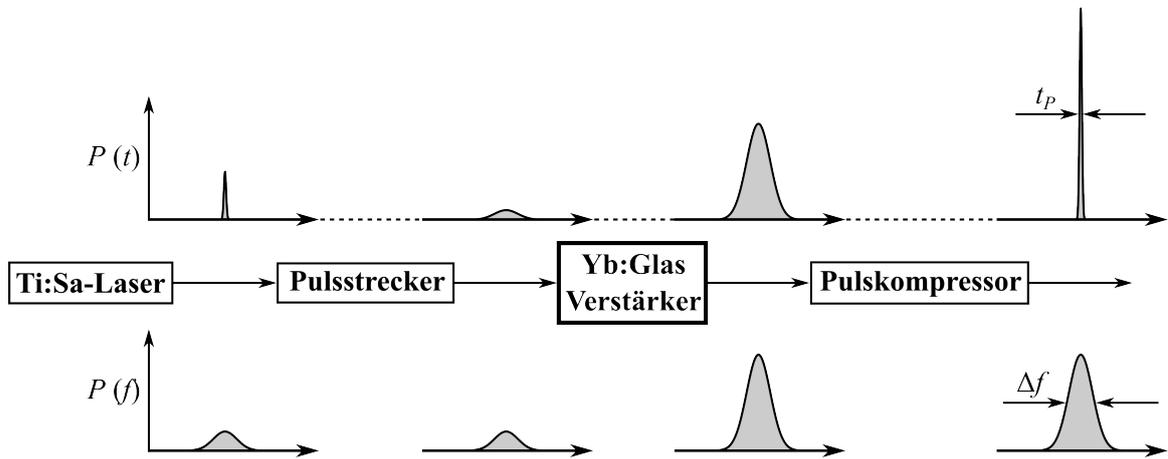


Abbildung 2.1: Prinzipskizze der *chirped pulse amplification* (CPA) im POLARIS (in Anlehnung an [8]); $P(t)$ – zeitliche Abhängigkeit der Pulsleistung, $P(f)$ – Frequenzabhängigkeit (spektrale Abhängigkeit) der Pulsleistung

Nach erfolgter Verstärkung über mehrere Verstärkerstufen – regenerative Verstärker (A1, A2) und Multipass-Verstärker (A2 $\frac{1}{2}$, A3, A4, A5) [10] – erfolgt die zeitliche Kompression des verstärkten Laserpulses ebenfalls über eine Gitteranordnung (nach Treacy [47]). Durch die Kompression wird in Analogie zur Pulsstreckung die Energie in nullter Näherung konstant gehalten aber die Pulsleistung durch Pulsverkürzung erhöht. Die Fläche unter der $P(t)$ -Kurve in Abbildung 2.1 ist ein Maß für die Energie des Pulses und bleibt bei Pulskompression unverändert. Hierdurch ändert sich die Höhe der Laserleistung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das in Abbildung 2.1 nicht genau maßstabsgetreu dargestellt. Die unteren Kurven in Abbildung 2.1 geben die spektrale Leistungsverteilung des Laserpulses an. Bei verlustfreier Streckung und Kompression sowie homogener Verstärkung des Laserpulses ändert sich die spektrale Verteilung bzw. die spektrale Breite nicht. Entscheidend für die Komprimierbarkeit eines Laserpulses ist seine spektrale Breite Δf ($\Delta\lambda$). Da Pulsdauer t_P und Bandbreite Δf über das aus der Fouriertransformation folgende Pulsdauer-Bandbreite-Produkt [48] miteinander verknüpft sind, ist die Komprimierbarkeit beschränkt. Für einen linear gecirpten Gauss-Puls mit der allgemeinen Formel für das zeitabhängige elektrische Feld $E(t)$ des Pulses [49]:

$$E(t) = \frac{E_0}{2} \cdot \exp(-a \cdot t^2) \cdot \exp(i \cdot (2\pi \cdot f + b \cdot t) \cdot t) \quad (2.1)$$

gilt folgende Beziehung für das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt:

$$t_P \cdot \Delta f \geq \frac{2 \cdot \ln(2)}{\pi} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{b}{a}\right)^2} \quad (2.2)$$

Die geringsten Werte für $t_P \cdot \Delta f$ liegen bei Abwesenheit des *chirp* ($b = 0$) mit 0,44 vor. Werden nun innerhalb der Verstärkeranordnung nicht alle Wellenlängen des *seed pulse* gleichmäßig verstärkt, führt das zu einer Verringerung der Bandbreite (*gain narrowing*) und damit zu einer Erhöhung der minimal möglichen Pulsdauer des Laserpulses und letztendlich zu einer geringeren Pulsspitzenleistung. Das bedeutet, das Verstärkermaterial sollte eine breite, gleichmäßige Verstärkungskurve (*gain*) im Bereich von ca. 1030 ± 30 nm aufweisen. Der Verstärkungsfaktor ist gegeben durch [48]:

$$G(\lambda, d) = \frac{I(\lambda, d)}{I_0(\lambda)} = \exp[g(\lambda) \cdot d] = \exp[(-\sigma_{abs}(\lambda) \cdot N_g + \sigma_{em}(\lambda) \cdot N_a) \cdot d] \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnen σ_{abs} bzw. σ_{em} Absorptions- bzw. Emissions-Wirkungsquerschnitte, N_g die Anzahl der anregbaren Teilchen im Grundzustand und N_a die Anzahl der anregbaren Teilchen im angeregten Zustand und d bezeichnet die Dicke des Verstärkermaterials. $g(\lambda)$ bezeichnet das Verstärkungsspektrum (engl. *gain spectrum*). Für ein Zweiniveausystem ist es möglich, dies mit Hilfe eines Faktors β (Inversion) auf die Dotierungskonzentration des Materials $N_{ges} = N_g + N_a$ zu beziehen ($N_g = (1 - \beta) \cdot N_{ges}$ und $N_a = \beta \cdot N_{ges}$). Hieraus folgt:

$$G(\lambda, d) = \frac{I(\lambda, d)}{I_0(\lambda)} = \exp[\{\beta \cdot \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \cdot \sigma_{abs}(\lambda)\} \cdot N_{ges} \cdot d] \quad (2.4)$$

Eine breite Emission ist für Yb^{3+} -dotierte Gläser im Allgemeinen gegeben [50]. Um einen Laserpuls verstärken zu können muss das Verstärkermaterial angeregt werden und eine möglichst hohe Besetzung des angeregten Niveaus erzeugt werden. Die Anregung erfolgt im POLARIS durch Laserdiodenstacks (LDS) bei einer Wellenlänge von 940 nm und Spitzenleistungen pro Stack von 2,5 kW [51].

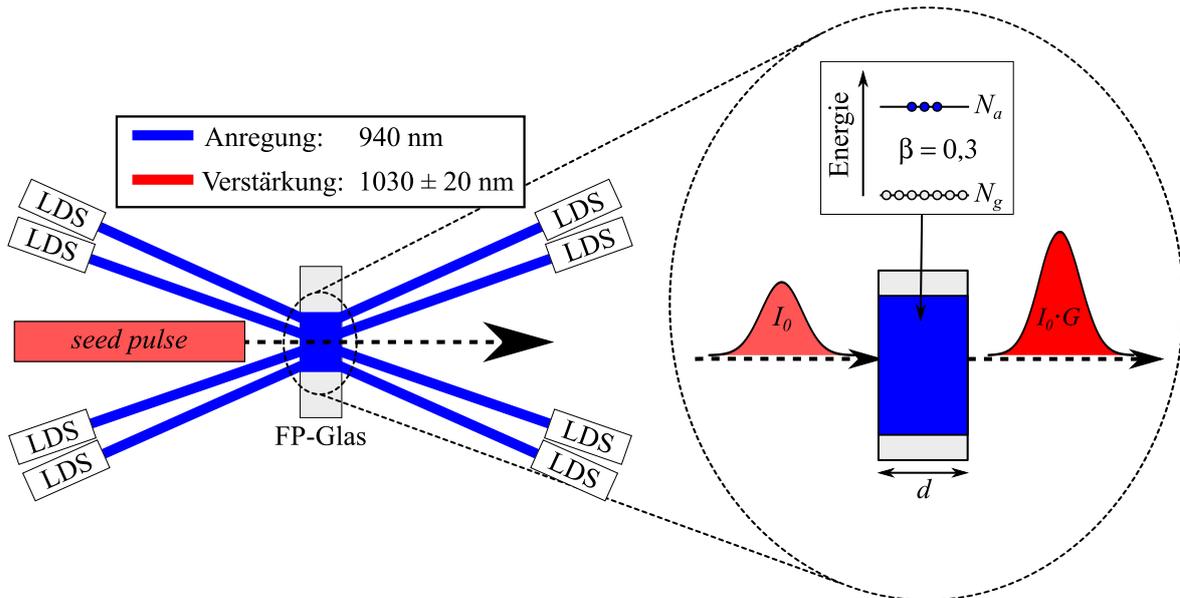


Abbildung 2.2: (links) Aufbau des A3-Verstärkers, analog zu [10]; (rechts) vergrößerte Darstellung des angeregten Volumens, 30% der anregbaren Teilchen sind in diesem Fall angeregt ($\beta = 0,3$)

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Aufbau des Verstärkers A3. Das Verstärkermaterial wird mit 8 LDS gepumpt (angeregt) und verstärkt den *seed pulse*. Die Verstärkung des *seed pulse* um den Faktor G bei einer Inversion von bspw. 30% ist schematisch im rechten Teil der Abbildung 2.2 dargestellt (Verstärkermaterial FP-Glas aus Abbildung 2.3, $d = 1$ cm, $N_{ges} = 6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$). Der Verstärker A3 ist ein Multipass-Verstärker bei dem der Puls mehrfach das angeregte Volumen passiert und auch mehrfach verstärkt wird ($G_{gesamt} = x \cdot G$, x – Anzahl der Durchgänge). Die Pumplaser werden kurz vor Ankunft des *seed pulse* für einige ms angeschaltet, um die für die Verstärkung des *seed pulse* nötige Besetzungsinversion zu erzeugen. Die Pumpdauer liegt typischerweise im Bereich

der Fluoreszenzlebensdauer der verwendeten Verstärkermaterialien. Mit steigender Pulsenergie werden für eine möglichst hohe Inversion immer mehr Diodenstacks benötigt, so sind z.B. im Verstärker A3 8 LDS (Abbildung 2.2) und im Verstärker A5 bis zu 240 LDS vorgesehen [10]. Um effizient Energie aus dem Verstärker extrahieren zu können, sollte man nahe der Sättigungsfluenz des Verstärkermaterials arbeiten [52], d.h. die Fluenz des zu verstärkenden Pulses (Pulsfluenz = Produkt aus Pulsintensität und Pulsdauer) sollte nahe der Sättigungsfluenz liegen. Die Sättigungsfluenz F_{sat} (engl. *saturation fluence*) ist gegeben durch:

$$F_{sat} = \frac{h \cdot f}{\sigma_{em}} \quad (2.5)$$

Wenn die Fluenz des zu verstärkenden Laserpulses kleiner als F_{sat} ist, so kann die im Verstärker gespeicherte Energie nicht effizient extrahiert werden und der Laserpuls muss damit häufiger den Verstärker passieren, um die gespeicherte Energie zu extrahieren. Ein großes σ_{em} führt zu einem kleinen F_{sat} und damit zu einer effizienteren Extraktion pro Verstärkerdurchgang. Im optimalen Fall ist die Sättigungsfluenz kleiner bzw. gleich der Schwellfluenz für die Zerstörung des Verstärkermaterials (Schwellfluenz, siehe Abschnitt 2.4).

Wärmeentwicklung während des Laser-Prozesses

Der *Stokes-Shift* zwischen Anregungs- (940 nm) und Emissionswellenlänge (1030 nm) bzw. dem Schwerpunkt der spontanen Emissionskurve sorgt auch bei einer Quanteneffizienz des Verstärkermaterials von 100% ($\eta = 1$) für eine Erwärmung des Verstärkermaterials. Beim Eintritt der Anregungsstrahlung (mit Intensität I_0) in das Material geht durch die Reflektivität der Oberfläche R etwas Energie durch Reflexion verloren (I_R) - Fresnel-Verluste. Die transmittierte Intensität I_T ist dann gegeben durch:

$$I_0 = I_T + I_R \quad \rightarrow \quad I_T = I_0' = (1 - R) \cdot I_0 \quad (2.6)$$

Diese Reflexionsverluste sind jedoch aufgrund von Antireflexbeschichtungen mit $R(\lambda_{Pump} = 940 \text{ nm}) = 0,2\%$ und $R(\lambda_{Laser} = 1030 \text{ nm}) = 0,01\%$ [9] sehr gering. Die im Material in der Tiefe z absorbierte Intensität $I_A(z)$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$I_A(z) = I_0 \cdot (1 - R) - I_T(z) \quad (2.7)$$

Die transmittierte Intensität der Strahlung nach Durchgang durch das Material (Tiefe z) ist gegeben durch das Lambert-Beer-Gesetz, woraus die Intensität der absorbierten Strahlung nach Gleichung 2.8 folgt:

$$I_A(z) = I_0 \cdot (1 - R) \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot z)) \quad (2.8)$$

$I_A(z)$ gibt die integral absorbierte Intensität zwischen Probenoberfläche ($z = 0$) und Tiefe z an. Um zu berechnen, wie sich die absorbierte Intensität an jedem Punkt mit steigender Tiefe z verhält, muss

$I_A(z)$ nach z differenziert werden. Dies entspricht dem Wärmestrom (Leistung) $d\dot{Q}$ pro Volumen dV (dünnes Scheibenelement mit Laserstrahlquerschnitt A und Dicke dz):

$$\frac{dI_A(z)}{dz} = \frac{d\dot{Q}(z)}{dV} = I_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \quad (2.9)$$

Unter Berücksichtigung des *Stokes-Shifts* zwischen Absorption und Emission ($1 - \lambda_{abs}/\lambda_{em}$), der Beziehung: $\dot{Q}(z) = \rho \cdot c_P \cdot dV \cdot \dot{T}(z)$ und Integration über die Zeit (bzw. Multiplikation mit der Anregungspulsdauer t_P) ergibt sich ein Temperaturanstieg ΔT in der Tiefe z von:

$$\Delta T(z) = \left(1 - \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}}\right) \cdot \frac{1}{\rho \cdot c_P} \cdot I_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \cdot t_P \quad (2.10)$$

Der *Stokes-Shift* liegt für Yb^{3+} -dotierte Materialien meist unter 10 %, d.h. lediglich 10 % der absorbierten Strahlung werden bei einer angenommenen Quanteneffizienz von 100 % (im Idealfall) in Wärme umgewandelt. Wenn ein Verstärkermaterial eine Quanteneffizienz von unter 100 % ($\eta < 1$) aufweist, so gehen Teile der absorbierten Strahlung vollständig in Wärme über und der Temperaturanstieg kann wie folgt berechnet werden:

$$\Delta T(z) = \left(1 - \eta \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}}\right) \cdot \frac{1}{\rho \cdot c_P} \cdot I_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z) \cdot t_P \quad (2.11)$$

Das bedeutet, anstatt der Umwandlung von ca. 10 % der eingebrachten Pumpleistung geht ein Anteil von $(1 - \eta)$ vollständig in Wärme über. Dies führt dann zu einer verstärkten Erhitzung des Materials, welche auch zur Zerstörung führen kann. Aus Gleichung 2.11 folgt weiterhin, dass die Erwärmung an der Oberfläche ($z = 0$) am größten ist.

Aus den oben aufgeführten Einflüssen ergeben sich für den Einsatz im POLARIS folgende Anforderungen an das Verstärkermaterial:

- Homogene Verstärkung (spektral breites, homogenes Emissionsprofil) des Ti:Sa *seed pulse*, zum Erreichen einer guten Komprimierbarkeit des verstärkten Laserpulses
- Relativ hohe Fluoreszenzlebensdauer, zur effizienten Speicherung der Anregungsenergie im Verstärkermaterial [49].
- Hohe Quanteneffizienz, damit die eingebrachte Wärmemenge möglichst gering gehalten wird und ein möglichst hoher Anteil der Anregungsenergie genutzt werden kann.
- Hohe Thermoschockbeständigkeit, damit das Material einer hohen Wärmelast widerstehen kann.

Der erste Punkt ist in Gläsern durch die inhomogene Verbreiterung aufgrund der amorphen Struktur zumeist gegeben [49, 53]. Sie variiert jedoch etwas mit der Glaszusammensetzung [40, 41, 50, 54, 55]. Einflüsse auf die Quanteneffizienz, die Fluoreszenzlebensdauer und auf die Thermoschockbeständigkeit werden im Folgenden beschrieben.

2.2 Seltenerd-Ionen und ihre optischen Übergänge

Atome der hier betrachteten seltenen Erden (Yb und Sm) besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{N+1} 6s^2$, wobei N für die Anzahl der 4f-Elektronen steht. In trivalenten Seltenerd-Ionen (mit $2 \leq N \leq 13$) werden ein 4f und zwei 6s Elektronen abgegeben und die Elektronenkonfiguration ist folgende: $[\text{Xe}] 4f^N$. Die 5s- und 5p-Elektronen (der $[\text{Xe}]$ -Konfiguration) besitzen eine geringere Energie als die 4f-Elektronen, liegen aber räumlich gesehen weiter außen und schirmen damit die 4f-Elektronen von der Umgebung ab [53, 56]. Dies führt dazu, dass die Übergänge zwischen den 4f-Elektronen kaum von der Umgebung der Seltenerd-Ionen beeinflusst werden.

Elektrische Dipol-Dipol-Übergänge innerhalb der f-Schale (f-f-Übergänge) sind paritätsverboten (keine Änderung der Parität – Laporte-Auswahlregel) und sollten deshalb nicht beobachtet werden [53]. Aufgrund von Umgebungseffekten (z.B. Fehlen einer Inversionssymmetrie) kann dieses Verbot jedoch teilweise aufgehoben werden, wodurch elektrische Dipol-Dipol-Übergänge der seltenen Erden zwar beobachtet werden können, aber dennoch geringe Intensitäten aufweisen. Die trotz Laporte-verbots auftretenden elektrischen Dipol-Dipol-Übergänge werden häufig als *induzierte* elektrische Dipol-Dipol-Übergänge bezeichnet [57]. Weitere auftretende Übergänge wie z.B. magnetische Dipol und elektrische Quadrupolübergänge sind bezüglich der Laporte-Auswahlregeln nicht verboten, weisen aber, trotz Abwesenheit des Paritätsverbotes, sehr geringe Intensitäten auf und sind in der Regel schwächer als *induzierte* elektrische Dipol-Dipol-Übergänge [53]. Makroskopisch äußern sich diese Eigenschaften in meist nur schwacher Färbung der dotierten Materialien (schwache Absorption), geringer spektraler Breite der Übergänge und geringer spektraler Varianz der Übergänge in unterschiedlichen Materialien (Abschirmung der f-Elektronen).

2.2.1 Das aktive Ion Yb^{3+}

Das im POLARIS zur Verstärkung der Laserstrahlung verwendete Ion ist Yb^{3+} . Es besitzt im Energiebereich zwischen 0 und 50000 cm^{-1} lediglich zwei Energieniveaus, resultierend aus der fast vollbesetzten 4f-Schale ($[\text{Xe}] 4f^{13}$). Die Elektronenkonfiguration des Grundniveaus (0 cm^{-1}) führt zur Bezeichnung $^2F_{7/2}$ und die des angeregten Energieniveaus (ca. 10000 cm^{-1}) trägt die Bezeichnung $^2F_{5/2}$. In jedem Fall liegt eine 4f-Elektronenkonfiguration des Yb^{3+} -Ions vor. Die Lage der 4f-Energieniveaus wird, wie für alle Seltenerd-Ionen, nur geringfügig von der Umgebung beeinflusst. Nichtsdestotrotz führt das umgebende elektrische Feld (Kristallfeld) zu einer Aufspaltung (*Stark-Splitting*) von Grundniveau (vier Starkniveaus) und angeregtem Niveau (drei Starkniveaus).

Neben f-f-Übergängen treten in Yb^{3+} auch sogenannte Charge-Transfer-Übergänge (CT-Übergänge) auf, welche auf einem Elektronenübergang von umgebenden O^{2-} -Liganden auf das Yb^{3+} -Zentralion beruhen. Diese Übergänge befinden sich im UV-Bereich des Spektrums und haben z.B. eine spezielle Bedeutung für die Langzeitstabilität von Yb^{3+} -dotierten Glasfaserlasern. Das Phänomen der Langzeitdegradation in Yb^{3+} -dotierten SiO_2 -Glasfasern ist unter dem Namen *Photodarkening* bekannt und führt zu einer Verringerung der Laserperformance nach längerem (cw-)Betrieb des Lasersystems [58]. Notwendig sind hierzu jedoch hohe Inversionen, welche im hier behandelten System nicht erreicht werden [59]. Weiterhin kann Ytterbium auch als zweiwertiges Ion (Yb^{2+}) auftreten [55]

und zeigt als solches breite und sehr intensive 4f-5d Übergänge, ebenfalls im (nahen) UV-Bereich. Diese führen zu einer intensiven Gelbfärbung des Glases [60].

Das Energieniveauschema für den Fall der f-f-Übergänge von Yb^{3+} (Abbildung 2.3, links) sowie Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte für Yb^{3+} in CaF_2 , YAG-Einkristallen [61] bzw. Fluorid-Phosphatgläsern (Abbildung 2.3, rechts) sind im Folgenden gezeigt.

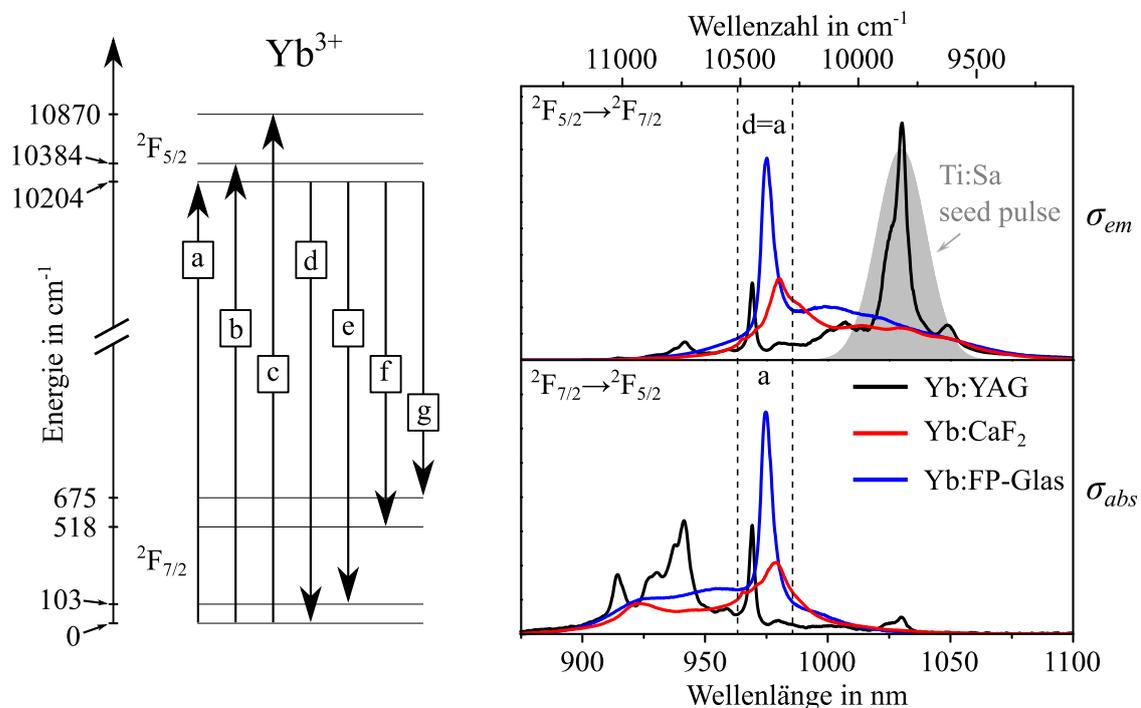


Abbildung 2.3: (links) Energieniveauschema (inkl. Stark-Niveaus) von Yb^{3+} (angegebene Stark-Niveaus für CaF_2 mit 5 mol% YbF_3 aus [62] entnommen); (rechts) Absorptions- (σ_{abs}) und Emissionsquerschnitte (σ_{em}) für Yb:YAG [61], Yb:CaF₂ [61] und Yb:FP-Glas, (zu verstärkender) Ti:Saphir *seed pulse* ist grau hinterlegt

Anhand der Wirkungsquerschnitte ist zu erkennen, dass die energetische Lage des Übergangs ${}^2F_{7/2} \leftrightarrow {}^2F_{5/2}$ durch Änderung des Wirtsmaterials kaum beeinflusst wird, wohl aber die spektrale Form der Spektren. Aus den sehr scharfen Peaks im Emissionsspektrum von Yb:YAG folgt die Tatsache, dass hiermit keine Breitbandverstärkung der Laserpulse im POLARIS möglich ist und sich Yb:YAG damit nicht für die Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen eignet. Der *seed pulse* würde hierbei hauptsächlich im Zentrum verstärkt werden, aber nur geringfügig an den Flanken (*gain narrowing*). CaF_2 und FP-Glas zeigen hingegen jeweils ein breites Emissionsspektrum, was eine breite Verstärkung ermöglicht und das *gain narrowing* minimiert.

Sehr problematisch für die spektroskopische Untersuchung von Yb^{3+} ist der Übergang „a“ bzw. „d“ in (Abbildung 2.3, links), welcher auch als Null-Phononen-Linie (engl. *zero phonon line* - ZPL) bezeichnet wird. Absorption und Emission finden hier in ähnlicher Intensität statt und es herrscht ein großer Überlapp zwischen beiden. Dieser Bereich ist in Abbildung 2.3 (rechts) durch gestrichelte Linien markiert. Emittierte Photonen mit einer Wellenlänge um 975 nm können beim Durchgang durch das Material reabsorbiert werden und machen die Messung von z.B. Emissionswirkungsquerschnitten und der Fluoreszenzlebensdauer problematisch. Spezielle Vorkehrungen müssen hierbei getroffen werden [40, 61, 63]. Aus diesem Grund sollten die Voruntersuchungen zur Optimierung der

Fluoreszenzlebensdauer anhand des Testions Sm^{3+} durchgeführt werden, da in nullter Näherung ähnliche Abhängigkeiten erwartet werden können. Die Reabsorption sollte in diesem Falle aber vernachlässigbar sein.

2.2.2 Das Testion Sm^{3+}

Sm^{3+} verfügt im Gegensatz zu Yb^{3+} über fünf 4f-Elektronen ($[\text{Xe}] 4f^5$) und besitzt aus diesem Grund eine höhere Anzahl von Variationsmöglichkeiten in der Besetzung der 4f-Schale und damit eine vielfach höhere Anzahl von Energieniveaus (198 Energieniveaus). Der Grundzustand ist $^6\text{H}_{5/2}$. Das Energieniveauschema von Sm^{3+} in wässriger Lösung ist im Folgenden dargestellt. Die Energieniveaus wurden aus [64] übernommen. Verglichen mit Sm^{3+} in LaCl_3 bzw. in LaF_3 [65] sind nur geringe Unterschiede zu beobachten, was wiederum auf der Abschirmung der 4f-Elektronen durch $5s^2$ und $5p^6$ Elektronen beruht. Ein Vergleich mit anderen Gläsern, darunter Lithium-Borat, Phosphat, Fluorid-Phosphat, zeigt ebenso kaum eine Beeinflussung der Energieniveaus mit Änderung der chemischen Zusammensetzung [66].

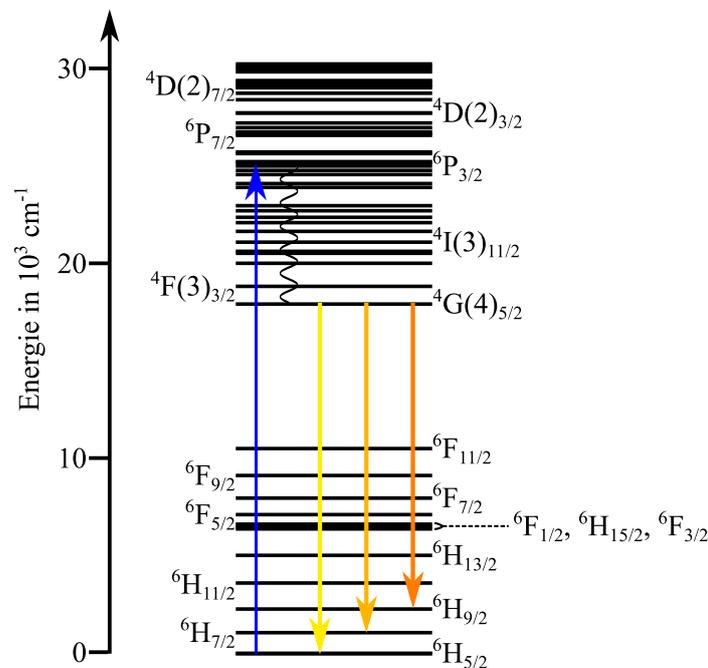


Abbildung 2.4: Energieniveauschema von Sm^{3+} in wässriger Lösung nach [64]

Abbildung 2.4 zeigt das Energieniveauschema von Sm^{3+} in wässriger Lösung. Es ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine geringe Anzahl an Energieniveaus bezeichnet, da im Energieintervall 0 bis 30000 cm^{-1} mehr als 50 Energieniveaus vorhanden sind. Die benannten Energieniveaus werden später vor allem für die Charakterisierung der Photolumineszenz benötigt. Sm^{3+} absorbiert sowohl infrarotes, sichtbares als auch ultraviolettes Licht. Fluoreszenz beobachtet man in Sm^{3+} bei Anregung mit Energien $\gtrsim 18000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \lesssim 550 \text{ nm}$). Das Fluoreszenzlicht ist hierbei orange und besteht hauptsächlich aus einer Mischung der Übergänge von $^4\text{G}(4)_{5/2}$ nach $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ [56]. Die Anregung mit einer Wellenlänge von 400 nm (blauer Pfeil, 25000 cm^{-1}) und die jeweiligen Emissionsfarben der einzelnen Übergänge sind in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

2.3 Relaxationsmechanismen in Seltenerd-dotierten Gläsern

Wird ein Seltenerd-dotiertes Material angeregt (z.B. Lichtanregung), so relaxiert das System im Anschluss in den energieärmsten Zustand (Grundniveau). Bei Seltenerd-Ionen erfolgt die Abgabe der Energie zum Teil durch Abstrahlung von Licht z.B. im sichtbaren Spektralbereich (Fluoreszenz). Grundsätzlich kann der zeitliche Abfall der Fluoreszenzintensität $I(t)$ durch einen monoexponentiellen Ansatz beschrieben werden.

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-k \cdot t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.12)$$

Mit I_0 der emittierten Lichtintensität bei der Abschaltung der Anregung, t der Zeit und k der Zerfallskonstante (spontane Emissionsrate). k wird meist auch als Fluoreszenzlebensdauer $\tau = k^{-1}$ angegeben, welche die charakteristische Zeit beschreibt in der die Fluoreszenzintensität auf $e^{-1} \cdot I_0$ abgefallen ist. k ist prinzipiell zusammengesetzt aus der radiativen (strahlenden) Relaxationsrate k_R und der nicht-radiativen (strahlungslosen, engl. non-radiative) Relaxationsrate k_{NR} .

$$k = k_R + k_{NR} \quad (2.13)$$

Die radiative Relaxationsrate entspricht der ungestörten Relaxation in einem gegebenen Wirtsmaterial, wohingegen die nicht-radiative Relaxationsrate parasitäre Mechanismen beschreibt. Im Allgemeinen beobachtet man bei relativ geringer Dotierungskonzentration ein nahezu vollständig radiatives Verhalten. Mit Hilfe der gemessenen spontanen Emissionsrate k und der theoretischen radiativen Relaxationsrate k_R kann die Quanteneffizienz η (Quotient aus emittierten und absorbierten Lichtquanten) abgeschätzt werden [67].

$$\eta = \frac{k_R}{k} = \frac{\tau}{\tau_R} \quad (2.14)$$

Im Folgenden wird zunächst die Bestimmung der radiativen Relaxationsrate beschrieben und anschließend auf die nicht-radiativen Relaxationsmechanismen eingegangen.

2.3.1 Radiative Relaxation

Wie bereits beschrieben sind f-f-Übergänge paritätsverboten (Laporte-Regel). Dieses Verbot kann jedoch durch die elektrische Umgebung (Kristallfeld) bzw. durch das Fehlen einer lokalen Symmetrie (Fehlen eines Inversionszentrums) teilweise aufgehoben werden [68]. Damit kann die Beobachtung von elektrischen Dipol-Dipol-Übergängen in Seltenerd-Ionen erklärt werden. Nun hängt die Stärke des auftretenden Übergangs vom Grad der Störung ab. Die Übergangsrate für spontane Emission k_R kann allgemein durch Fermi's goldene Regel beschrieben werden [69]:

$$k_R = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle f | H | i \rangle|^2 \cdot \rho(\omega_0) \quad (2.15)$$

Hierbei bezeichnen \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum ($\hbar/2\pi$), $\langle f|H|i\rangle$ das Matrixelement für den Übergang zwischen Endzustand f und Anfangszustand i , und $\rho(\omega_0)$ ist die Zustandsdichte der Übergangsenergie (Photonendichte bei Kreisfrequenz ω_0). Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Übergangsrate (radiative Emissionsrate) in Abwesenheit parasitärer Prozesse einerseits abhängig ist von der Störung des Seltenerd-Ions bzw. dem daraus resultierenden (von Null verschiedenen) Matrixelement und andererseits von der Photonendichte. Für den Prozess der spontanen Emission sind letztere die sogenannten Vakuum-Fluktuationen, welche die spontane Emission induzieren [70].

Prinzipiell gilt (bei Vernachlässigung anderer Effekte), ein Übergang mit hoher Übergangsrate besitzt auch eine hohe Intensität und eine hohe Übergangsrate ist gleichbedeutend mit einer geringen Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Praktische Bestimmung von radiativen Übergangsraten

Für Seltenerd-Ionen mit mehr als drei optischen Übergängen (z.B. \mathbf{Sm}^{3+}) kann mit Hilfe des Judd-Ofelt-Formalismus [68, 71] unter anderem eine theoretische, radiative Übergangsrate bestimmt werden. Hierzu genügt die Messung einfacher Absorptionsspektren und die Kenntnis einiger Materialparameter (z.B. Brechzahl des Wirtsmaterials). Für Absorptionsübergänge werden die zugehörigen Oszillatorstärken berechnet und über einen least-squares-fit (kleinste Fehlerquadrate) die sogenannten Judd-Ofelt-Parameter $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ bestimmt [72].

Die Judd-Ofelt-Parameter können mit verschiedenen strukturellen Eigenschaften wie z.B. Kovalenz und Hypersensitivität (starke Beeinflussung der Intensität eines Übergangs) korreliert werden [57, 72, 73, 74]. Während die Bestimmung der Judd-Ofelt-Parameter in Abschnitt 3.2.5.1 beschrieben wird, erfolgt die Berechnung der theoretischen Übergangsrate mittels Judd-Ofelt-Formalismus in Anhang A.3 (nach [75]).

Für \mathbf{Yb}^{3+} ist es nicht möglich Judd-Ofelt-Parameter zu bestimmen, da lediglich ein Übergang vorliegt. Dennoch gibt es verschiedene Methoden auch hierfür radiative Übergangsraten anhand der \mathbf{Yb}^{3+} -Absorptions- bzw. Emissionsspektren zu berechnen. Die Berechnung der radiativen Fluoreszenzlebensdauer τ_R bzw. der spontanen Emissionsrate k_R (Einsteinkoeffizient für spontane Emission) kann mit Hilfe folgender Gleichung [76] erfolgen:

$$k_R = 8\pi \cdot n^2 \cdot c \cdot \int \frac{\sigma_{em}(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnet n die Brechzahl des Wirtsmaterials, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, σ_{em} den Emissionswirkungsquerschnitt und λ die Wellenlänge. Die Bestimmung der Emissionswirkungsquerschnitte kann durch eine sehr genaue Messung der Absorption, speziell im langwelligen Bereich des \mathbf{Yb}^{3+} -Absorptionsspektrums nach Gleichung 4.1 auf Seite 79 erfolgen. Hieraus ist nun die Berechnung der spontanen Emissionsrate bzw. der radiativen Fluoreszenzlebensdauer nach Gleichung 2.16 möglich [76]. Die Bestimmung einer radiativen Fluoreszenzlebensdauer wird jedoch in der hier vorliegenden Arbeit nicht auf diese Weise durchgeführt sondern erfolgt auf eine andere Weise (siehe Abschnitt 4.3.3).

2.3.2 Nicht-radiative Relaxation und Energietransfer

Unter der nicht-radiativen Relaxation versteht man die Überwindung von Energielücken zwischen Energieniveaus durch strahlungslose, parasitäre Prozesse. Aufgrund der relativ geringen spontanen Emissionsrate (bzw. der hohen Fluoreszenzlebensdauer) innerhalb trivalenter Seltenerd-Ionen von ca. 10^3 s^{-1} können schnelle, nicht-radiative Relaxationsprozesse zu einem effektiven Quenching (strahlungslose Desaktivierung) der radiativen Übergänge führen.

2.3.2.1 Physikalische Grundlagen von Relaxationsprozessen

Strahlungslose Relaxationsprozesse können unterteilt werden in Multiphononen-Relaxation durch Gitterschwingungen im Wirtsmaterial (k_{MPR}), Multiphononen-Relaxation durch OH-Schwingungen (k_{OH}), Kreuzrelaxation (k_{KR}) und Energieübertragung auf Verunreinigungen wie z.B. andere Seltenerd-Ionen (k_{SE} ; z.B. Tm^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , ...) bzw. Übergangsmetallionen ($k_{\ddot{U}M}$; z.B. Fe^{2+} , Cu^{2+} , ...) [77]. Hiermit ergibt sich k_{NR} aus Gleichung 2.13 zu:

$$k_{NR} = k_{MPR} + k_{OH} + k_{KR} + \sum_i k_{SE,i} + \sum_j k_{\ddot{U}M,j} \quad (2.17)$$

Im Folgenden ist die Überwindung von Energielücken innerhalb des Sm^{3+} bzw. des Yb^{3+} -Ions schematisch dargestellt. Die Darstellung wurde in Anlehnung an [77] auf das Yb^{3+} bzw. Sm^{3+} -Ion übertragen.

Multiphononen-Relaxation (k_{MPR} , k_{OH})

Bei Multiphononen-Relaxation (MPR) wird ein angeregter Zustand durch Energieübertragung auf mehrere Gitterschwingungen (z.B. Si-O-Si) (Phononen) desaktiviert (siehe hierzu auch Abschnitt 2.6). Im Allgemeinen hängt die Rate des Übergangs bzw. des Relaxationsprozesses k_{MPR} von der zu überwindenden Energielücke und der vorliegenden Phononen-Energie ab. Je geringer die Anzahl der benötigten Phononen um die Energielücke zu überwinden ist, umso höher ist die Relaxationsrate der MPR [78]. Die Anregung von Gitterschwingungen (Phononen) führt dabei stets zu einer Temperaturerhöhung des Materials. Für Gitterschwingungen des Wirtsmaterials ist diese Art der

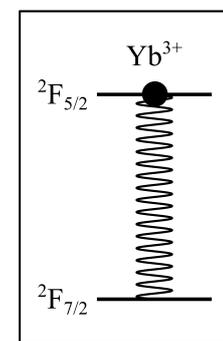


Abbildung 2.5: Multiphononen-Relaxation in Yb^{3+}

Relaxation in nullter Näherung konzentrationsunabhängig, da die Seltenerd-Ionen in jedem Fall von den Bauelementen des Wirtsmaterials umgeben sind. Auf ähnliche Art und Weise können auch Schwingungen der gegebenenfalls im Hostmaterial vorhandenen OH-Gruppen angeregt werden. Dazu müssen die OH Moleküle aber mit den Seltenerd-Ionen koordiniert sein. Hier ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Fluoreszenz der Seltenerd-Ionen durch OH-Gruppen gequenchet (desaktiviert) wird also umso größer, je höher die OH-Konzentration bzw. die Seltenerd Konzentration im Material ist. MPR ist prinzipiell sowohl für Yb^{3+} als auch für Sm^{3+} durch beide Prozesse möglich.

Kreuzrelaxation (k_{KR})

Kreuzrelaxation (KR, engl. *cross relaxation*) ist ein Prozess, welcher einen geringen Abstand zwischen gleichartigen aktiven Ionen voraussetzt, von denen eines angeregt ist und das andere sich im Grundzustand befindet. Bei niedrigen bis mittleren Anregungsleistungen ist dies in der Regel der Fall, da hier bei weitem nicht alle Seltenerd-Ionen im Wirtsmedium gleichzeitig angeregt werden. Des Weiteren muss ein entsprechendes Energieniveauschema vorliegen. Unterhalb des angeregten Energieniveaus müssen weitere Niveaus (oberhalb des Grundniveaus) vorliegen, die durch strahlungslosen Energieaustausch, bei gleichzeitiger Entvölkerung des angeregten Niveaus, bevölkert werden können. Spektroskopisch entspricht dies einer teilweisen Überlappung des Emissionsspektrums des angeregten Ions (Donor) mit dem Absorptionsspektrum des nicht angeregten Ions (Akzeptor).

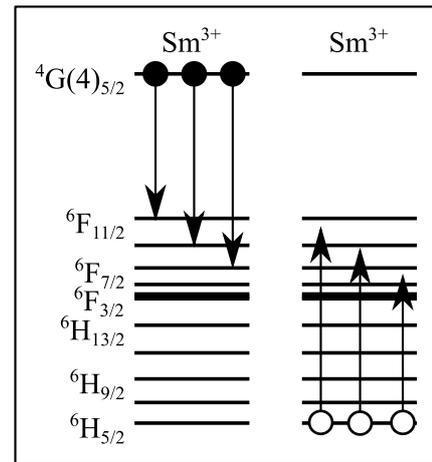


Abbildung 2.6: Kreuzrelaxation in Sm^{3+}

Eventuell verbleibende Energieunterschiede können durch Phononen-Emission bzw. -Absorption überbrückt werden. Die resultierenden niederenergetischen Zustände beider involvierter Ionen können anschließend durch MPR strahlungslos relaxieren. Eine Emission von Licht wird somit verhindert, die Fluoreszenz also gequenchet. Die absolute Wärmeentwicklung ist vergleichbar mit der der reinen MPR. KR ist für Sm^{3+} -dotierte Materialien der Hauptgrund für das Konzentrationsquenching [56]. Für Yb^{3+} ist aufgrund des einfachen Energieniveauschemas keine KR zu erwarten.

Energieübertragung auf andere Seltenerd-Ionen (k_{SE})

Anregungsenergie kann von einem Seltenerd-Ion (Donor) auf ein anderes in der Nähe befindliches Ion (Akzeptor) übertragen werden. Wie bei der KR muss dabei das Emissionsspektrum des Donorions mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptorions teilweise überlappen. Für Yb^{3+} sind hier vor allem die Ionen Er^{3+} und Tm^{3+} zu nennen, die eine nennenswerte Absorption im Wellenlängenbereich der Yb^{3+} Emission aufweisen. Geringe Energiedifferenzen können wie auch schon im Falle der KR durch Phononen-Emission bzw. -Absorption überbrückt werden. Die übertragene Energie folgt nach

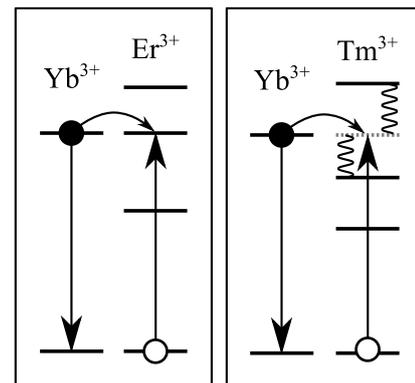


Abbildung 2.7: Energieübertragung von Yb^{3+} auf Er^{3+} (links) bzw. Tm^{3+} (rechts)

der Energieübertragung den Relaxationsmechanismen des Akzeptorions und steht (bei Ausschluss eines Rücktransfers) nicht mehr für den Laserprozess (Yb^{3+}) zur Verfügung. Jedoch geht hierbei die Energie nicht notwendigerweise in Wärme über, sondern kann entsprechend der Möglichkeiten des Akzeptorions auch für andere Prozesse, wie bspw. Fluoreszenz oder Up-Conversion genutzt werden. Energieübertragung von Yb^{3+} auf Er^{3+} findet z.B. Anwendung in optischen Glasfaserverstärkern [79].

Energieübertragung auf Übergangsmetallionen (k_{UM})

Übergangsmetalle weisen häufig breite optische Übergänge auf. Dies liegt vor allem an der stärkeren Elektron-Phonon-Kopplung verglichen mit den seltenen Erden [56]. Des Weiteren sind die Übergänge intensitätsstärker (weniger stark verboten) als die f-f-Übergänge der seltenen Erden und sind somit in der Lage deren Lumineszenz auch schon in geringen Konzentrationen über einen breiten Wellenlängenbereich stark zu beeinflussen. Für Übergänge im Wellenlängenbereich von etwa $1 \mu\text{m}$ (z.B. Yb^{3+} , Nd^{3+} , ...) sind vor allem Übergangsmetallionen Fe^{2+} und Cu^{2+} von Bedeutung [77].

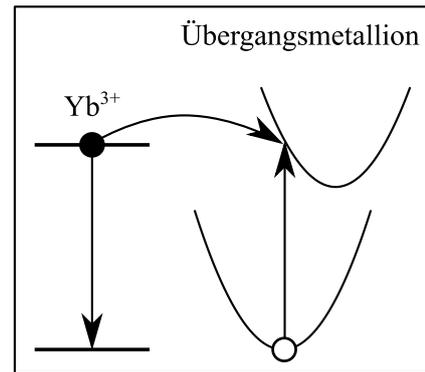


Abbildung 2.8: Energieübertragung von Yb^{3+} auf ein Übergangsmetallion (z.B. Fe^{2+})

Für Hochleistungslaser verhindert schon eine geringe Verunreinigungskonzentration (z.B. 10 ppm) an Übergangsmetallionen eine hohe Quanteneffizienz bzw. einen verlustarmen Laserprozess.

Up-Conversion und Kooperative Lumineszenz

Up-Conversion und Kooperative Lumineszenz werden vor allem dann beobachtet wenn Seltenerd-dotierte Materialien mit hohen Intensitäten angeregt werden. Bei der Kooperativen Lumineszenz emittieren zwei Yb^{3+} -Ionen kooperativ ein Photon mit doppelter Energie als beim einfachen Fluoreszenzprozess [80]. Das Emissionsspektrum ist hierbei im Allgemeinen gegeben durch die mathematische Faltung zweier Emissionsspektren miteinander. Die Kooperative Lumineszenz ist ein Hinweis auf geringe Yb-Yb-Abstände bzw. das Vorliegen von Yb^{3+} -Clustern [81]. Sind Verunreinigungen von Er^{3+} bzw. Tm^{3+} im Material vorhanden, so kann eine Energieübertragung auf diese Ionen stattfinden und Up-Conversion-Prozesse in Er^{3+} bzw. Tm^{3+} ausgelöst werden [80]. Beide Prozesse können ebenso als parasitäre Prozesse aufgefasst werden, da die Anregungsenergie zu einer Emission in einem (in diesem Fall) unerwünschten Spektralbereich führt und damit nicht für die Verstärkung der Laserstrahlung zur Verfügung steht.

2.3.2.2 Modelle zur mathematischen Beschreibung der Energieübertragung

Bei Erhöhung der Dotierungskonzentration wird der Strahlung emittierende Übergang von diversen parasitären Mechanismen überlagert, was im schlimmsten Falle zum Erliegen der Strahlungsemission führen kann. Mit einigen Ausnahmen (Übertragung auf andere Seltenerd-Ionen z.B. Tm^{3+} , Er^{3+} und Emission bei anderen Wellenlängen z.B. $2 \mu\text{m}$, $1,55 \mu\text{m}$) resultiert eine nicht-radiative Relaxation in der Erwärmung der Probe um ΔT nach Gleichung 2.11 (abhängig von der Quanteneffizienz). Förster [82] und Dexter [83] haben gezeigt, dass die Energieübertragung von einem anregten Teilchen, dem sogenannten Donor, auf ein nichtangeregtes Teilchen, dem sogenannten Akzeptor, von der Überlappung der Emissionskurve des Donors und der Absorptionskurve des Akzeptors abhängig

ist. Da diese Art der Energieübertragung auf elektrostatischer, magnetostatischer bzw. Austauschwechselwirkung zwischen beiden Fluorophoren beruht, spielt der Abstand R beider zueinander eine entscheidende Rolle. Es ist wichtig zu bemerken, dass der Prozess der Energieübertragung auf einem strahlungslosen Mechanismus beruht und keine Emission von Strahlung erfordert [53]. Mathematisch kann die (elektrische Dipol-Dipol) Energieübertragungsrates zwischen Donor und Akzeptor, P_{DA} , wie folgt beschrieben werden [83]:

$$P_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} = \frac{3 \cdot \hbar^4 \cdot c^4 \cdot Q_A}{4\pi \cdot R^6 \cdot n^4 \cdot \tau_R} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c \cdot \sqrt{\kappa}} \right)^4 \cdot \int \frac{f_D(E) \cdot f_A(E)}{E^4} dE \quad (2.18)$$

Hierbei bezeichnen C_{DA} den Mikroparameter für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum ($h/2\pi$), c die Lichtgeschwindigkeit, n die Brechzahl des umgebenden Mediums, τ_R die Fluoreszenzlebensdauer des radiativen Donorübergangs, Q_A das Integral unter der Kurve des Absorptionswirkungsquerschnitts des Akzeptors und $(\varepsilon \cdot \varepsilon_c^{-1} \cdot \kappa^{-1})$ ist ein unbekannter Korrekturfaktor für das effektive elektrische Feld im Material und wird in Übereinstimmung mit [83, 84] gleich 1 gesetzt. Der Integralausdruck in dieser Gleichung ist das sogenannte Überlappungsintegral und beinhaltet die auf $\int f_i(E) dE = 1$ normierten Linienfunktionen für Emission des Donors ($f_D(E)$) und für Absorption des Akzeptors ($f_A(E)$). E bezeichnet die Energie. Neben den hier vorgestellten elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ($P_{DA} \sim R^{-6}$) sind auch Dipol-Quadrupol- ($P_{DA} \sim R^{-8}$), Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung ($P_{DA} \sim R^{-10}$) sowie Austauschwechselwirkungen (erfordert Überlapp der Wellenfunktionen) möglich, welche aber deutlich geringere Raten aufweisen.

Diese Energieübertragung kann natürlich bei ausreichendem spektralen Überlapp auch zwischen Donorionen stattfinden, was zu einer Energiemigration führen kann. Die Anregungsenergie kann so über gewisse Strecken im Material „transportiert“ werden.

Eine Energieübertragung zwischen Donor und Akzeptor führt meist zu einer nicht-monoexponentiellen Fluoreszenzabklingkurve, welche unter Vernachlässigung der Energiemigration mit Hilfe der Inokuti-Hirayama-Gleichung beschrieben werden kann [85, 86].

$$I_{IH}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t]^{3/s}\right) \quad (2.19)$$

In dieser Gleichung bezeichnen $I_{IH}(t)$ die zeitabhängige Intensität des Fluoreszenzsignals nach dem Inokuti-Hirayama-Modell, τ_R die radiative Fluoreszenzlebensdauer, N_A die Teilchendichte der Akzeptoren, $C_{DA}(s)$ ist der Mikroparameter für die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und s gibt die Art der Wechselwirkung¹ an. $\Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right)$ ist die Eulersche Gamma-Funktion, welche z.B. für $s = 6$ den Wert $\sqrt{\pi}$ annimmt. Die Energieübertragungsrates zwischen Donor und Akzeptor P_{DA} (siehe oben) kann bei Kenntnis des Abstandes R zwischen beiden über folgende Beziehung berechnet werden:

$$P_{DA} = \frac{C_{DA}(s)}{R^s} \quad (2.20)$$

¹ $s = 6$ für Dipol-Dipol-, $s = 8$ für Dipol-Quadrupol-, $s = 10$ für Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung

Findet eine relativ (bezogen auf die Donor-Akzeptor-Energieübertragung) langsame Donor-Donor-Energiemigration statt, so liegt ein Diffusions-limitierter Relaxationsfall (engl. *diffusion-limited relaxation*) vor ($C_{DD} \ll C_{DA}$). Diese kann mit Hilfe der Yokota-Tanimoto-Gleichung (Diffusionsmodell) beschrieben werden [86, 87, 88, 89]:

$$I_{YT}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t]^{3/s} \cdot \left(\frac{1 + 10,87 \cdot Y + 15,5 \cdot Y^2}{1 + 8,74 \cdot Y}\right)^{\frac{s-3}{s-2}}\right) \quad (2.21)$$

mit $Y = D \cdot [C_{DA}(s)]^{-\frac{2}{s}} \cdot t^{1-\frac{2}{s}}$ und $D = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4\pi}{3} \cdot N_D\right)^{\frac{4}{3}} \cdot C_{DD}$

Die zusätzlichen Parameter in diesem Modell sind D der Diffusionskoeffizient für Energieübertragung zwischen den Donoren, N_D ist die Teilchendichte der Donoren und C_{DD} ist der Mikroparameter für Donor-Donor-Wechselwirkung.

Ist die Donor-Donor-Energiemigration viel schneller als die Donor-Akzeptor-Energieübertragung ($C_{DD} \gg C_{DA}$), so liegt ein Fall schneller Energiemigration (engl. *fast migration*) vor, welcher durch das Burshteinmodell (oder auch Hoppingmodell) beschrieben wird [90]:

$$I_{Bur}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_R} - W_m \cdot t\right) \quad (2.22)$$

W_m ist hierbei die Energiemigrationsrate zu Quenchzentren. Das Relaxationsverhalten ist hierbei aufgrund der schnellen Migration stets monoexponentiell. Andere Autoren verwenden das Burshteinmodell in Kombination mit dem Inokuti-Hirayama-Modell, was dann folgende Form annimmt [86, 88, 91]:

$$I_{Bur'}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t]^{3/s} - W_m \cdot t\right) \quad (2.23)$$

Die aufgeführten Beziehungen bilden eine breite Grundlage für die Bestimmung der Wechselwirkungsmechanismen angeregter (Donoren) und nicht-angeregter Teilchen (Akzeptoren). Die Gleichungen 2.19, 2.21 und 2.23 besitzen nur Gültigkeit, wenn die Anregung mit einem (verglichen mit der Fluoreszenzlebensdauer) kurzen (Laser-)Puls erfolgt. Für längere Anregungsdauern liegt eine Gleichgewichtsangregung vor und die Gleichungen müssen wie folgt transformiert werden [85]:

$$I_i^{GG}(t) = \frac{\int_0^\infty I_i^{Puls}(t') dt'}{\int_0^\infty I_i^{Puls}(t') dt'}$$

Hierbei bezeichnen $I_i^{GG}(t)$ bzw. $I_i^{Puls}(t)$ die zeitabhängige Fluoreszenzintensität nach Gleichgewichtsangregung (GG) bzw. nach Anregung mittels kurzem Puls für Modell i .

2.4 Zerstörschwelle und Zerstörungsmechanismen von Lasermaterialien

Lasermaterialien sind im Einsatz teilweise hohen Belastungen durch Strahlung ausgesetzt, woraus eine Vielzahl an möglichen Zerstörmechanismen resultiert. Diese physikalischen Mechanismen lassen sich grob nach der Lasereinwirkdauer (Pulsdauer t_P) einordnen. Der (zeitlich gestreckte) *seed pulse* des POLARIS besitzt eine Pulsdauer von ca. 2 ns wodurch hauptsächlich thermische Prozesse wie z.B. Aufschmelzen, Verdampfen des Materials [49] oder auch einfach eine thermo-mechanische Belastung eine Rolle spielen. Nach Wood [92] tritt in diesem Bereich auch die sogenannte Lawinen-Ionisation (engl. *avalanche ionization*) auf. Für Pulse mit einer Pulsdauer t_P von über 10^{-2} ns hängt die Zerstörschwelle in etwa von $t_P^{-\xi}$ ($0,4 < \xi < 0,5$) ab [93]. Leitungsbandelektronen (durch z.B. Verunreinigungen hervorgerufen) absorbieren die Strahlungsenergie, übertragen diese in Form von thermischer Energie durch Wärmeleitung an das Gitter und führen zur Erwärmung des Materials [49]. Die kinetische Energie dieser Elektronen kann des Weiteren auf weitere Elektronen übertragen werden, welche dann wiederum durch das äußere elektrische Feld des Laserpulses beschleunigt werden. Dieser Prozess ist als Lawinen-Ionisation bekannt. Die Folge ist eine sehr starke Erhitzung des Materials, was sogar zur Bildung eines Plasmas führen kann. Die Pumpenergie wird in noch längeren Pulsen (ms-Bereich) und geringeren Pulsintensitäten zugeführt. Hierbei tritt keine Lawinen-Ionisation auf und der dominierende Zerstörungsprozess basiert hauptsächlich auf thermo-mechanischen Spannungen, welche im Material induziert werden [92].

Die Charakterisierung der Zerstörschwelle (engl. *Laser-induced damage threshold*, kurz LIDT) erfolgt über die Bestimmung der Zerstörwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der eingebrachten Laserfluenz F [49]. Nicht nur der physikalische Wechselwirkungsprozess ändert sich mit Veränderung der Pulsdauer, sondern auch der Absolutwert der Zerstörschwelle. In Abbildung 2.9 ist die Schwellfluenz (Laserfluenz an der Zerstörschwelle) über der Pulsdauer (ns-Pulse) des eingebrachten Laserpulses aufgetragen und es zeigt sich eine deutliche Korrelation für alle gezeigten Materialien.

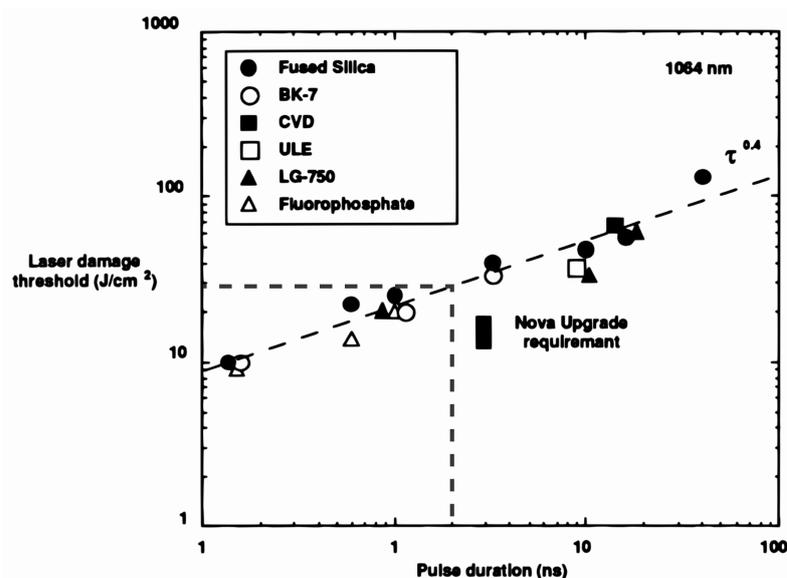


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Schwellfluenz von der Pulsdauer für verschiedene Materialien („BK7“ – Borkornglas; „CVD“ – CVD SiO₂; „ULE“ – SiO₂/TiO₂ „ultra low expansion“ Corning; „LG-750“ – Phosphatglas Schott); nach [94], verändert; die gestrichelte Linie bzw. Projektion markiert den zu POLARIS äquivalenten Pulsdauerbereich

Alle hier gezeigten Materialien ordnen sich in diese Reihenfolge ein und eine Abhängigkeit von Schwellfluenz $F_{Schwell}$ und der Pulsdauer t_P von $F_{Schwell} \sim t_P^{0,4}$ kann beobachtet werden. Die gezeigten Untersuchungen wurden bei 1064 nm (Nd:YAG) durchgeführt, was in etwa der Wellenlänge im POLARIS (1030 nm) entspricht. Für deutlich kleinere Wellenlängen sinkt die Schwellfluenz ab. Die Schwellfluenz für einen frequenzverdreifachten Nd:YAG-Puls (355 nm) ist um einen Faktor 2-3 geringer verglichen mit einem 1064 nm Puls [94].

Neben den gezeigten Abhängigkeiten ist die Oberflächenqualität für Hochleistungslaseranwendungen sehr wichtig, denn an Rissen und Poren findet eine Überhöhung des E -Feldes bzw. der Strahlungsintensität I ($I \sim E^2$) statt.

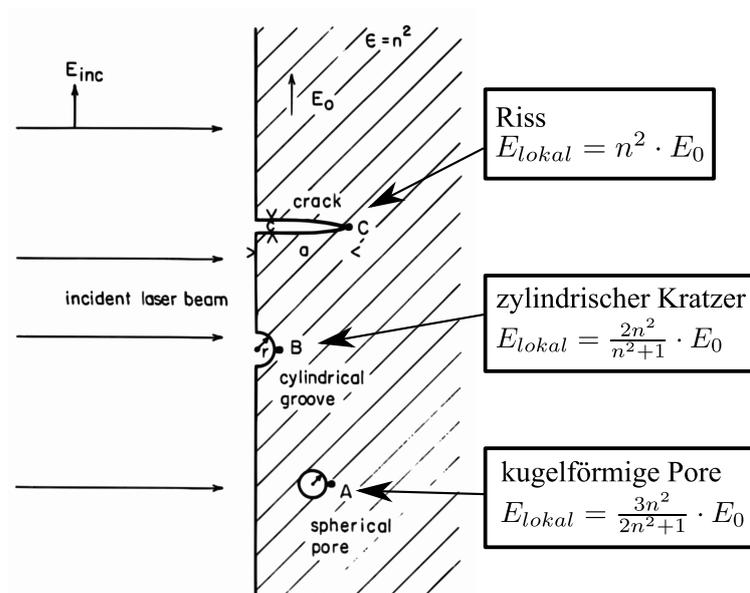


Abbildung 2.10: Auswirkung der Geometrie des Oberflächendefektes auf die Überhöhung des lokalen E-Feldes E_{lokal} , verändert nach [95]

Es zeigt sich eine Abhängigkeit der lokalen Feldüberhöhung (bezogen auf das Eingangsfeld E_0) von der Brechzahl des vorliegenden Lasermaterials und der Art des vorliegenden Defektes. Eine erhöhte Feldstärke führt wiederum zu einer Begünstigung der Lawinen-Ionisation und der damit verbundenen lokalen Schädigung des Materials.

Eine weitere wichtige Einflussgröße ist das Vorliegen von metallischen Einschlüssen wie z.B. Platin. Platin, welches standardmäßig als Tiegelmateriale bei der Glasherstellung verwendet wird, kann im Glas gelöst werden und eventuell beim Abkühlprozess wieder in metallischer Form ausgeschieden werden. Die metallischen Einschlüsse können einen Teil der eingestrahelten Energie des Laserpulses absorbieren, welcher dann vollständig in Wärme umgewandelt wird. Abhängig von der Dimension des Einschlusses und der eingestrahelten Intensität kann es lokal zu einer Erwärmung von bis zu mehreren 10000 K kommen [49], was zum Aufschmelzen, Verdampfen bzw. zu einer lokalen mechanischen Spannung führen kann. Die Pt-Löslichkeit ist in Silicaten geringer als in Phosphaten bzw. Fluoridphosphaten [96], jedoch ist hierbei die Gefahr gegeben, dass einmal gelöstes Pt wieder in der Glasmatrix als Einschluss ausgeschieden wird.

Liegt ein fehlerfreies Glas (ohne Einschlüsse bzw. Oberflächenrisse) vor, so kann es bei Intensitäten

unterhalb der Zerstörschwelle zu Effekten wie z.B. Selbstfokussierung kommen. Diese kann entweder durch die Erwärmung des Materials und ein positives dn/dT (Temperaturabhängigkeit der Brechzahl) bzw. durch eine nicht-lineare Brechzahländerung bei hohen Intensitäten $\Delta n = n_2 \cdot I$ (Kerr-Effekt) erfolgen. Letzterer Effekt kann durch das sogenannte B -Integral abgeschätzt werden [96]:

$$B = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \int_0^d n_2 \cdot I(z) dz \quad (2.24)$$

mit λ der Wellenlänge, n_2 der nicht-linearen Brechzahl und $I(z)$ der Intensität in der Materialtiefe z und d der Gesamtdicke des Verstärkermaterials. B ist ein Maß für die kumulierte nicht-lineare Phasenverschiebung. Um eine Zerstörung durch Selbstfokussierung zu vermeiden, sollte ein B -Wert von $B < 1$ eingehalten werden [9, 40]. Das heißt in der Praxis, dass die Dicke des Verstärkermaterials bei gegebenem n_2 gewisse Werte nicht übersteigen darf und führt zur Forderung eines relativ hohen Verstärkungsfaktors und damit einer relativ hohen Dotierungskonzentration im Verstärkermaterial. Dieser wiederum darf jedoch nicht zu hoch sein, um parasitäre ASE-Prozesse (*amplified spontaneous emission*) quer zur optischen Achse zu vermeiden [49]. Die schwierig zu messende Größe n_2 kann nach Boling et al. [97] mit Hilfe der Brechzahl n_d und der Abbe-Zahl ν_d wie folgt abgeschätzt werden:

$$n_2 = \frac{K \cdot (n_d - 1) \cdot (n_d^2 + 2)^2}{n_d \cdot \nu_d \cdot \left[1,517 + \frac{(n_d^2 + 2) \cdot (n_d + 1)}{6 \cdot n_d} \cdot \nu_d \right]^{1/2}} \quad (2.25)$$

$K = 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ ist hierbei eine empirische Konstante [98].

Des Weiteren sollte die optische Qualität des Glases, also die Abwesenheit von z.B. Schlieren, hoch sein, um eine Verzerrung des Strahlprofils zu vermeiden. Die Forderung für POLARIS bezüglich der Brechzahlhomogenität liegt bei $\Delta n = 10^{-6}$ [40].

Nun tritt im Laserbetrieb des POLARIS häufig das „Springen“, d.h. eine mechanische Zerstörung des Verstärkermaterials auf (siehe Abbildung 1.1), was mit der Temperaturwechselbeständigkeit gekoppelt ist. Im Folgenden werden die hierfür entscheidenden Abhängigkeiten kurz gezeigt.

2.5 Thermoschock in spröden Materialien

Werden Materialien einem raschen Temperaturwechsel unterzogen, so entsteht eine thermisch induzierte Spannung σ_{therm} aufgrund einer inhomogenen Temperaturverteilung im Probenkörper. Verschiedene Einflüsse charakterisieren die auftretende mechanische Spannung. Eine Erhöhung der Temperatur ΔT führt zu einer Ausdehnung des Materials ε . Der Proportionalitätsfaktor zwischen beiden ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α_{TE} ($\varepsilon = \alpha_{TE} \cdot \Delta T$). Eine Ausdehnung führt zu einer mechanischen Spannung σ im Probenkörper mit der Proportionalitätskonstante E -Modul ($\sigma = E \cdot \varepsilon$). Eine hohe Wärmeleitfähigkeit κ kann den Temperaturgradienten in der Probe ausgleichen und die thermisch induzierte Spannung verringern. In der Literatur existieren verschiedene Gütezahlen zur

Abschätzung der Thermoschockresistenz [99, 100]. Eine häufig verwendete ist die in Gleichung 2.26 gezeigte [101, 102]:

$$R_T = \kappa \cdot \frac{\sigma_b \cdot (1 - \mu)}{E \cdot \alpha_{TE}} \quad (2.26)$$

Hier bezeichnen κ die Wärmeleitfähigkeit, μ die Poissonzahl, E den E -Modul, α_{TE} den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und σ_b die Bruchfestigkeit des Materials. R_T ist hierbei eine Gütezahl zur Abschätzung der Thermoschockresistenz. Hohe Werte von R_T weisen auf eine hohe Thermoschockresistenz hin.

Um Aussagen über den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit treffen zu können, kann zunächst eine grobe Abschätzung über die charakteristische thermische Diffusionslänge x während der jeweiligen Pulsdauer $t = t_P$ getroffen werden. Diese ist definiert über:

$$x = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \quad (2.27)$$

mit $D = \frac{\kappa}{\rho \cdot c_P}$

Hierbei bezeichnen D die Temperaturleitfähigkeit, ρ die Dichte des Materials und c_P die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck. Ist die Abmessung des (Pump-)Strahls groß gegen x so kann angenommen werden, dass die Wärmeleitfähigkeit nicht zur radialen Ableitung der Temperatur während des Pulses ausreicht. Ist dies der Fall, so kann die Wärmeleitfähigkeit für kleine Pulsfrequenzen vernachlässigt werden. Am Beispiel von CaF_2 ($\rho = 3,18 \text{ g cm}^{-3}$, $c_P = 0,911 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 9,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; aus [102, 103]) ergibt sich bei einer Pumpulsdauer von 4 ms [104] eine charakteristische Diffusionslänge von 0,16 mm. Verglichen mit den Abmessungen des Pumpstrahls von ca. 5 mm im A2-Verstärker [11] bzw. 5 cm im A5-Verstärker [9] kann für kleine Pulsfrequenzen die Wärmeleitfähigkeit vernachlässigt werden. Die Gläser sollten noch geringere Wärmeleitfähigkeiten als CaF_2 besitzen. Nach [103] liegen diese bei etwa $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Gläser mit schweren Ionen (z.B. $\kappa(\text{SF}_2) = 0,735 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; SF2 - Schwerflintglas) weisen leicht geringere Wärmeleitfähigkeiten als Gläser mit leichten Ionen (z.B. $\kappa(\text{BK7}) = 1,114 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; BK7 - Borkronglas) auf [103]. Der Unterschied innerhalb der Gläser ist jedoch klein bezogen auf den Unterschied zwischen Glas und Kristall.

Im hier vorgestellten Anwendungsfall handelt es sich jeweils um spröde Materialien. Hierbei ist die Festigkeit, aufgrund von Oberflächendefekten, großen Schwankungsbreiten unterworfen. In der linear-elastischen Bruchmechanik definiert man die sogenannte Bruchzähigkeit K_{IC} als den Widerstand gegen instabile Rissausbreitung bei Rissöffnungsart I (senkrecht zur einwirkenden Spannung) [105]. K_{IC} ist definiert als der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_I bei der Bruchspannung (Festigkeit) $\sigma = \sigma_b$ [101, 106]:

$$K_I = Y \cdot \sigma \cdot \sqrt{a} \quad (2.28)$$

Hieraus folgt durch Substitution:

$$R_{T,IC} = \kappa \cdot \frac{(1-\mu)}{E \cdot \alpha_{TE}} \cdot \frac{K_{IC}}{Y \cdot \sqrt{a}} \quad (2.29)$$

Y ist ein Geometriefaktor und a die Tiefe des tiefsten Oberflächenanrisses. Diese Gleichung berücksichtigt das Bruchverhalten spröder Materialien statt nur deren Festigkeit. Aus Gleichung 2.29 folgt eine hohe Thermoschockresistenz bei kleinen Werten für a , E , α_{TE} , μ und großen Werten für κ und K_{IC} . Das heißt, aus technologischer Sicht muss die Oberfläche von Anrissen befreit werden, was für $a \rightarrow 0$ einen sehr großen Anstieg der Thermoschockbeständigkeit ($\sim a^{-1/2}$) zur Folge hat. Dies konnte experimentell z.B. in [102] an Gadolinium-Scandium-Gallium-Granat-Kristallen durch Anstieg der Festigkeit von 240 auf 2320 MPa nach Politur und Ätzen der Oberfläche beobachtet werden. Dies hatte ebenso einen Anstieg der Thermoschockresistenz um einen Faktor von ca. 10 zur Folge. Im POLARIS-Projekt wird beim Einsatz der Materialien auf eine gründliche Präparation der Oberfläche (Polutur und Ionenätzen) vor der Antireflexionsbeschichtung geachtet [9].

Die Bestimmung der Festigkeit von Gläsern ist sehr von der Probenpräparation, einer großen Probenanzahl und entsprechender statistischer Auswertung (z.B. Weibull-Analyse) abhängig [98, 107] und ist demnach für eine Abschätzung des Thermoschockverhaltens eher ungeeignet. Aufgrund der großen Schwankungsbreite der Festigkeit spröder Materialien und der gezeigten Abhängigkeit von der Oberflächenqualität wurde eine Ersatzgröße, die thermische Spannung σ_{therm} [108], definiert. Diese besitzt lediglich die Abhängigkeit von einfach zu ermittelnden Kenngrößen E , α_{TE} und μ , welche zudem relativ unabhängig von der Probenpräparation sind:

$$\sigma_{therm} = \frac{\sigma}{\Delta T} = \frac{E \cdot \alpha_{TE}}{1 - \mu} \quad (2.30)$$

σ_{therm} gibt den Anstieg der thermisch induzierten Spannung pro Kelvin Temperaturerhöhung an. Bei Kenntnis der absoluten Temperatur ist somit eine Abschätzung der Spannung in der Probe möglich.

2.6 Glasstruktur und thermische Ausdehnung

Glas ist ein amorpher Festkörper. Im Gegensatz zu Kristallen findet man nur Nahordnung und keine Fernordnung. Die Nahordnung bestimmt viele Eigenschaften in Gläsern. Drei verschiedene Arten von Strukturbauelementen können im Allgemeinen unterschieden werden. Netzbildner (z.B. SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , ...) bauen das Netzwerk durch über Brückensauerstoffionen miteinander verknüpfte Struktureinheiten wie z.B. SiO_4 -Tetraeder auf. Netzwerkwandler (z.B. Li_2O , Na_2O , CaO , ...) brechen dieses Netzwerk unter Bildung von Sauerstofftrennstellen auf und Zwischenoxide (z.B. Al_2O_3) können je nach chemischer Umgebung beide Funktionen ausüben [109]. Die Unterscheidung, welches Oxid welche Funktion besitzt, kann anhand der sogenannten Feldstärke F (nach Dietzel) des jeweiligen Kations getroffen werden.

$$F = \frac{Z_K}{a^2} = \frac{Z_K}{(r_K + r_A)^2} \quad (2.31)$$

Hierbei bezeichnen Z_K die Wertigkeit des jeweiligen Kations und a den Abstand zwischen Kation (mit dem Radius r_K) und Anion (also O^{2-} , mit dem Radius r_A).

Die Feldstärken der in dieser Arbeit verwendeten Kationen sind im Folgenden aufgelistet.

Tabelle 2.1: Feldstärke nach Dietzel [109, 110]

Ion	Feldstärke in \AA^{-2}	Koordinationszahl	Art
Na^+	0,19	6	Netzwerkwandler ($F \approx 0,1...0,4$)
Li^+	0,23	6	
Ca^{2+}	0,35	6	
La^{3+}	0,43	8	
Y^{3+}	0,54	8	Zwischenoxid ($F \approx 0,5...1,0$)
Zn^{2+}	0,59	6	
Al^{3+}	0,97	4	
Si^{4+}	1,56	4	Netzwerkbildner ($F \approx 1,4...2,0$)

In den hier behandelten Alumosilicatgläsern baut neben SiO_2 auch Al_2O_3 das dreidimensionale Netzwerk auf, wenn zudem eine ausreichende Menge an Netzwerkwandlern vorhanden ist. Die gebildeten Struktureinheiten sind SiO_4 bzw. $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder. Im letzteren Fall zeigt die einfach negative Ladung der $[\text{AlO}_4]^-$ Gruppe, dass ein Ladungsausgleich vorgenommen werden muss [109]. Dies erfolgt durch den Einbau von Netzwerkwandlerionen in das Glasnetzwerk. Ein n -wertiges Kation (z.B. Na^+ ($n = 1$), Ca^{2+} ($n = 2$), La^{3+} ($n = 3$)) kann theoretisch n $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder absättigen. Die Zwischenoxide Y_2O_3 und ZnO werden aufgrund der geringeren Feldstärke bei Anwesenheit von Al_2O_3 und SiO_2 wahrscheinlich Netzwerkwandlerfunktionen übernehmen und $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder analog zu La_2O_3 bzw. CaO absättigen. Anhand verschiedener Infrarotreflexionsspektren wird im Folgenden ein Einblick in die vorliegenden Struktureinheiten und deren Bestimmung bzw. Interpretation gegeben. Im folgenden Bild ist ein Infrarotreflexionsspektrum von Kieselglas (engl. *vitreous silica*, v- SiO_2) gezeigt, welches die wichtigsten Charakteristika der Spektren bzw. der Glasstruktur bereits enthält.

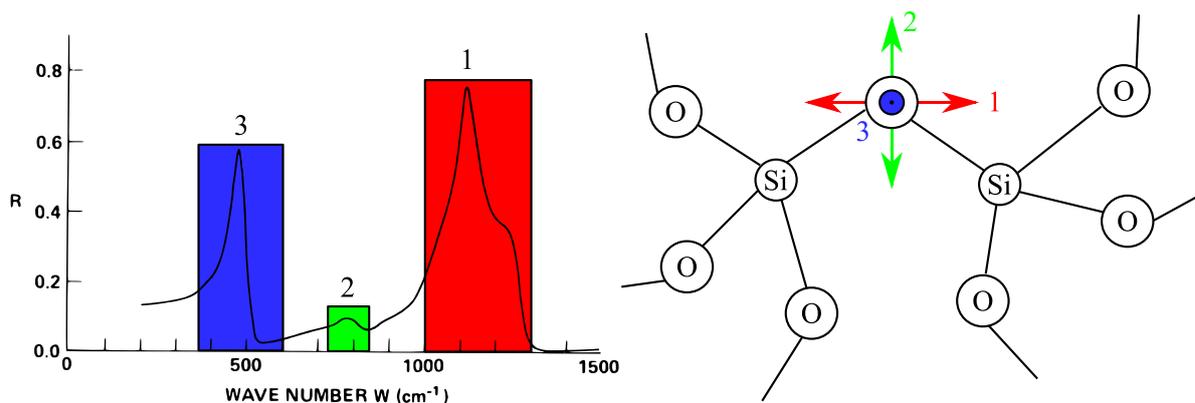
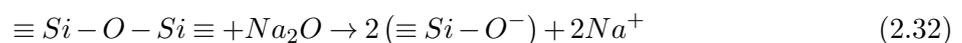


Abbildung 2.11: (links) FTIR-Reflexionsspektrum von Kieselglas nach [111]; (rechts) schematische Darstellung der räumlichen Schwingungsmoden; 1 – asymmetrische Streckschwingung, 2 – symmetrische Streckschwingung (oder Biegeschwingung), 3 – Schaukelschwingungen

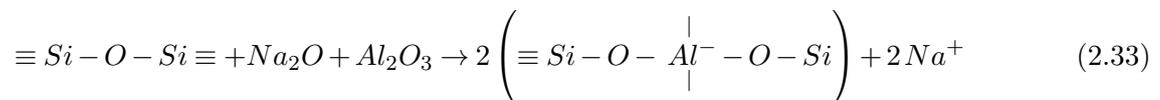
In Abbildung 2.11 sind die drei wichtigen Schwingungsbanden (links) und deren Zuordnung (rechts) enthalten. Bande 1 (rot) repräsentiert asymmetrische Streckschwingungen des brückenbildenden

Sauerstoffions bezüglich der verknüpften Siliciumionen. Bande 2 (grün) kennzeichnet die symmetrische Streckschwingung des O-Ions bzgl. der Si-Ionen. Diese kann auch als Biegeschwingung aufgefasst werden. Bande 3 (blau) repräsentiert die sogenannte Schaukelschwingung, wobei die Schwingungsrichtung senkrecht zur Darstellungsebene liegt. Kieselglas kann bei Vernachlässigung von Defekten (gebrochene Bindungen, Si=O Doppelbindungen etc. [112]) als vollständig vernetztes Netzwerk aufgefasst werden, welches zu 100% aus über Brückensauerstoffionen (engl. *bridging oxygen* – BO) vernetzten SiO₄-Tetraedern besteht.

Führt man Netzwerkwandler in das Glas ein, so führen diese zur Auftrennung der BOs und zur Bildung von Trennstellensauerstoffionen bzw. nicht-brückenbildenden Sauerstoffionen (engl. *non-bridging oxygen* – NBO). Der Vernetzungsgrad verringert sich. Am Beispiel der Einführung von Na₂O in SiO₂ ist der prinzipielle Reaktionsmechanismus im Folgenden dargestellt:



Hierdurch ändern sich sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften des Glases (Senkung von T_g , Anstieg der thermischen Ausdehnung, Verringerung der hydrolytischen Beständigkeit, etc.) [109]. Im FTIR-Reflexionsspektrum äußert sich das in der Verbreiterung der Bande 1 in Abbildung 2.11 bzw. in der Verschiebung des Bandenschwerpunktes zu geringeren Energien [38]. Ein gleichzeitiger Einbau von Al₂O₃ führt zur Bildung von [AlO₄]⁻ Tetraedern gemäß:



wodurch die Trennstellen geschlossen werden. Bei einem geeigneten molaren Verhältnis von Al₂O₃ zum jeweiligen Netzwerkwandler (z.B. Al₂O₃ : Na₂O = 1 : 1) kann somit ein hochvernetztes Glasnetzwerk entstehen. Abbildung 2.12 zeigt Infrarotreflexionsspektren von Calcium-Alumosilicatgläsern mit unterschiedlichen Al₂O₃ : CaO Verhältnissen. Hierbei hätte, aus theoretischen Gesichtspunkten, ein Verhältnis von 1 : 1 ebenso eine vollständige Vernetzung zur Folge.

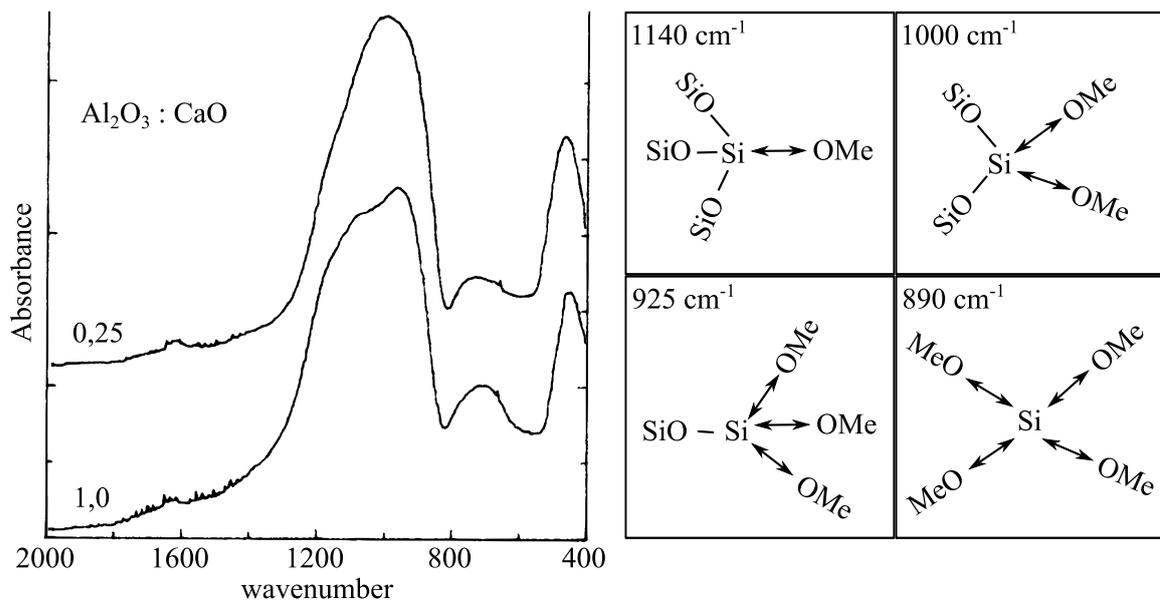


Abbildung 2.12: (links) FTIR-Reflexionsspektren von Calcium-Alumosilicatgläsern mit verschiedenen $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ -Verhältnissen; nach [39], verändert; (rechts) Zuordnungen verschiedener Phononen-Energien zu Strukturelementen; nach [113], verändert

Je mehr sich das $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ Verhältnis im obigen Bild an 1 annähert, desto stärker ausgeprägt ist die Schulter bei ca. 1200 cm^{-1} . Dies deutet auf eine höhere Vernetzung hin. In Alumosilicatgläsern ist die Bande 1 breiter als in Kieselglas, was häufig auf die Ausbildung von NBOs zurückgeführt wird. Ist nominell eine theoretische Absättigung aller $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder gegeben, so sollten keine NBOs vorliegen. Da die Bande in Alumosilicatgläsern aber trotzdem breiter wird und Schwingungen bei geringeren Energien erscheinen, wie sie normalerweise für NBOs zu beobachten sind, muss es eine andere Erklärung geben.

Si-(OAl)-Bindungen besitzen einen anderen Bindungszustand als Si-(OSi)-Bindungen, also können erstere ebenso zu einer Änderung der Schwingungsenergien beitragen. Huang und Behrmann [39] begründeten das mit dem Vorliegen von $\text{Si}-(\text{OAl}/\text{Ca})_x$ Strukturelementen in Calcium-Alumosilicatgläsern (mit $x = 0 \dots 4$). Hierbei ist das Brückensauerstoffion einerseits mit Si und andererseits mit Al oder Ca verknüpft. Verallgemeinert kann das Strukturelement mit $\text{Si}(\text{OMe})_x$ wie in Abbildung 2.12 angegeben werden, wobei Me für Al aber auch für Netzwerkwanderionen stehen kann.

Ein Charakteristikum in Alumosilicatgläsern, welche $[\text{AlO}_4]^-$ Gruppen enthalten, ist eine zusätzliche Schwingungsbande bei etwa $800\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$. Diese repräsentiert $\text{Al}\leftrightarrow(\text{OSi})_x$ -Strettschwingungen von „isolierten“ $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraedergruppen [114], d.h. ein $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder ist nicht über ein Brückensauerstoffion mit einem anderen $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraeder verknüpft.²

Die höchsten Phononen-Energien in SiO_2 -basierten Gläsern haben die asymmetrischen Si-O-Si-Strettschwingungen, welche eine Phononen-Energie von bis zu 1300 cm^{-1} (Bandenonset) besitzen. Noch höhere Phononen-Energien besitzen Hydroxyl-Gruppen, welche beim Herstellungsprozess durch die Luftfeuchtigkeit, oder die Verwendung wasserhaltiger Rohstoffe ins Glas eingebaut werden

²Die Verknüpfung von zwei $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraedern ist aus energetischen Gründen nicht bevorzugt und wird durch die Löwenstein-Regel ausgeschlossen [115]. Wobei diese Regel nicht als „harte Regel“ aufzufassen ist und vom jeweiligen Netzwerkwanderer beeinflusst wird [116].

können. In einem Infrarotabsorptionsspektrum (bzw. -transmissionsspektrum) äußern sich OH-Gruppen in Kieselglas bzw. Alumosilicatgläsern als Absorptionsbande bei etwa 3500 cm^{-1} .

Abbildung 2.13 zeigt Transmissionsspektren wie sie z.B. in Natrium-Alumosilicatgläsern zu beobachten sind [117]. Die Form der Bande reagiert deutlich auf eine Veränderung des $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnisses und die Ausbildung von BOs. Nach Scholze [118], der ähnliche Beobachtungen wie in Abbildung 2.13 machte, ist die Bande bei etwa 3500 cm^{-1} auf OH-Gruppen zurückzuführen, welche mit hochvernetzten Strukturen koordiniert sind. Bei Verringerung des Al_2O_3 -Gehalts kommt es zur Ausbildung einer Bande bei etwa 2800 cm^{-1} die auf das Vorhandensein von NBOs in der Nähe der OH-Gruppen zurückzuführen ist. Bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnis von 1:1 liegt eine breite Schwingungsbande vor, welche von der Form her der des Kieselglases ähnelt. Das Verschwinden der Bande bei 2800 cm^{-1} und der Zuwachs der Bande bei 3500 cm^{-1} kann als weiteres Indiz für die hohe Vernetzung in ladungskompensierten Alumosilicatgläsern angesehen werden. Die OH-Bande kann also auch ein Strukturindikator sein.

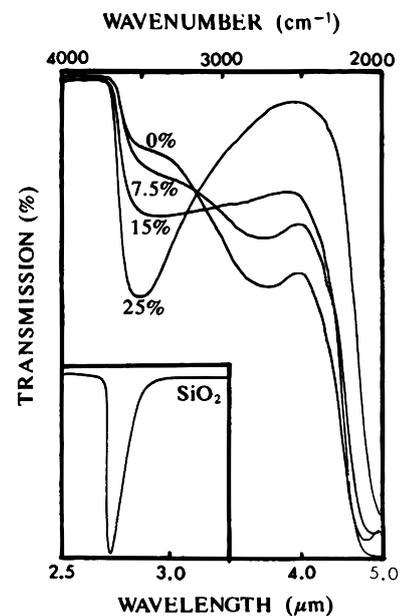


Abbildung 2.13: Auswirkung des $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses auf die OH-Absorptionsbande im Glas: $x\text{ Al}_2\text{O}_3$, $25\text{ Na}_2\text{O}$, $(75-x)\text{ SiO}_2$ (in mol%); (linksunten) OH-Bande in Kieselglas; nach [117], verändert

Der **Zusammenhang zwischen Glasstruktur und thermischer Ausdehnung** folgt aus der Vernetzung des Glases. Ein hochvernetztes Glas weist geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten auf. Kieselglas besitzt zwischen 0 und 200 °C einen Ausdehnungskoeffizienten von nur $0,5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [109], welcher bei Zugabe von Netzwerkwandlern aufgrund der Bildung von NBOs ansteigt. Die Zugabe von Al_2O_3 lässt die Ausdehnung, durch Bildung von $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraedern, wiederum sinken. Mit steigender Vernetzung steigt naturgemäß auch die Schmelzviskosität, was die Verarbeitung und Homogenisierung des Glases erschwert.

2.7 Photoakustische Spektroskopie

Mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie (kurz PAS) kann eine Wärmeentwicklung im Material nach optischer Anregung detektiert werden. Der Effekt wurde 1880 von Alexander Graham Bell entdeckt [119], in dem er einen Festkörper periodisch mit Sonnenlicht bestrahlte und mit Hilfe eines Hörrohrs ohne Verstärkung Töne wahrnehmen konnte [120]. Grund hierfür ist die periodische Wärmeausdehnung des den Festkörper umgebenden Gases, als Folge der vom Festkörper in Wärme umgewandelten, absorbierten Strahlungsenergie.

Analog zu Bell kann optische Absorption in Gasen und Flüssigkeiten und die hiermit verbundene Wärmeentwicklung mittels eines Mikrofons gemessen werden [121]. Für Festkörper besteht die Möglichkeit der Messung mittels Piezosensoren [122], die direkt die periodische Wärmeausdehnung des Probenkörpers detektieren, oder die Messung der übertragenen Wärmemenge auf das umgebende Gas [123]. Letztere benötigt zur Messung eine (die Probe enthaltende) gasdichte Kammer, welche über ein Fenster mit der optischen Anregungsstrahlung beaufschlagt werden kann. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 2.14 dargestellt.

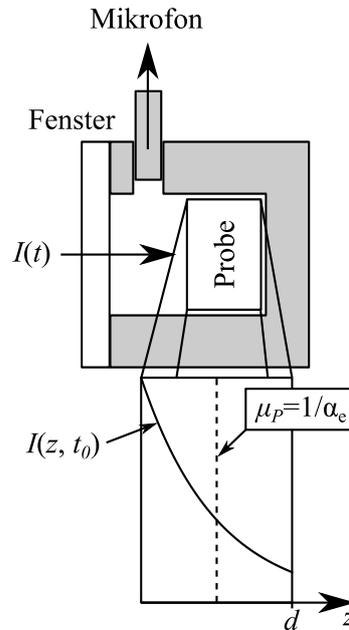


Abbildung 2.14: Prinzipskizze einer Probenkammer zur Messung der Photoakustischen Spektroskopie; (oben) Übersicht; (unten) Detailansicht mit Verlauf der Strahlungsintensität innerhalb der Probe

Rosenzweig und Gersho entwickelten im Jahre 1976 die grundlegende Theorie [124], welche wichtige Probenparameter mit der Höhe des PAS-Signals (hier als „SA“ bezeichnet) verknüpft. Die allgemeine Lösung ist sehr komplex und kann für spezielle Fälle vereinfacht werden. Drei Parameter sind von besonderer Bedeutung:

- die thermische Diffusionslänge μ_P ,
- die optische Absorptionslänge α_e^{-1} (1/e-Absorptionslänge),
- die Probendicke d .

Die Probe wird mit der Intensität $I(t)$ gemäß:

$$I(t) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + \cos(\omega \cdot t)) \quad (2.34)$$

periodisch angeregt.

Die Intensität nimmt in der Probe in z -Richtung gemäß Lambert-Beer:

$$I(z, t) = I(t) \cdot \exp(-\alpha_e \cdot z) \quad (2.35)$$

ab.

Die thermische Diffusionslänge μ_P ist gegeben durch:

$$\mu_P = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\omega \cdot \rho \cdot c_P}} \quad (2.36)$$

mit ω der Kreisfrequenz der Intensitätsmodulation, ρ der Dichte und c_P der spezifischen Wärmekapazität. In Abbildung 2.14 (unten) ist der Fall für $\mu_P = \alpha_e^{-1}$, $\mu_P < d$ beispielhaft dargestellt. In der Rosencwaig-Gersho-Theorie werden mehrere vereinfachende Fälle unterschieden, wobei in dieser Arbeit nur die folgenden zwei von Interesse sind [124].

In den hier vorgestellten Untersuchungen (Yb:CaF₂, Yb:AS) liegt jeweils der Fall der thermisch dicken Probe und je nach Dotierungsgrad eine optisch transparente ($\mu_P < d$, $\mu_P \ll \alpha_e^{-1}$ geringe Dotierung) bzw. eine optisch opake Probe ($\mu_P < d$, $\mu_P < \alpha_e^{-1}$, hohe Dotierung) vor. In beiden Fällen ist die Signalamplitude des PAS-Signals (SA) proportional zum Produkt aus α_e und μ_P . Zur Bestimmung der Quanteneffizienz η wird nach [125] der Faktor $(1 - \eta \cdot \lambda_{abs} \cdot \lambda_{em}^{-1})$ eingeführt (analog zu Gleichung 2.11), womit die Quanteneffizienz innerhalb eines PAS-Experiments mittels folgender Beziehung beschrieben werden kann:

$$SA \sim \alpha_e \cdot \mu_P \cdot \left(1 - \eta \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}}\right) \quad (2.37)$$

mit λ_{abs} der Absorptionswellenlänge und λ_{em} der Emissionswellenlänge (Schwerpunkt der Emissionskurve).

3 Voruntersuchungen mit Sm^{3+}

3.1 Experimentalteil zu Voruntersuchungen mit Sm^{3+}

3.1.1 Glasherstellung

In den Voruntersuchungen mit Sm^{3+} -Dotierung wurden Gemengeansätze für 60 g Glas gewählt. Nach dem Einwiegen der Komponenten wurden diese gemischt und in einem Achatmörser homogenisiert. Die Homogenisierung des Gemenges erleichtert die spätere Homogenisierung der Glasschmelzen [126]. Die verwendeten Rohstoffe waren SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Li_2CO_3 , LiF , Na_2CO_3 , CaCO_3 , ZnO , Y_2O_3 , La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zur Dotierung der Gläser mit Sm^{3+} kamen die Rohstoffe Sm_2O_3 oder $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ zum Einsatz. In beiden Fällen zeigten sich identische Fluoreszenzeigenschaften. Die Dotierung erfolgte additiv zur Zusammensetzung des Grundglases. Die genaue Bezeichnung der Rohstoffe ist tabellarisch im Anhang A.1 aufgeführt. Bei den verwendeten Rohstoffen wurde jeweils auf eine möglichst hohe Reinheit geachtet. Der Schmelzvorgang erfolgte bei Temperaturen von 1600 bis 1650 °C in einem Superkanthalofen. Das Tiegelmateriale war hierbei Platin. Um Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre auszuschließen, wurde der Tiegel beim Schmelzvorgang abgedeckt. Nach der Schmelzdauer von jeweils drei Stunden wurden Gläser in eine vorgeheizte Graphitform (600 °C) gegossen und anschließend in einen Kühllofen transferiert ($T > T_g$). Der Kühllofen wurde anschließend ausgeschaltet und kühlte über Nacht auf Raumtemperatur ab (Abkühlrate ca. 3 K min^{-1}).

3.1.2 Dichte

Um die Gläser mit einer konstanten Volumenkonzentration dotieren zu können, erfolgt die Bestimmung der Dichte mit Hilfe eines Helium-Pyknometers (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH, Deutschland). Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Volumenfüllung der Probenkammer durch den Probenkörper jeweils größer als 50 % war, um systematische Fehler bei der Dichtemessung auszuschließen. Die Berechnung der benötigten additiven Masse an Seltenerdoxiden SE_xO_y ($m_{\text{SE}_x\text{O}_y}$) erfolgte mittels folgender Formel:

$$m_{\text{SE}_x\text{O}_y} = \frac{N_{\text{SE}} \cdot M_{\text{SE}_x\text{O}_y}}{N_A \cdot \rho \cdot x} \cdot m_{\text{Glas}} \quad (3.1)$$

Hierbei sind: N_{SE} die Konzentration (Teilchendichte) in Ionen pro cm^3 , $M_{\text{SE}_x\text{O}_y}$ die molare Masse des jeweiligen Seltenerd-Oxids, x die Anzahl der Seltenerd-Ionen im Oxid, N_A die Avogadro-Konstante, ρ die Dichte des Glases und m_{Glas} die Masse des resultierenden Glases.

3.1.3 Brechzahlbestimmung

Die Bestimmung der Brechzahl erfolgte mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometer (PR2 VEB Carl Zeiss Jena). Das zugrunde liegende Messprinzip ist das sogenannte V-Refraktometer-Prinzip. Hierzu wurde ein 90° -Winkel an die Probe präpariert und diese dann in die V-förmige Probenhalterung (Glas mit bekannter Brechzahl für zu messende Wellenlängen) gelegt. Zwischen Probenhalterung und Probe befand sich eine Immersionsflüssigkeit (ähnliche Brechzahl wie Probe). Messgröße hierbei ist der Ablenkungswinkel des gebrochenen Lichtstrahls (bekannte Wellenlänge). Im Folgenden sind gebräuchliche Wellenlängen, bei denen Brechzahlen optischer Gläser bestimmt werden, sowie die zugehörigen emittierenden Stoffe tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 3.1: Brechzahlen, Wellenlängen und Emitter [110]

Bezeichnung	n_g	$n_{F'}$	n_F	n_e	n_d	n_D	$n_{C'}$	n_C
λ in nm	435,8	480,0	486,1	546,1	587,1	589,3	643,8	656,3
Emitter	Hg	Cd	H ₂	Hg	He	Na	Cd	H ₂

Hieraus kann, mittels folgender Beziehungen, die Abbe-Zahl ν_e bzw. ν_d des Glases bestimmt werden:

$$\nu_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}} \quad (3.2)$$

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (3.3)$$

Eine hohe Dispersion des Glases liegt vor, wenn ν_e bzw. ν_d klein ist. Die Genauigkeit der Methode liegt je nach erreichter Homogenität des Glases bei $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ [127]. Die Brechzahlen sind im Folgenden jeweils auf die letzte signifikante Dezimalstelle genau angegeben.

3.1.4 Thermo-mechanische Untersuchung

Die Messung der thermo-mechanischen Eigenschaften diente dazu die Thermoschockresistenz abschätzen zu können. Mit Hilfe der Dilatometrie wurden Parameter wie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{TE}), die Transformationstemperatur T_g (wichtig für die Kühlung des Glases) und die dilatometrische Erweichungstemperatur T_e bestimmt. Die Ultraschallprüfung (Sonic modulus) diente zur Bestimmung der elastischen Konstanten Elastizitätsmodul E , Schubmodul G und Poissonzahl μ .

Dilatometrie

Dilatometrische Untersuchungen erfolgten am Gerät DIL 402 PC (NETZSCH, Deutschland). Zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 20 mm wurden hierbei mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} auf eine Temperatur von bis zu 1000°C aufgeheizt. Die Messung der Längenänderung der Probe mit steigender Temperatur erfolgte induktiv. Dividiert man die

absolute Längenänderung $dl_{abs}(T) = l(T) - l_0$ durch die Ausgangslänge l_0 , so erhält man die relative Längenänderung $dl_{rel}(T)$. Hieraus berechnet sich der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α_{TE} für den Temperaturbereich zwischen T_1 und T_2 .

$$\alpha_{TE} = \frac{dl_{rel}(T_2) - dl_{rel}(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (3.4)$$

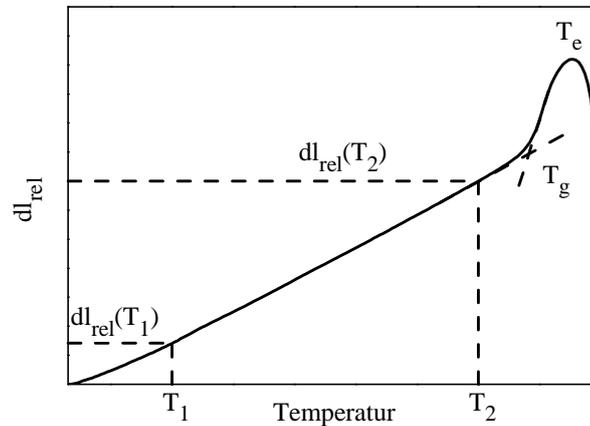


Abbildung 3.1: Prinzipskizze einer Dilatometrie-Messkurve und der enthaltenen Parameter; Kurve ist Messkurve einer hier untersuchten Probe

Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich ist, folgt nach dem linearen Anstieg ein Knick der Kurve. Dieser Bereich repräsentiert den Transformationsbereich. Der Wert der Transformationstemperatur T_g wird mit Hilfe zweier Tangenten bestimmt und ist der Schnittpunkt dieser. Die Viskosität bei T_g entspricht etwa $10^{13,3}$ dPas [109]. Der dilatometrische Erweichungspunkt T_e ist das Maximum der Kurve. Die Viskosität entspricht hier etwa $10^{11,3}$ dPas [110].

Ultraschallprüfung zur Bestimmung elastischer Konstanten (sonic modulus)

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls E , des Schubmoduls G und der Poissonzahl μ wurde der Ultraschalldetektor Krautkrämer-Branson USD 15 verwendet. Planparallele Glasproben mit einer Dicke von etwa 20 mm und einer radialen Abmessung von >10 mm (um Seitenwandeckos zu vermeiden) wurden hierbei vermessen. Ultraschallwellen mit longitudinaler und transversaler Schwingungsrichtung wurden mit Hilfe eines Senkrechtprüfkopfes (Sender und Empfänger) in die Probe eingekoppelt und die Laufzeit der jeweiligen Welle ermittelt. Die Schallgeschwindigkeit im Material ergibt sich aus dem Quotienten von bekannter Probenlänge und der ermittelten Zeitdauer, die das Signal zur Durchquerung der Probe benötigt.

Aus diesen Schallgeschwindigkeiten kann über folgende Beziehungen der Elastizitätsmodul E , der Schubmodul G sowie die Poissonzahl (Querkontraktionszahl) μ bestimmt werden [128].

$$G = \rho \cdot c_T^2 \quad (3.5)$$

$$\mu = \frac{\left[\frac{1}{2} - \left(\frac{c_T}{c_L} \right)^2 \right]}{\left[1 - \left(\frac{c_T}{c_L} \right)^2 \right]} \quad (3.6)$$

$$E = 2 \cdot G \cdot (1 + \mu) \quad (3.7)$$

Hierbei ist ρ die Dichte des Glases, c_T die transversale und c_L die longitudinale Schallgeschwindigkeit.

3.1.5 Absorptionsspektroskopie (UV-vis-NIR)

Die Charakterisierung der optischen Absorption erfolgte mit Hilfe eines UV-3101PC Spektrometers (Shimadzu, Japan). Der zur Verfügung stehende Messbereich betrug 190 bis 3200 nm. Vor der eigentlichen Messung erfolgte die Aufnahme einer Basislinie um einen Bezugspunkt $I_0(\lambda)$ zu schaffen. Anschließend wurde die Probe in den Strahlengang gebracht und die Transmission $I(\lambda)$ aufgenommen. Die dimensionslose, dekadische Extinktion $E_{10}(\lambda)$ kann hieraus mittels folgender Gleichung berechnet werden:

$$E_{10}(\lambda) = \lg \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (3.8)$$

Im Extinktionsspektrum sind verschiedene Einflussgrößen wie Absorption, Reflexion und Streuung enthalten. Zur Charakterisierung der Absorption müssen zunächst die Störgrößen Reflexion (Fresnel-Reflexion) und Streuung (Kratzer, Lufteinschlüsse) eliminiert werden. Dies geschah jeweils mit Hilfe einer numerischen Basislinienkorrektur. Aus diesem basislinienkorrigierten Spektrum ist es möglich, bei bekannter Konzentration c eines Absorbers im Glas und der Dicke der Probe d , den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (Absorptionskoeffizienten) $\varepsilon_{10}(\lambda)$ zu bestimmen.

$$E_{10}(\lambda) = \varepsilon_{10}(\lambda) \cdot c \cdot d \quad \rightarrow \quad \varepsilon_{10}(\lambda) = \frac{E_{10}(\lambda)}{c \cdot d} \quad (3.9)$$

Bei unbekannter Konzentration c verwendet man den dekadischen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{10}(\lambda)$:

$$\alpha_{10} = \frac{E_{10}(\lambda)}{d} \quad (3.10)$$

Eine weitere Möglichkeit um das wellenlängenabhängige Absorptionsvermögen eines Materials bzw. Ions auszudrücken ist der Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} . Hierzu benötigt man allerdings die natürliche Extinktion E_e . Letztere kann einfach aus der dekadischen Extinktion mittels $E_e(\lambda) = \ln(10) \cdot E_{10}(\lambda)$ berechnet werden. Der Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} errechnet sich analog zum Extinktionskoeffizienten über die Beziehung:

$$E_e(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \cdot c \cdot d \quad \rightarrow \quad \sigma_{abs}(\lambda) = \frac{E_e(\lambda)}{c \cdot d} = \frac{\ln(10) \cdot E_{10}(\lambda)}{c \cdot d} \quad (3.11)$$

Es muss darauf geachtet werden welche Definition bei welchem Verfahren angewandt wird um Missverständnisse und Verfälschungen der Messwerte zu vermeiden.

3.1.6 Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die FTIR-Messungen erfolgten an einem IRAFFINITY-1 (Shimadzu, Japan). Hierbei stand prinzipiell ein Messbereich 400 bis 4000 cm^{-1} (Wellenlänge zwischen $25\text{ }\mu\text{m}$ und $2,5\text{ }\mu\text{m}$) zur Verfügung. Die Transmission wurde im Bereich von 4000 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) bis ca. 2000 cm^{-1} ($5,0\text{ }\mu\text{m}$) gemessen, da die IR-Absorptionskante der Gläser im Bereich von 2000 cm^{-1} liegt (Oberschwingungen des silicatischen Glasnetzwerkes). Diese erfolgten im FTIR-Spektrometer analog zur oben beschriebenen Absorptionsspektroskopie (UV-vis-NIR). Zur Messung der IR-Reflexion wurde das Gerät mit einem Aufsatz für spekulare Reflexion (SRM-8000A - Shimadzu, Japan) erweitert. Die Messung der Reflexion erfolgte zwischen 400 ($25\text{ }\mu\text{m}$) und 2000 cm^{-1} ($5,0\text{ }\mu\text{m}$). Die Aufnahme der Basislinie erfolgte mit Hilfe eines Spiegels als Reflektor. Die Intensität der reflektierten Strahlung der Proben wurde dann auf diesen Wert analog zur Absorptionsmessung bezogen. Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation wurde dieses Reflexionsspektrum dann in ein Absorptionsspektrum transformiert.

3.1.7 Photolumineszenzspektroskopie

Die Ermittlung der Photolumineszenzspektren erfolgte mit Hilfe des Fluoreszenzspektrometers RF-5301PC (Shimadzu, Japan). Hierzu wurden die Proben (Dicke 10 mm , beidseitig poliert) mit einer festen Wellenlänge angeregt und die Emissionsintensität als Funktion der Wellenlänge aufgenommen bzw. die Emissionswellenlänge konstant gehalten und die Emissionsintensität als Funktion der Anregungswellenlänge aufgenommen. Im Falle der hier untersuchten Sm^{3+} -dotierten Gläser erfolgte die Messung des Anregungsspektrums bei der Emissionswellenlänge von ca. 600 nm (intensitätsreichster Übergang: ${}^4\text{G}(4)_{5/2}$ nach ${}^6\text{H}_{7/2}$). Die Messung des Emissionsspektrums erfolgte bei der Anregungswellenlänge von ca. 400 nm (intensitätsreichster Übergang: ${}^6\text{H}_{5/2}$ nach ${}^6\text{P}_{3/2}$). Je nach Glas variierte die jeweilige Wellenlänge um lediglich $2\text{-}3\text{ nm}$.

3.1.8 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer

Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer erfolgte an einem Selbstbau am Otto-Schott-Institut [129]. Hierzu wurden die Proben mittels einer gepulsten InGaN-Diode (LED 395-66-60-110, Roithner Lasertechnik GmbH, Österreich) bei einer Wellenlänge von 395 nm (Übergang ${}^6\text{H}_{5/2}$ nach ${}^6\text{P}_{3/2}$) angeregt und die Fluoreszenz bei einer Emissionswellenlänge von 600 nm (${}^4\text{G}(4)_{5/2}$ nach ${}^6\text{H}_{7/2}$) aufgenommen. Die Pulsdauer des Anregungspulses betrug ca. 20 ms , was der etwa 10-fachen Fluoreszenzlebensdauer von Sm^{3+} in diesen Gläsern entsprach. Es liegt also eine Gleichgewichtsanregung vor (vgl. Abschnitt 2.3.2.2). Das nach der Anregung (blaues Licht) emittierte Fluoreszenzlicht (orange) wurde über ein Linsensystem auf den Eingangsspalt eines Monochromators (H.25, HORIBA Jobin Yvon, Frankreich) fokussiert und mittels Photoelektronenvervielfacher (R5929, Hamamatsu Photonics K.K., Japan) verstärkt. Die Visualisierung und Speicherung des zeitabhängigen Fluoreszenzsignals erfolgte mit

Hilfe eines digitalen Oszilloskops (TDS2012, Tektronix, USA). Typische Fluoreszenzabklingkurven sind im Folgenden abgebildet.

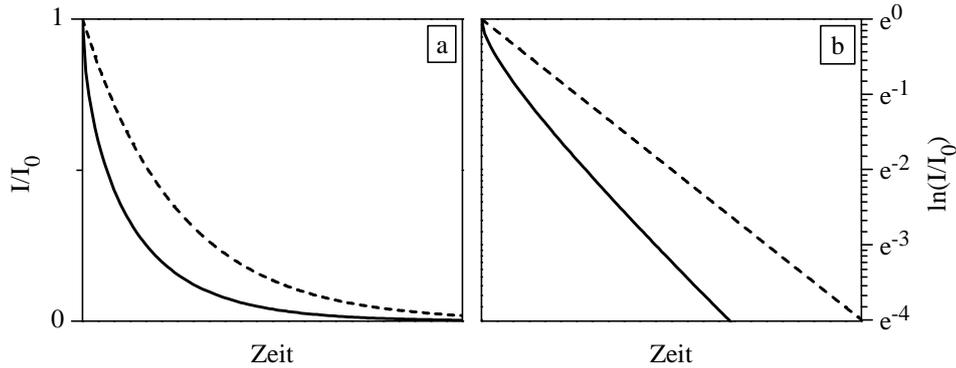


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung von Fluoreszenzabklingkurven; gemessene Kurven mit linearer Skalierung (links); halblogarithmische Darstellung (rechts)

In Abbildung 3.2a ist der exponentielle Abfall der (auf 1) normierten Fluoreszenzintensität schematisch dargestellt. Wird die Fluoreszenzintensität nun logarithmiert (Logarithmus naturalis), so ergeben sich die Kurven aus Abbildung 3.2b. Der Anstieg der gestrichelten Kurve in Abbildung 3.2b (logarithmierte Intensität) ist die inverse Fluoreszenzlebensdauer τ^{-1} bzw. spontane Emissionsrate k . Im Falle einer durchgebogenen Kurve (durchgezogene Kurve, Abbildung 3.2b) ist es nicht mehr sinnvoll ein monoexponentielles Modell anzupassen, da der Fehler hierbei sehr groß werden kann. Aus diesem Grund wird die effektive Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} (Schwerpunkt der Kurve) nach folgender Gleichung bestimmt.

$$\tau_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (3.12)$$

Mit t der Zeit und $I(t)$ der zeitabhängigen Intensität. Für den Fall, dass die Fluoreszenz-Abklingkurve monoexponentiell ist, d.h. eine Gerade in der halblogarithmischen Darstellung darstellt, ergeben τ_{eff} und τ denselben Wert [85]. Dies kann mathematisch über Integration gezeigt werden. Praktisch wurde an die experimentellen Daten die analytische Lösung der Inokuti-Hirayama-Gleichung für den Fall der Gleichgewichtsanzregung nach Eisenthal und Siegel [130] gefittet. Die Gleichung lautet:

$$I(t) = \frac{\exp\left[-\frac{t}{\tau_R} - 2q \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_R}}\right] - \sqrt{\pi} \cdot q \cdot \exp(q^2) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(q + \sqrt{\frac{t}{\tau_R}}\right)\right]}{1 - \sqrt{\pi} \cdot q \cdot \exp(q^2) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}(q)\right]} \quad (3.13)$$

mit $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-y^2) dy$

Hierbei bezeichnen τ_R die radiative Fluoreszenzlebensdauer (freier Fitparameter in diesem Fall) und q ist ein Wechselwirkungsparameter, welcher in andere Wechselwirkungsparameter (C_{DA} , R_0, \dots) überführt werden kann. Diese Gleichung wurde nach Bestimmung der Fitparameter gemäß Gleichung 3.12 numerisch integriert und die effektive Fluoreszenzlebensdauer ermittelt.

3.2 Ergebnisteil zu Voruntersuchungen mit Sm^{3+}

3.2.1 Einleitung

Im ersten Teil der Untersuchungen wurden Sm^{3+} -dotierte Gläser verwendet, um der Problematik der Reabsorption bzw. des so genannten „fluorescence trapping“ in Yb^{3+} -dotierten Proben aus dem Weg zu gehen. Zunächst wurden Lanthan-Alumosilicatgläser untersucht, da diese einen relativ großen Glasbildungsbereich aufweisen [131] und ebenso für eine gute Löslichkeit anderer seltenen Erden (aufgrund ähnlicher Ionenradien und meist gleicher Wertigkeit) im Glas sorgen sollten. Da Lanthan (als La^{3+}) im betrachteten Wellenlängenbereich von Sm^{3+} und auch von Yb^{3+} keine optischen Übergänge aufweist, scheint die Auswahl dieses Ions als Netzwerkwechsler in Alumosilicaten prädestiniert. Die zunächst wichtigsten Eigenschaften sind Fluoreszenzlebensdauer und thermisches Ausdehnungsverhalten, aber auch die Struktur des Glases und damit die maximale Phononen-Energie sind aufgrund des angenommenen Zusammenhangs zwischen maximaler Phononen-Energie und Fluoreszenzlebensdauer von Interesse.

3.2.2 Lanthan-Alumosilicatgläser

3.2.2.1 Glasbildungsbereich

Die Gläser wurden wie im Experimentaltel beschrieben hergestellt. In Abbildung 3.3 sind die Zusammensetzungen dargestellt, die infolge dieser Präparationsmethode homogene Gläser, entmischte Gläser bzw. teilkristalline Glaskeramiken ergaben.

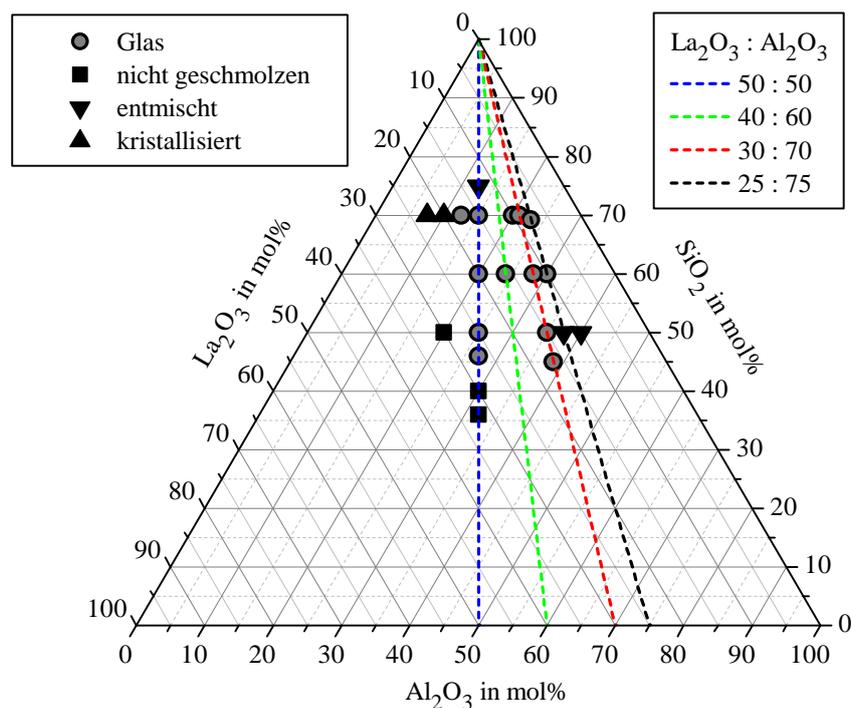


Abbildung 3.3: Glasbildungsbereich im System La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 ; nach [132], verändert

Einige der untersuchten Zusammensetzungen konnten selbst bei Temperaturen von 1650 °C nicht aufgeschmolzen werden. Die Untersuchung des Glasbildungsbereiches war notwendig, da es zwar Veröffentlichungen zur Glasbildung in Lanthan-Alumosilicaten gibt, hierbei jedoch teils hohe Abkühlraten verwendet wurden (geringe Menge an Glas, Tiegelboden in Wasser abgeschreckt) [131] und das diese Ergebnisse nicht direkt auf den Anwendungsfall von relativ großen Glasvolumina übertragen werden können.

Der Glasbildungsbereich im Lanthan-Alumosilicat-System erstreckt sich über einen Bereich zwischen 45–70 mol% SiO_2 ; 12,5–38,5 mol% Al_2O_3 und 9–27 mol% La_2O_3 . An den Rändern dieses Bereiches ist es schwierig, stabile Gläser zu erhalten, weil eine spontane Kristallisation bzw. Entmischung beobachtet wurde. Die eingezeichneten Linien geben das jeweilige La_2O_3 : Al_2O_3 -Verhältnis innerhalb des ternären Phasendiagramms an. Speziell die Verhältnisse 50:50, 40:60 und 30:70 sollen im Folgenden betrachtet werden. Das Verhältnis 25:75 dient zum Vergleich mit Alumosilicatgläsern anderer Netzwerkandler (siehe Abschnitt 3.2.3ff.).

Die Bezeichnung der Gläser erfolgte nach ihrem Metalloxid- und Al_2O_3 -Gehalt in folgender Weise. Am Beispiel des Glases „LaAS0921“ wird dies nun erläutert. „AS“ im Namen bezeichnet das „Alumosilicatglas“, der/ die Buchstaben davor geben an, welches Netzwerkandler- bzw. Zwischenoxid hinzugefügt wurde. Hierbei steht „La“ für Lanthan. Die nachfolgenden Ziffernpaare geben an, wie viel La_2O_3 und wie viel Al_2O_3 zugesetzt wurden. Die Angaben sind jeweils in mol%. Der jeweilige SiO_2 -Gehalt ergibt sich aus der Differenz zu 100 mol%. Am Beispiel wären das 9 mol% La_2O_3 , 21 mol% Al_2O_3 und die verbleibenden 70 mol% SiO_2 . Diese Nomenklatur setzt sich in der gesamten Arbeit fort.

Tabelle 3.2: Glaszusammensetzung, Dichte ρ , Brechzahl n_e und mittlere Atommasse \bar{M} im Bereich der Glasbildung im System La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2

Glasbezeichnung	La_2O_3 in mol%	Al_2O_3 in mol%	SiO_2 in mol%	ρ in g cm^{-3}	n_e	\bar{M} in u
LaAS0823	7,7	23,1	69,2	3,017	1,593	24,95
LaAS0921	9,0	21,0	70,0	3,172	1,610	25,78
LaAS1020	10,0	20,0	70,0	3,235		26,40
LaAS1030	10,0	30,0	60,0	3,314		26,11
LaAS1228	12,0	28,0	60,0	3,447		27,29
LaAS1515	15,0	15,0	70,0	3,571	1,648	29,51
LaAS1535	15,0	35,0	50,0	3,643	1,679	28,65
LaAS1624	16,0	24,0	60,0	3,786	1,669	29,65
LaAS165385	16,5	38,5	45,0	3,772		29,28
LaAS175125	17,5	12,5	70,0	3,750		31,06
LaAS2020	20,0	20,0	60,0	4,076	1,709	32,00
LaAS2525	25,0	25,0	50,0	4,278	1,745	34,25
LaAS2727	27,0	27,0	46,0			35,08

In Tabelle 3.2 sind die Zusammensetzungen der hergestellten Gläser und ihre Dichte dargestellt. Außerdem sind für ausgewählte Gläser die Brechzahlen n_e angegeben. Die Werte sind aufsteigend

nach der Lanthanoxid-Konzentration sortiert. Die in Tabelle 3.2 angegebene mittlere Atommasse \bar{M} , wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\bar{M} = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i} \quad (3.14)$$

Hierbei bezeichnen n_i die Anzahl der Atomspezies i und M_i die Atommasse der Atomspezies i . Die gemessenen Eigenschaften Dichte und Brechzahl steigen ebenso wie die berechnete mittlere Atommasse mit steigender Lanthan-Konzentration.

3.2.2.2 Glasstrukturuntersuchung und Phononen-Energien

Abbildung 3.4 zeigt die erhaltenen FTIR-Absorptionsspektren nach einer Messung der Reflexion an polierten Probenoberflächen, anschließender Kramers-Kronig-Transformation und Normierung auf die Werte 0 und 1. Die Kurven sind sortiert nach SiO_2 -Gehalt (aufsteigend von unten nach oben) und innerhalb dessen unterschieden nach dem Verhältnis von $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$. In jedem Fall sind drei spezifische Bereiche der Spektren unterscheidbar und zwar (I) $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, (II) $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ und (III) $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Jeder dieser Bereiche kann spezifischen Schwingungsmoden im Glasnetzwerk zugeordnet werden, wie bereits in Abschnitt 2.6 beschrieben wurde. Aufgrund der Tatsache, dass es sich hierbei um ein komplexes Alumosilicatnetzwerk handelt, in dem sowohl Schwingungen von Si-O Tetraedergruppen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad ($\text{Q}_4, \dots, \text{Q}_0$) als auch Al-O-Tetraedern und -Oktaedern auftreten können, ist die detaillierte Beschreibung der Spektren sehr schwierig. Erschwerend kommt hinzu, dass aufgrund der amorphen Struktur die Banden verbreitert sind und es damit zu breiten Überlappungsbereichen kommen kann. Der Vernetzungsgrad kann speziell im Wellenzahlbereich von $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ erkannt werden. Hierbei können hochvernetzte Strukturen Phononen mit hohen Wellenzahlen zuordnet werden und umgekehrt.

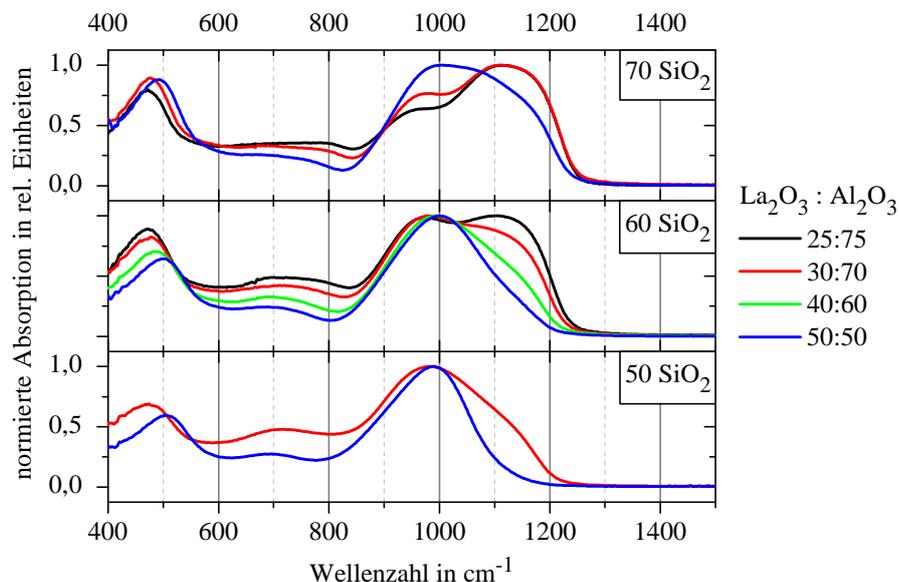


Abbildung 3.4: normierte FTIR-Absorptionsspektren der Gläser im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; nach [132], verändert

Es zeigt sich ein prinzipieller Anstieg der Vernetzung mit steigendem SiO_2 -Gehalt und einem sinkenden Verhältnis von $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$. Speziell Lanthan-Alumosilicatgläser mit einem $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25:75 zeigen eine hohe Absorption bei Wellenzahlen zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} . Die maximale Phononen-Energie, die möglicherweise für die Multiphononen-Relaxation von entscheidender Bedeutung ist, wird im Folgenden definiert als der Onset der Absorptionskurve. Diese maximale Phononen-Energie korreliert in Analogie zum Vernetzungsgrad mit dem SiO_2 -Gehalt und dem $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Im Wellenzahlbereich von 600-800 cm^{-1} treten vor allem Si-O-Schwingungen (Deformationsschwingungen bzw. symmetrische Streckerschwingungen) bei ca. 850 cm^{-1} [133] und $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraederschwingungen auf. Die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder liegen hierbei nach [114] isoliert von anderen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern vor. Mit sinkendem $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis kommt es hier zum Anstieg der Absorption. Dies deutet möglicherweise auf eine verstärkte Bildung von $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern hin. Im Wellenzahlbereich von 400-600 cm^{-1} treten vor allem Si-O-Schaukelschwingungen bei ca. 450-500 cm^{-1} und $[\text{AlO}_6]^{3-}$ -Oktaederschwingungen bei ca. 500 cm^{-1} auf [114]. Die Lage dieses Absorptionsbandes verschiebt sich mit steigendem $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zu höheren Wellenzahlen.

3.2.2.3 Thermo-Mechanische Eigenschaften und Thermoschock

Die für den Einsatz in Hochleistungslasern wichtigen thermo-mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.3 gezeigt. Die Gläser im Lanthan-Alumosilicat-System zeigen hohe Transformations- und dilatometrische Erweichungstemperaturen. Diese ändern sich aber kaum mit der Zusammensetzung. Im Gegensatz dazu sind deutlichere Unterschiede anhand des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu verzeichnen. Dieser steigt tendenziell mit einem steigenden $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Einen umgekehrten Effekt zeigt ein steigender SiO_2 -Gehalt. Je höher der SiO_2 -Gehalt dieser Gläser ist, desto geringer ist auch der thermische Ausdehnungskoeffizient. Für vier ausgewählte Gläser in diesem System wurden der Elastizitätsmodul E , der Schubmodul G und die Poissonzahl μ mittels Ultraschall bestimmt. Anhand dieser Daten kann kein eindeutiger Effekt der Glaszusammensetzung auf die Werte des E - und G -Moduls gezogen werden. Eine Abhängigkeit der Poissonzahl vom La_2O_3 -Gehalt ist allerdings ersichtlich. Je höher der La_2O_3 -Gehalt ist, desto höher ist die Poissonzahl.

Tabelle 3.3: Transformationstemperatur T_g , dilatometrische Erweichungstemperatur T_e , linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{TE} , E -Modul, G -Modul, Poissonzahl μ im Lanthan-Alumosilicat-System

Glasbezeichnung	T_g in °C	T_e in °C	α_{TE} in 10^{-6} K^{-1}	E in GPa	G in GPa	μ
Fehler	± 3		$\pm 0,1$	± 3	± 2	$\pm 0,02$
LaAS0823	875	939	4,2			
LaAS0921	884	936	4,6	103	41	0,254
LaAS1030	873	923	5,6			
LaAS1228	870	906	5,4			
LaAS1515	862	922	5,4	94	37	0,266
LaAS1535	866	923	5,7			
LaAS1624	860	896	6,3	115	45	0,278
LaAS1739	865	911	6,1			
LaAS1813	855	909	6,7			
LaAS2020	863	907	6,5			
LaAS2525	862	906	7,5	110	42	0,300

Eine tendenzielle Beeinflussung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgt im Lanthan-Alumosilicat-System einerseits über die Variation des SiO_2 -Gehalts und andererseits über die Einstellung des $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses. Steigt ersteres (SiO_2 -Gehalt), so sinkt die thermische Ausdehnung. Sinkt letzteres ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$), so sinkt die thermische Ausdehnung ebenso. Eine Kombination aus beidem führt anscheinend zu einem additiven Effekt. Dies ist anhand des nachfolgenden Konturdiagramms (Abbildung 3.5) sehr deutlich erkennbar.

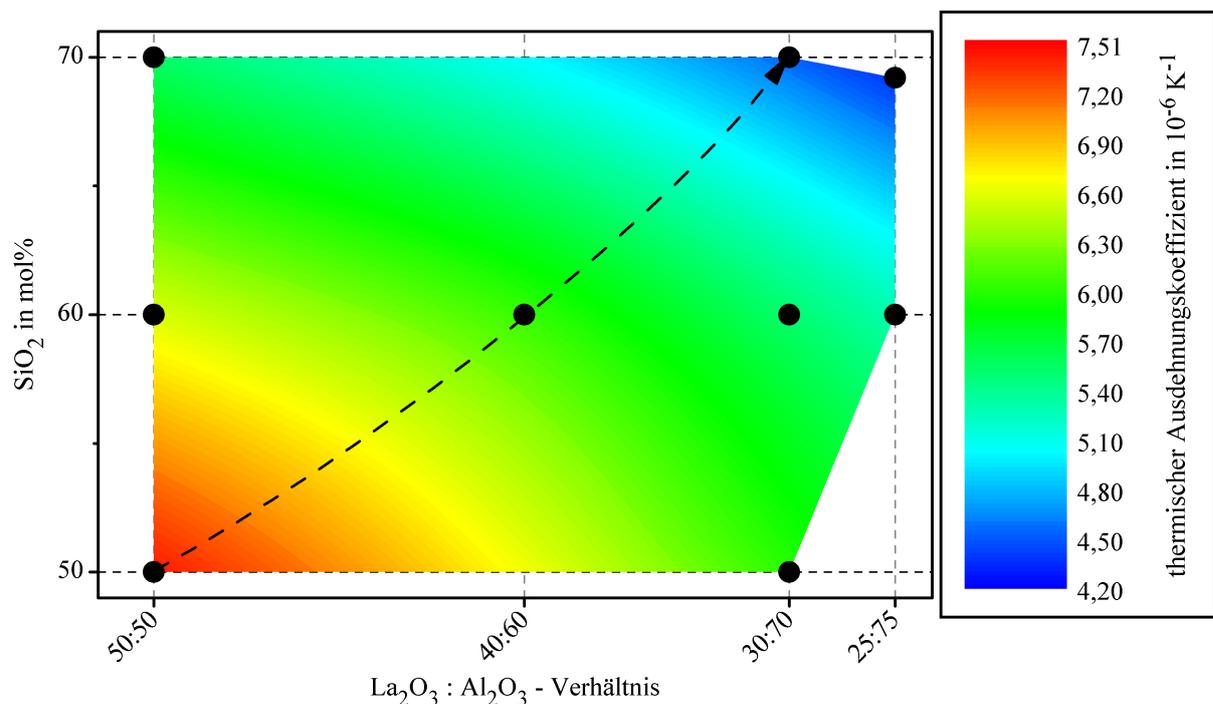


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom SiO_2 -Gehalt und dem Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$, Auftragung analog zu Abbildung 3.3 mit sinkendem $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von links nach rechts

Die Abhängigkeit der thermo-mechanischen Eigenschaften innerhalb des Lanthan-Alumosilicat-Systems ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Die drei Gläser LaAS2525, LaAS1624 und LaAS0921 (siehe Pfeil in Abbildung 3.5) sind exemplarisch aufgeführt, da in dieser Reihe die stärksten Veränderungen von sowohl thermo-mechanischen als auch Fluoreszenzeigenschaften (siehe unten) zu verzeichnen sind. Der SiO_2 -Gehalt variiert hierbei zwischen 70 und 50 mol%, das $La_2O_3:Al_2O_3$ -Verhältnis variiert zwischen 30:70 und 50:50.

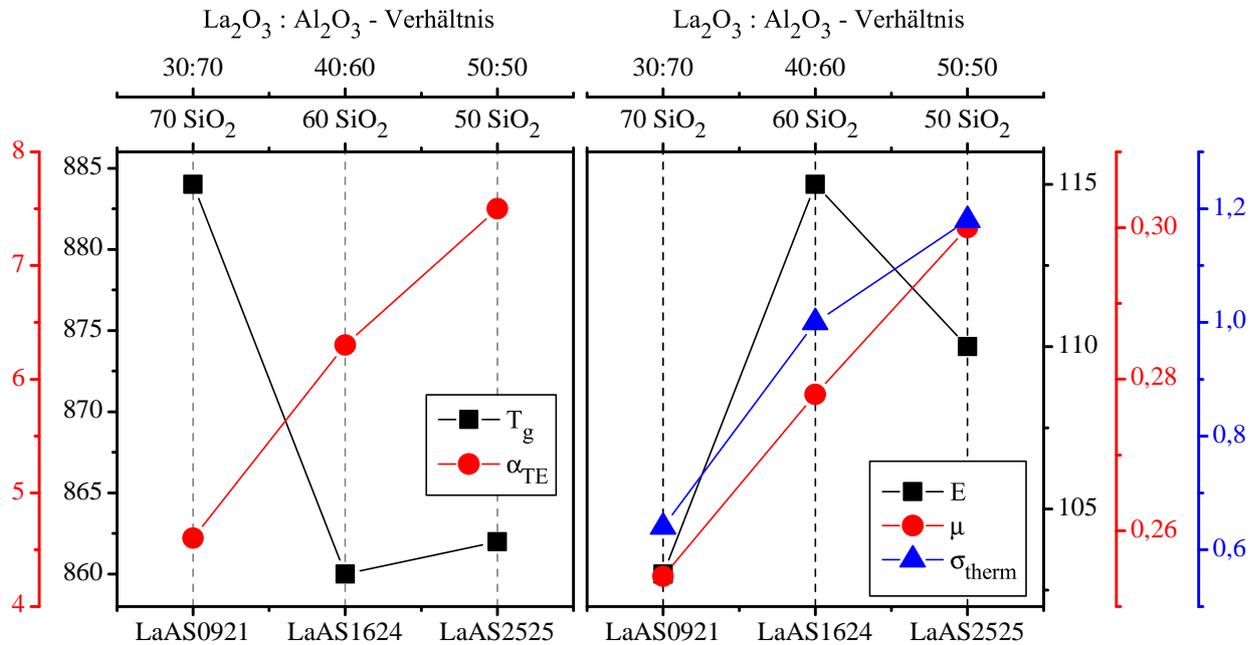


Abbildung 3.6: (links) Transformationstemperatur T_g (in $^{\circ}C$), thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{TE} (in $10^{-6} K^{-1}$); (rechts) E -Modul (in GPa), Poissonzahl μ (ohne Einheit), thermisch induzierte Spannung σ_{therm} (in $MPa K^{-1}$, nach Gleichung 2.30) verschiedener Lanthan-Alumosilicatgläser

Auf der linken Seite sind die mittels Dilatometrie ermittelten Eigenschaften wie die Transformationstemperatur T_g (schwarz) sowie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α_{TE} (rot) gezeigt. Die rechte Seite zeigt den E -Modul (schwarz) und die Poissonzahl μ (rot), welche mittels Ultraschallmessungen bestimmt wurden. Des Weiteren ist die aus diesen Werten berechnete thermisch induzierte Spannung σ_{therm} (blau) (nach Gleichung 2.30 auf Seite 23) gezeigt.

Für Gläser mit hohem SiO_2 -Gehalt und niedrigem $La_2O_3:Al_2O_3$ -Verhältnis ist die thermische Ausdehnung relativ gering und steigt sowohl mit steigendem $La_2O_3:Al_2O_3$ -Verhältnis als auch mit sinkendem SiO_2 -Gehalt. Der E -Modul (schwarze Kurve, rechts) liegt jeweils über 100 GPa und durchläuft beim Glas „LaAS1624“ sogar ein Maximum. Die Poissonzahl μ (rote Kurve, rechts) steigt in der Reihe mit sinkendem SiO_2 -Gehalt und steigendem $La_2O_3:Al_2O_3$ -Verhältnis. Die aus diesen Werten errechnete thermisch induzierte Spannung σ_{therm} (blaue Kurve, rechts) steigt ebenfalls in dieser Reihe.

3.2.2.4 Charakterisierung der Fluoreszenz am Beispiel von Sm^{3+}

Photolumineszenzspektren

Abbildung 3.7 zeigt Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Lanthan-Alumosilicatgläser LaAS0921, LaAS1624 und LaAS2525 mit einer Dotierkonzentration von $1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Die Kurven sind jeweils auf die maximale Intensität, im Falle der Anregung (links) der Übergang ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (ca. 403 nm) und im Falle der Emission (rechts) der Übergang ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (600 nm), normiert und wurden beim jeweiligen Emissions- bzw. Anregungsmaximum aufgenommen. Aufgrund der Tatsache, dass im Bereich der hier gezeigten Anregung eine Vielzahl von Übergängen auftreten (mehr als 30 nach [64]), sind hier beispielhaft nur fünf (intensitätsreiche) Übergänge indiziert. Im Falle der Emission sind alle auftretenden Übergänge indiziert.

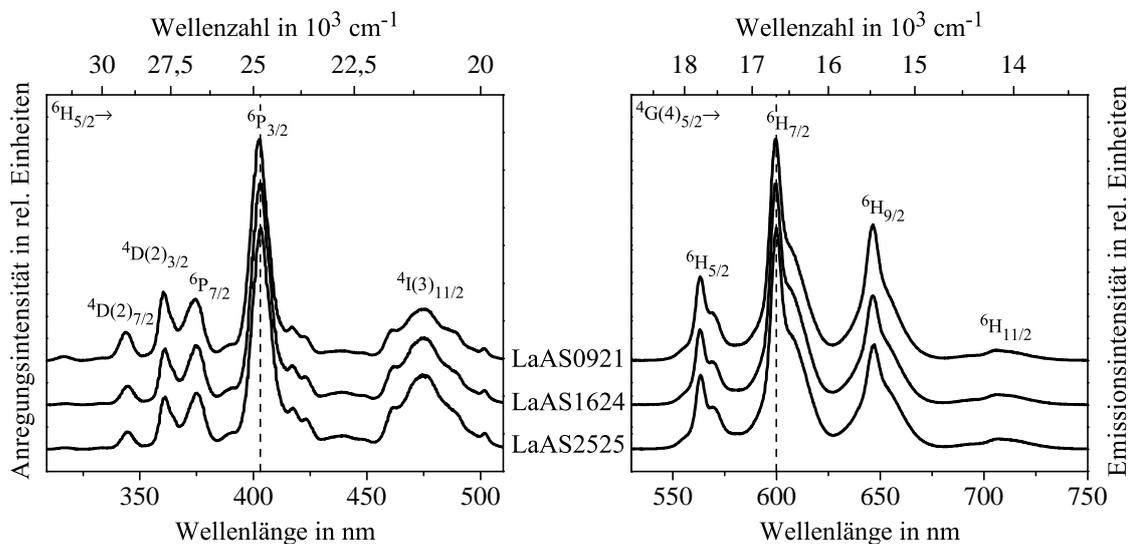


Abbildung 3.7: Photolumineszenzspektren ausgewählter LaAS-Gläser; Anregung (links) und Emission (rechts) auf 1 normiert und um 0,2 Punkte in y-Richtung relativ zueinander verschoben; nach [132], verändert

Die Spektren weisen die für f-f-Übergänge typische schmale Bandbreite auf. Innerhalb der gezeigten Gläser beobachtet man kaum einen Unterschied der Form und Lage der Anregungs- und Emissionsspektren. Geringfügige Unterschiede der relativen Intensität sind speziell bei Übergängen um ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}(3)_{11/2}$ (links, bei ca. 475nm) zu finden, die mit steigendem La_2O_3 -Gehalt in der Reihe $\text{LaAS0921} < \text{LaAS1624} < \text{LaAS2525}$ zunehmen. Ein inverser Effekt kann für Anregungswellenlängen kleiner 380 nm beobachtet werden.

Die Emission (rechts) der Gläser wurde nach Anregung (links) im Maximum der Anregungsspektren bei ca. 403 nm gemessen. Die Spektren zeigen ähnlich den Anregungsspektren kaum eine Beeinflussung der Form und Lage der Übergänge. Mit sinkendem La_2O_3 -Gehalt und steigendem SiO_2 -Gehalt ist eine leichte Erhöhung der Übergänge ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (ca. 560 nm) und ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (ca. 650 nm) relativ zur stärksten Emissionslinie in der Reihe $\text{LaAS2525} < \text{LaAS1624} < \text{LaAS0921}$ zu beobachten.

Fluoreszenzlebensdauer

Abbildung 3.8 zeigt das Fluoreszenzabklingverhalten einer Auswahl an Lanthan-Alumosilicatgläsern dotiert mit $1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Die Anregung erfolgte hierbei mit einer Wellenlänge von 395 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$) und die Messung der Emission erfolgte bei einer Wellenlänge von 600 nm. Die Kurven zeigen (nach Logarithmierung) jeweils einen nahezu linearen Verlauf. Aufgrund der leichten Nichtlinearität der Kurven wurde jedoch die effektive Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} über die Gleichungen 3.12 und 3.13 bestimmt.

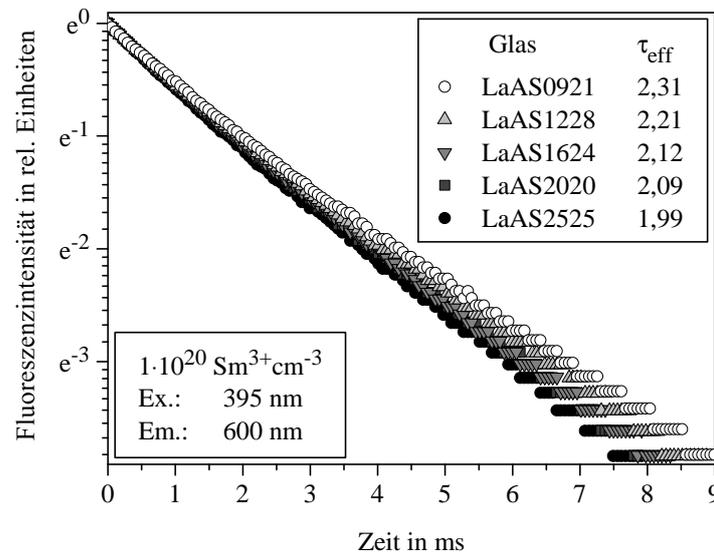


Abbildung 3.8: normierte, halblogarithmische (ln) Fluoreszenzabklingkurven nach Anregung bei 395 nm verschiedener Lanthan-Alumosilicatgläser im betrachteten Untersuchungsbereich; effektive Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} in Legende angegeben in ms; nach [132], verändert

Die effektive Fluoreszenzlebensdauer zeigt ähnliche Abhängigkeiten von der Glaszusammensetzung in Lanthan-Alumosilicatgläsern wie auch schon die thermische Ausdehnung. Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 3.9 ein Konturdiagramm der Abhängigkeit der effektiven Fluoreszenzlebensdauer vom SiO_2 -Gehalt und vom $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gezeigt.

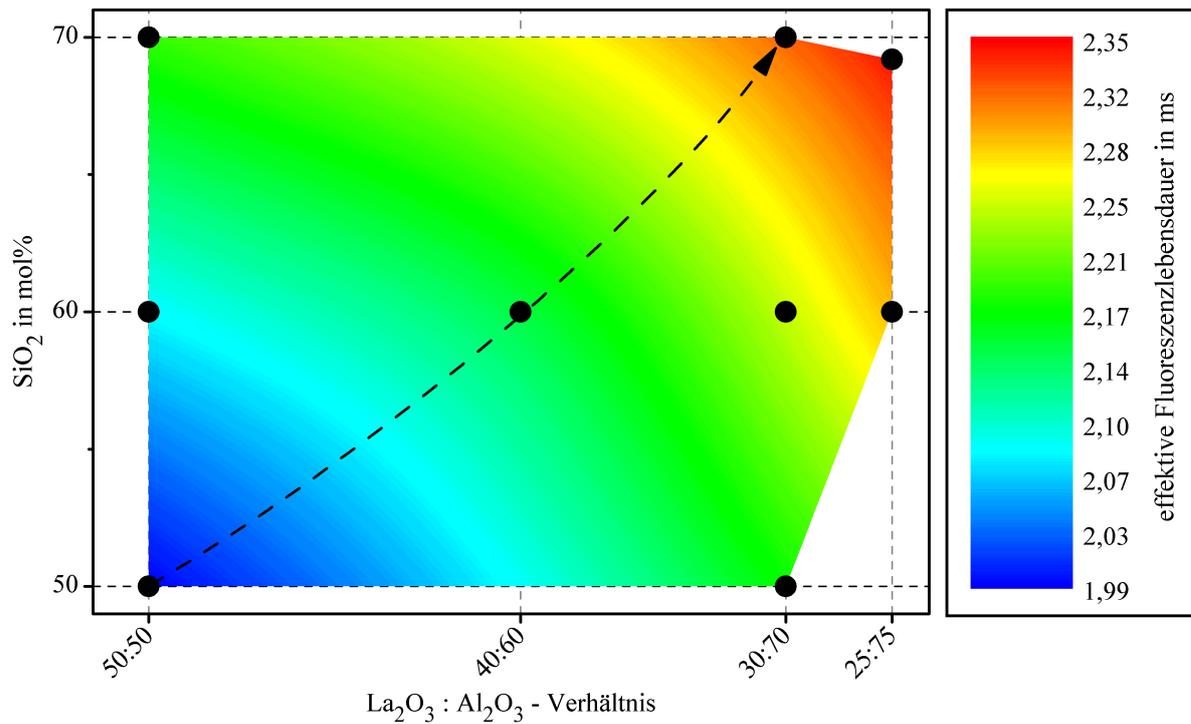


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der effektiven Fluoreszenzlebensdauer $1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotierter Gläser vom SiO_2 -Gehalt und dem Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$

Die Fluoreszenzlebensdauer ist umso größer je höher der SiO_2 -Gehalt ist und je geringer das $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist. Die schwarzen Punkte in diesem Diagramm stellen wiederum die gemessenen Gläser dar.

3.2.3 Me-Alumosilicatgläser (Me = Li, Na, Ca, Zn, Y)

3.2.3.1 Untersuchte Gläser

Ausgehend von den Lanthan-Alumosilicatgläsern mit der höchsten Fluoreszenzlebensdauer und der geringsten thermischen Ausdehnung wurden Gläser mit einer strukturell äquivalenten Zusammensetzung erschmolzen und charakterisiert. Das bedeutet, es wurden Gläser mit SiO_2 -Gehalten von 70 und 60 mol% ausgewählt und das Verhältnis des jeweiligen Metalloxid zu Aluminiumoxid so gewählt, dass theoretisch alle eingebrachten Aluminiumionen tetraedrisch, als $[\text{AlO}_4]^-$, in das Glasnetzwerk eingebaut werden und keine überschüssigen Sauerstofftrennstellen vorliegen. Für ein- und zweiwertige Kationen wurde ein $\text{Me}_x\text{O}_y : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1:1 gewählt und im Falle von dreiwertigen Ionen, analog zum La_2O_3 , ein Verhältnis von 1:3. Als Metalloxid wurden Li_2O , Na_2O , CaO , ZnO und Y_2O_3 gewählt. Magnesium-Alumosilicate wurden in einer parallel durchgeführten Untersuchung durch M. Tiegel analysiert [134]. Die jeweiligen Zusammensetzungen der hier untersuchten Gläser sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.4: Chemische Zusammensetzung, Dichte ρ , Brechzahl n_e und errechnete mittlere Atommasse \bar{M} der untersuchten MeAS-Gläser (Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135])

Gläser mit 70mol% SiO_2						
Glasbezeichnung	Me_xO_y in mol%	Al_2O_3 in mol%	SiO_2 in mol%	ρ in g cm^{-3}	n_e	\bar{M} in u
LiAS1515	15 Li_2O	15	70	2,355	1,521	18,74
NaAS1515	15 Na_2O	15	70	2,385		20,2
CaAS1515	15 CaO	15	70	2,504		20,88
ZnAS1515	15 ZnO	15	70	2,677		22,08
YAS0823	7,7 Y_2O_3	23,1	69,2	2,849	1,584	22,82
LaAS0823	7,7 La_2O_3	23,1	69,2	3,017	1,593	24,95
Gläser mit 60mol% SiO_2						
LiAS2020	20 Li_2O	20	60	2,398	1,531	18,36
NaAS2020	20 Na_2O	20	60	2,449	1,507	20,25
CaAS2020	20 CaO	20	60	2,610	1,557	21,14
ZnAS2020	20 ZnO	20	60	2,840	1,569	22,72
YAS1030	10 Y_2O_3	30	60	3,030	1,613	23,48
LaAS1030	10 La_2O_3	30	60	3,314		26,11

Die La_2O_3 -Gläser LaAS0823 und LaAS1030 aus Abschnitt 3.2.2 wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit mit in die Tabelle eingefügt. Die Dichte und die Brechzahl steigen mit steigender mittlerer Atommasse der Glaszusammensetzung. Des Weiteren ist eine tendenzielle Zunahme von Dichte und Brechzahl mit sinkendem SiO_2 -Gehalt zu erkennen.

3.2.3.2 Glasstrukturuntersuchung und Phononen-Energien

Abbildung 3.10 zeigt die Kramers-Kronig-transformierten, normierten FTIR-Reflexionsspektren. Links sind die Gläser mit einem SiO_2 -Gehalt von 70 mol% und rechts die Gläser mit 60 mol% SiO_2 gezeigt. Die Staffelung erfolgte anhand der Feldstärken des jeweiligen Metalloxids.

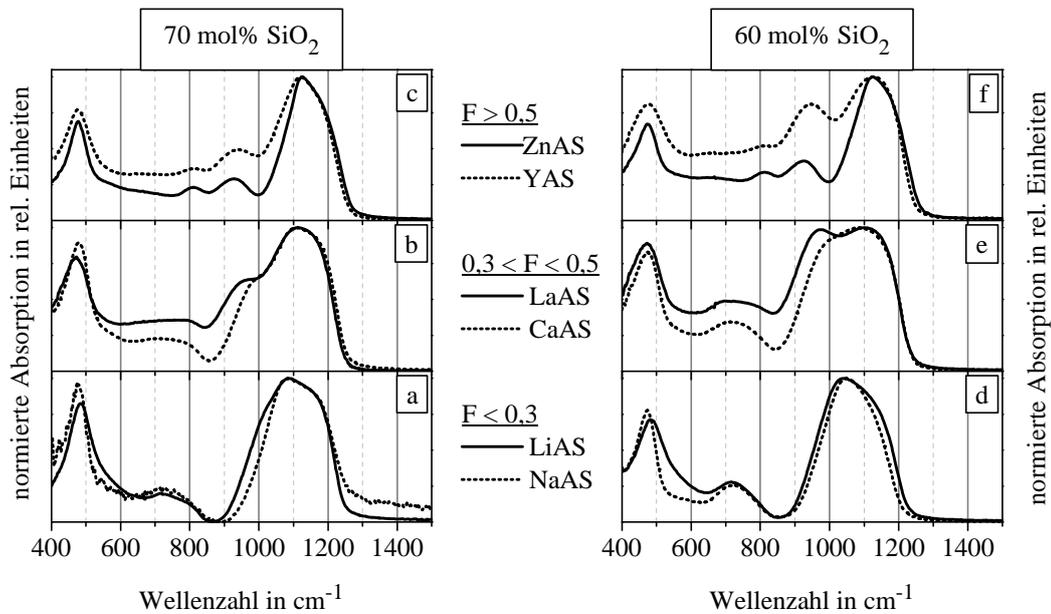


Abbildung 3.10: FTIR-Spektren der MeAS-Gläser; (links) Gläser mit 70 mol% SiO_2 ; (rechts) Gläser mit 60 mol% SiO_2 ; (Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135])

Gläser mit Metalloxidionen ähnlicher Feldstärke zeigen eine sehr ähnliche Form des Spektrums. Die Si-O-Streckschwingungsbande im Bereich $1300\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ weist hierbei deutliche Unterschiede, abhängig von der Feldstärke des zugesetzten Oxids auf. Prinzipiell weist eine Schwingung mit höherer Wellenzahl in diesem Bereich auf höher vernetzte Si-O-Spezies hin. So zeigen ZnAS und YAS (Abbildung 3.10c und f) eine Aufspaltung in zwei Teilbanden, eine mit Schwerpunkt bei ca. 1150 cm^{-1} und eine mit Schwerpunkt bei ca. 950 cm^{-1} . Mit sinkender SiO_2 -Konzentration tritt die Bande bei 950 cm^{-1} stärker hervor. Ein etwas anderes Bild (aber dennoch ähnlich) weisen die Banden der Gläser mit Metalloxiden der Feldstärke $0,3 < F < 0,5$ (LaAS und CaAS, Abbildung 3.10b und e) auf. In diesem Falle ist auch eine Aufspaltung in zwei Teilbanden erkennbar, jedoch weniger ausgeprägt als bei den Abbildungen 3.10c und f. Auch hier tritt mit steigendem SiO_2 -Gehalt die Bande um 950 cm^{-1} stärker hervor (für LaAS stärker als für CaAS). In den Abbildungen 3.10a und d sind die Gläser mit den Netzwerkwanderionen Li^+ und Na^+ dargestellt. Diese Ionen haben die geringste Feldstärke unter den hier verwendeten Netzwerkwanderionen. Zwischen 1300 und 850 cm^{-1} ist in diesem Falle nur eine relativ breite Bande zu beobachten. Vergleicht man diese Bande mit der der Gläser höherer Feldstärke ($F > 0,5$), so fällt auf, dass die Bande um 1050 cm^{-1} eine ähnliche Form wie bei den zuvor beschriebenen Gläsern ausweist. Jedoch ist bei LiAS und NaAS keine Bande um 950 cm^{-1} zu finden. Im Bereich zwischen 850 und 600 cm^{-1} kommt es mit sinkender Feldstärke zu einer stärkeren Ausprägung einer Bande bei ca. 750 cm^{-1} , welche auf $[\text{AlO}_4]^-$ Tetraederschwingungen zurückgeführt werden kann. Im umgekehrten Falle (steigende Feldstärke) kommt es zur verstärkten Ausbildung einer Schulter bei ca. 800 cm^{-1} . Zwischen 600 und 400 cm^{-1} treten Schaukelschwingungen des Si-O-Netzwerkes auf, welche für fast alle Gläser ähnliche Ausprägungen besitzen. Lediglich die LiAS-Gläser zeigen eine deutliche Verbreiterung in diesem Bereich. Eine tendenzielle Zunahme der **maximalen Phononen-Energien** (Onset der Si-O-Streckschwingungsbande im Bereich von 1250 bzw. 1300 cm^{-1}) ist mit steigendem SiO_2 -Gehalt und steigender Feldstärke des zugesetzten Metalloxidions zu verzeichnen.

3.2.3.3 Thermo-Mechanische Eigenschaften

Die mittels Dilatometrie bestimmten Eigenschaften Transformationstemperatur T_g , dilatometrische Erweichungstemperatur T_e sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient α_{TE} sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.5: T_g , T_e und α_{TE} der MeAS-Gläser mit unterschiedlichen Metalloxiden und SiO_2 -Gehalten, (Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135])

Feldstärke des Me-Ions in \AA^{-2}	70 mol% SiO_2				60 mol% SiO_2			
	Glas- bezeichnung	T_g	T_e	α_{TE} in 10^{-6} K^{-1}	Glas- bezeichnung	T_g	T_e	α_{TE} in 10^{-6} K^{-1}
		in $^\circ\text{C}$				in $^\circ\text{C}$		
	Fehler	± 3	± 3	$\pm 0,1$		± 3	± 3	$\pm 0,1$
0,19 (Na^+)	NaAS1515	813	878	7,98	NaAS2020	811	919	9,46
0,23 (Li^+)	LiAS1515	727	798	6,46	LiAS2020	693	771	7,64
0,35 (Ca^{2+})	CaAS1515	876	934	4,66	CaAS2020	868	911	5,71
0,43 (La^{3+})	LaAS0823	875	939	4,23	LaAS1030	873	923	5,6
0,54 (Y^{3+})	YAS0823	899	961	4,21	YAS1030	899	953	4,8
0,59 (Zn^{2+})	ZnAS1515	757	905	3,1	ZnAS2020	742	794	3,64

Hierbei zeigen Yttrium- und Lanthan-Alumosilicatgläser die höchsten Werte für T_g und T_e , wohingegen Lithium- und Zink-Alumosilicatgläser die geringsten Werte aufweisen. Bei einer Reduzierung des SiO_2 -Gehalts von 70 auf 60 mol% ändern sich diese Werte nur geringfügig. Zink-Alumosilicatgläser weisen den geringsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowohl für 70 als auch für 60 mol% SiO_2 auf. Die höchsten Ausdehnungskoeffizienten (der hier untersuchten Gläser) wurden im Natrium-Alumosilicatglassystem gefunden. Die Gläser sind nach ansteigender Feldstärke geordnet und in dieser Reihenfolge sinkt auch die thermische Ausdehnung. Eine entsprechende Korrelation mit T_g und T_e kann nicht festgestellt werden.

3.2.3.4 Mechanische Eigenschaften

Tabelle 3.6 zeigt die Ergebnisse der Ultraschalluntersuchungen an verschiedenen Alumosilicatgläsern mit 60 mol% SiO_2 .

Tabelle 3.6: Mechanische Eigenschaften E -, G -Modul und Poissonzahl μ verschiedener MeAS-Gläser, (Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135])

Glas- bezeichnung	E in GPa	G in GPa	μ
Fehler	± 3	± 2	$\pm 0,02$
LiAS2020	83,3	34	0,227
NaAS2020	71,9	29,9	0,201
CaAS2020	100,4	39,9	0,257
ZnAS2020	95,2	37,6	0,265

Die niedrigsten Werte für den E - und G -Modul sowie für die Poissonzahl μ weist das Natrium-

Alumosilicatglas auf. Die höchsten Werte für E - und G -Modul können für das CaAS2020 bemerkt werden. ZnAS2020 zeigt die höchste Poissonzahl μ .

3.2.3.5 Charakterisierung der Fluoreszenz am Beispiel von Sm^{3+}

Photolumineszenzspektren

In Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12 sind die Photolumineszenzspektren der Alumosilicatgläser mit 70 (Abbildung 3.11) und 60 mol% SiO_2 (Abbildung 3.12) dargestellt. Die Spektren sind auf den jeweils stärksten Übergang normiert. Im Falle der Anregung (links) ist das der Übergang ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ bei ca. 403 nm und im Falle der Emission der Übergang ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ bei ca. 600 nm.

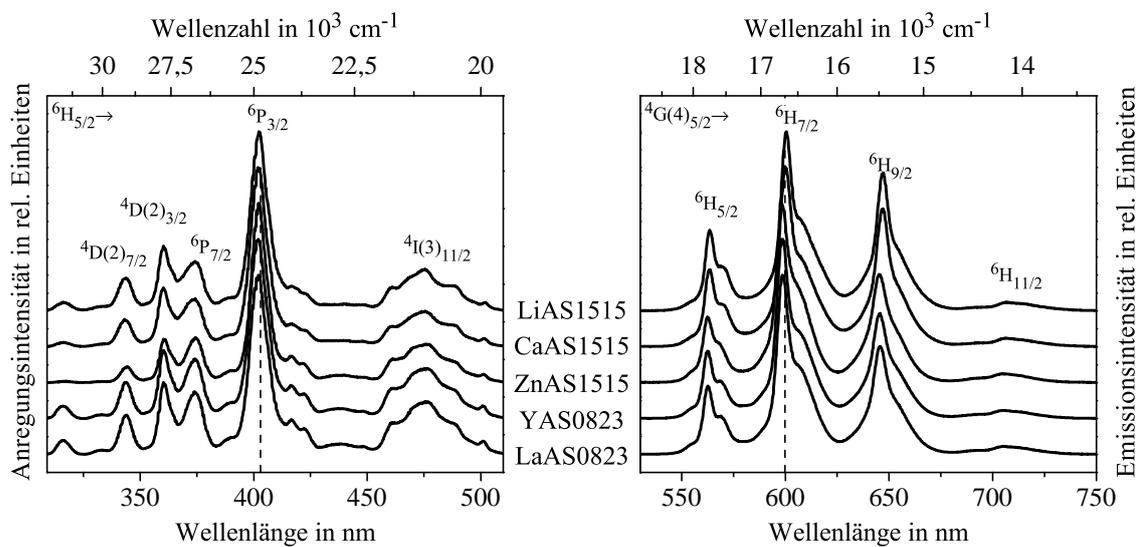


Abbildung 3.11: Photolumineszenzspektren der MeAS-Gläser mit 70 mol% SiO_2 , Anregung (links) und Emission (rechts) auf 1 normiert und um 0,2 Punkte in y-Richtung relativ zueinander verschoben; (Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135])

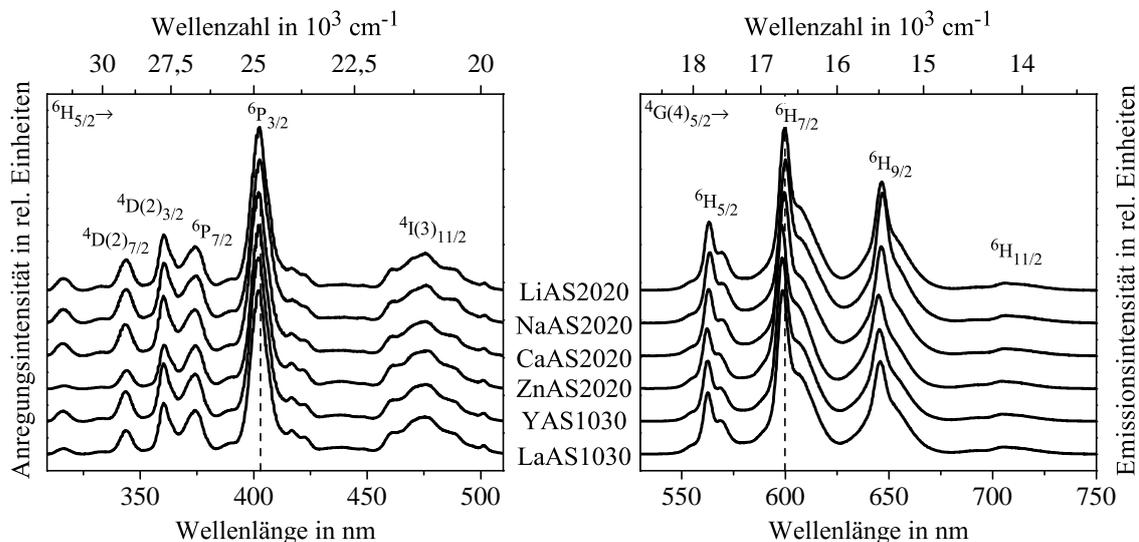


Abbildung 3.12: Photolumineszenzspektren der MeAS-Gläser mit 60 mol% SiO_2 , Anregung (links) und Emission (rechts) auf 1 normiert und um 0,2 Punkte in y-Richtung relativ zueinander verschoben; (Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135])

Es treten, wie auch schon für die Lanthan-Alumosilicatgläser, schmale Banden der f-f-Übergänge des Sm^{3+} -Ions auf. Die Absorptionsbanden der Gläser sind nahezu identisch, mit kleineren Unterschieden in der relativen Intensität um 475 und <380 nm. Die Emissionsspektren weisen jedoch eine tendenzielle Verschiebung der Banden der Gläser ZnAS, YAS und LaAS zu kleineren Wellenlängen auf. Stellvertretend sei die Verschiebung des Maximums der Emission (${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$) dieser Gläser auf 598 nm, verglichen mit den LiAS, NaAS und CaAS-Gläsern, erwähnt. In den letzteren tritt dieser bei 600 nm auf.

Fluoreszenzlebensdauer

In Abbildung 3.13 sind die Fluoreszenzabklingkurven nach Anregung bei 395 nm und Messung der zeitabhängigen Fluoreszenzintensität bei 600 nm gezeigt. Die Werte der effektiven Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} sind jeweils in der Legende angegeben.

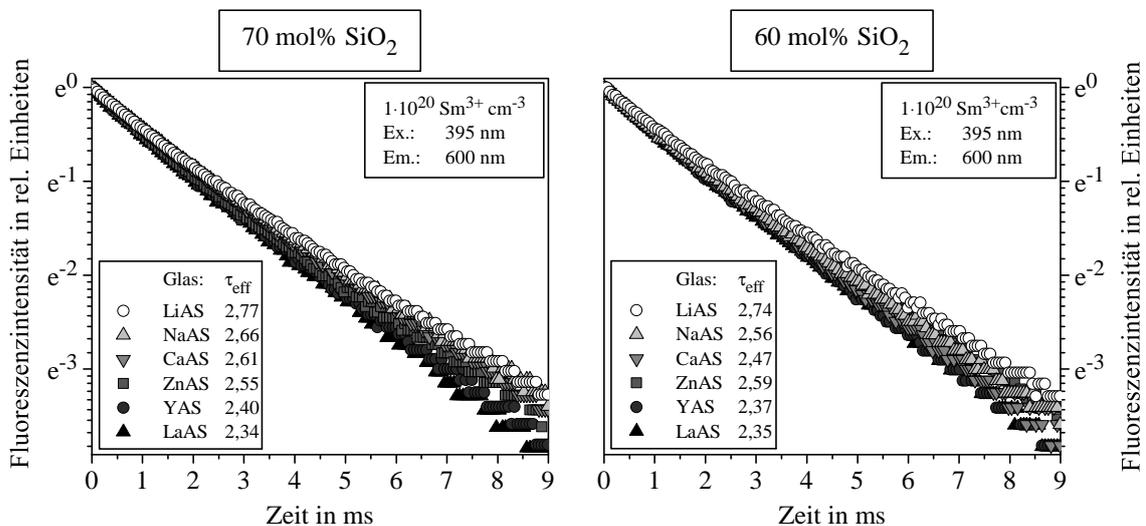


Abbildung 3.13: Fluoreszenzabklingkurven der Gläser mit 70 (links) und 60 mol% SiO_2 (rechts); effektive Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} in Legende angegeben in ms; Ergebnisse zum Teil veröffentlicht in [135]

wie im Experimenterteil beschrieben,

Die effektiven Lebensdauern nehmen mit steigender Ordnungszahl des zugesetzten Metalloxyds bzw. mit steigender mittlerer Atommasse der Glaszusammensetzung ab. Für die Gläser mit 70 mol% SiO_2 gibt es hierfür auch keine Ausnahme. Die Gläser mit 60 mol% SiO_2 variieren diesbezüglich stärker. Tendenziell findet man hier eine leichte Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer mit sinkendem SiO_2 -Gehalt (Abbildung 3.13, rechts verglichen links).

3.2.4 Modifizierung des Glases LiAS2020

Lithium- und Zink-Alumosilicatgläser zeigen unter den hier untersuchten Gläsern die höchste Fluoreszenzlebensdauer (LiAS) bzw. die niedrigste thermische Ausdehnung (ZnAS). Des Weiteren zeigen Zink-Alumosilicatgläser, hinsichtlich ihrer Fluoreszenzlebensdauer leicht erhöhte Werte bezogen auf die mittlere Atommasse der Zusammensetzung. Im Folgenden soll die Möglichkeit der Eigenschaftskombination durch partielle Substitution von Li_2O durch ZnO bzw. umgekehrt

untersucht werden. Des Weiteren soll die Auswirkung der Änderung des $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnisses sowohl bezüglich der thermischen Ausdehnung als auch der Fluoreszenzlebensdauer analysiert werden.

3.2.4.1 Untersuchte Gläser

Zwei Serien an Gläsern mit 60 mol% SiO_2 wurden hergestellt, in denen, ausgehend vom Glas LiAS2020 a) eine partielle Substitution von Li_2O durch ZnO (Tabelle 3.7) und b) das Verhältnis von Li_2O zu Al_2O_3 verändert wurde (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.7: Zusammensetzungen, Dichten ρ , Brechzahlen n_e und mittlere Atommassen \bar{M} der Lithium-Zink-Alumosilicatgläser

Lithium-Zink-Alumosilicatgläser						
Glas- bezeichnung	Me_xO_y	Al_2O_3	SiO_2	ρ in $g\ cm^{-3}$	n_e	\bar{M} in u
	in mol%					
LiAS2020	20 Li_2O	20	60	2,398	1,531	18,36
LiZnAS150520	15 Li_2O 5 ZnO	20	60	2,509		19,4
LiZnAS101020	10 Li_2O 10 ZnO	20	60	2,622	1,547	20,48
LiZnAS051520	5 Li_2O 15 ZnO	20	60	2,737		21,58
ZnAS2020	20 ZnO	20	60	2,840	1,569	22,72

Tabelle 3.8: Zusammensetzungen, Dichten ρ , Brechzahlen n_e und mittlere Atommassen \bar{M} der Lithium-Alumosilicatgläser mit variablen $Li_2O:Al_2O_3$ Verhältnissen

Lithium-Alumosilicatgläser (peralumisch, metalumisch, peralkalisch)						
Glas- bezeichnung	Me_xO_y	Al_2O_3	SiO_2	ρ in $g\ cm^{-3}$	n_e	\bar{M} in u
	in mol%					
LiAS1822	18 Li_2O	22	60	2,422	1,532	18,56
LiAS2020	20 Li_2O	20	60	2,398	1,531	18,36
LiAS2218	22 Li_2O	18	60	2,407	1,533	18,15

Eine partielle Substitution von Li_2O durch ZnO erhöht sowohl Dichte als auch Brechzahl. Beides korreliert mit der mittleren Atommasse.

Die Variation des $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnisses führt zum Auftreten eines Minimums sowohl der Dichte, als auch der Brechzahl (analog zu [136]) beim $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis von 1:1 - der metalumischen Zusammensetzung. In diesem Fall ist keine Korrelation mit der mittleren Atommasse der Glaszusammensetzung möglich. Die Schwankungen liegen möglicherweise im Messfehler.

3.2.4.2 Thermo-Mechanische Eigenschaften

Tabelle 3.9 zeigt die thermo-mechanischen Eigenschaften der Lithium-Zink-Substitutionsversuche sowie Lithium-Alumosilicatgläser mit variablem $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis. Bezüglich der Eigenschaften α_{TE} , E -, G -Modul, μ . kann eine graduelle Variation der Eigenschaften bei Substitution von Li_2O durch ZnO beobachtet werden. Die thermische Ausdehnung nimmt hierbei ab und der E - und G -Modul sowie die Poissonzahl μ nehmen zu.

Tabelle 3.9: (oben) Thermo-mechanische Eigenschaften im Lithium-Zink-Alumosilicatsystem; (unten) thermo-mechanische Eigenschaften im Lithium-Alumosilicatglassystem mit unterschiedlichen $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnissen

Lithium-Zink-Alumosilicatgläser						
Glas- bezeichnung	T_g in °C	T_e in °C	α_{TE} in $10^{-6} K^{-1}$	E in GPa	G in GPa	μ
Fehler	± 3	± 3	$\pm 0,1$	± 3	± 2	$\pm 0,02$
LiAS2020	693	771	7,64	83,3	34	0,227
LiZnAS101020	678	746	4,68	89,9	36,1	0,245
ZnAS2020	742	794	3,64	95,2	37,6	0,265
Lithium-Alumosilicatgläser (peralumisch, metalumisch, peralkalisch)						
LiAS1822	725	782	7,36	86,8	35,6	0,219
LiAS2020	693	771	7,64	83,3	34	0,227
LiAS2218	623	657	8,39			

Interessanterweise zeigt sich für die Eigenschaften T_g und T_e ein anderes Bild. Beide zeigen bei einem Verhältnis von $Li_2O:ZnO$ von 10:10 ein Minimum. Dies könnte sich positiv auf den Herstellungsprozess durch Senkung der Schmelztemperatur auswirken. In der Reihe mit variablem $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis findet eine Zunahme von T_g , T_e , E - und G -Modul mit sinkendem $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis statt. Die thermische Ausdehnung und die Poissonzahl verhalten sich hierzu invers.

3.2.4.3 Glasstrukturuntersuchung und Phononen-Energien

Die Modifikation des Glases LiAS2020 durch die Variation des $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnisses zeigt kaum eine Beeinflussung der Form und Lage der Absorptionsspektren (Abbildung 3.14a).

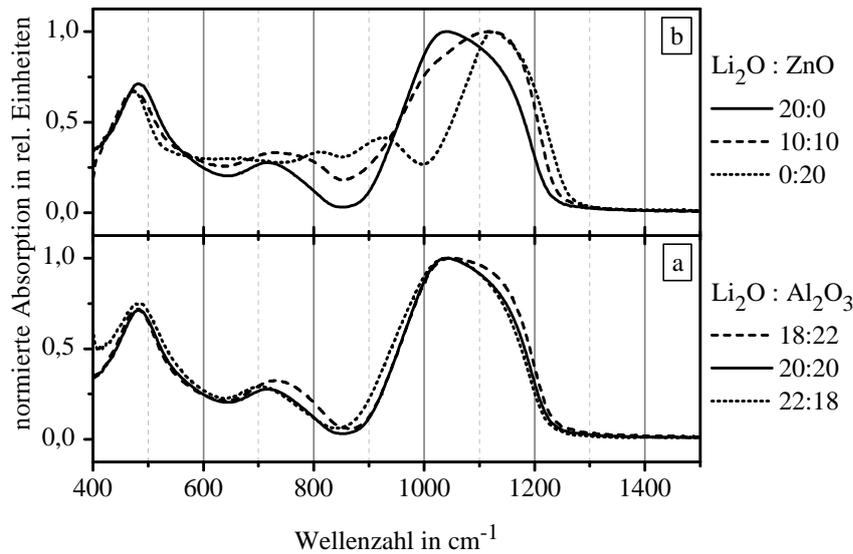


Abbildung 3.14: normierte FTIR-Absorptionsspektren von a) Lithium-Alumosilicatgläsern mit unterschiedlichen $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen und b) Substitution von Li_2O durch ZnO des Glases LiAS2020

Das peralumische Glas (18:22) zeigt eine leicht höhere Vernetzung, wohingegen beim peralkalischen Glas (22:18) die Vernetzung erwartungsgemäß leicht abnimmt. Deutlichere Unterschiede können bei der Substitution von Li_2O durch ZnO beobachtet werden. Die maximalen Phononen-Energien steigen mit zunehmendem ZnO -Gehalt an. Ebenso kann in dieser Reihe eine höhere Vernetzung beobachtet werden – d.h. der Schwerpunkt der Si-O-Si-Streckschwingungen ($1300\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen.

3.2.4.4 Fluoreszenzlebensdauer

Abbildung 3.15 zeigt die Fluoreszenzabklingkurven der Lithium-Zink-Alumosilicatgläser (links) und der peralumischen, peralkalischen und metalumischen Lithium-Alumosilicatgläser (rechts).

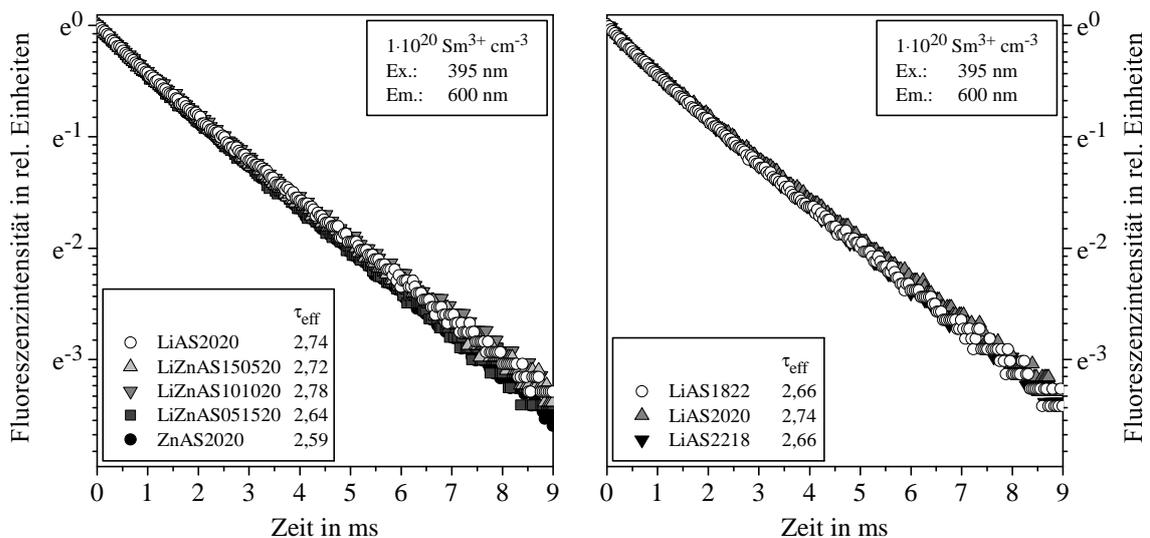


Abbildung 3.15: (links) Fluoreszenzabklingkurven der Lithium-Zink-Substitutionsreihe; (rechts) Lithium-Alumosilicatgläser mit variablem $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis; effektive Fluoreszenzlebensdauer τ_{eff} in Legende angegeben in ms

Lithium-Zink-Alumosilicatgläser zeigen eine sinkende effektive Fluoreszenzlebensdauer mit steigendem ZnO-Gehalt. Bei einem $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZnO}$ -Verhältnis von 10:10 (LiZnAS101020) tritt ein Maximum der Fluoreszenzlebensdauer auf. Die ansonsten monotone Abnahme der effektiven Fluoreszenzlebensdauer erfährt hier einen Knick.

Im Falle der Lithium-Alumosilicatgläser mit variablem $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zeigt das Glas LiAS2020 mit der metalumischen Zusammensetzung die höchste Fluoreszenzlebensdauer. Sowohl das peralumische (LiAS1822) als auch das peralkalische (LiAS2218) Lithium-Alumosilicatglas zeigen leicht geringere effektive Fluoreszenzlebensdauern, welche aber dennoch vergleichbar sind mit den hohen Fluoreszenzlebensdauerwerten des Glases LiAS2020.

3.2.5 Vergleichende Judd-Ofelt-Analyse und Fluoreszenzquenching

3.2.5.1 Bestimmung der Judd-Ofelt-Parameter

Der Judd-Ofelt-Formalismus erlaubt die Vorhersage von radiativen Lebensdauern und von weiteren Emissionsparametern wie z.B. den sogenannten ‚branching ratios‘ (Intensitätsverhältnisse der Emission). Die hierfür nötigen Judd-Ofelt-Parameter können aus Absorptionsspektren gewonnen werden. Absorptionsspektren dreier Lanthan-Alumosilicatgläser und eines Lithium-Alumosilicatglases, dotiert mit $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Die aufgenommenen Spektren sind als dekadischer Absorptionskoeffizient α_{10} aufgetragen. Die Kurven im rechten Teil des Bildes wurden aufgrund der geringen Intensität der Übergänge (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}(4)_{5/2}$, ${}^4\text{F}(3)_{3/2}$) aus Gründen der Anschaulichkeit mit dem Faktor 10 multipliziert.

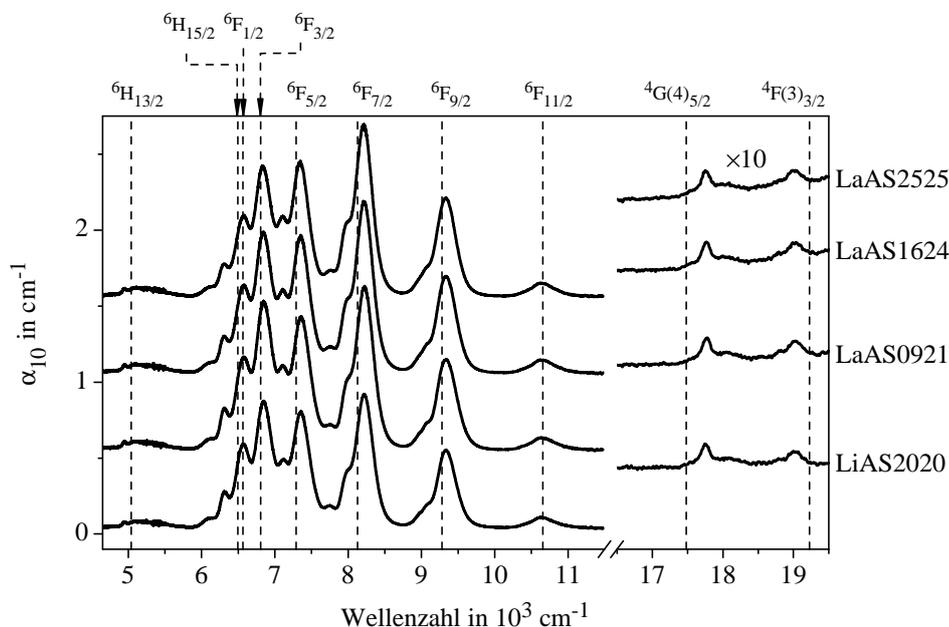


Abbildung 3.16: Absorptionsspektren (Grundniveau ${}^6\text{H}_{5/2}$) dreier Lanthan- und eines Lithium-Alumosilicatglases; dotiert mit $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; nach [75], verändert; Bereich rechts mit Faktor 10 multipliziert

Die Absorptionsspektren (wie auch schon die Photolumineszenzspektren) zeigen typisch schmale Absorptionsbanden der f-f-Übergänge für Sm^{3+} . Die für Sm^{3+} charakteristischen Banden der

Übergänge ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ bis ${}^6\text{F}_{11/2}$ im Infrarotbereich zwischen ca. 5000 und 11000 cm^{-1} werden kaum durch eine veränderte Glasmatrix beeinflusst. Für die hypersensitiven Übergänge ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$ (6000-7000 cm^{-1}) [57, 73] sind kleinere Änderungen feststellbar. Verglichen mit dem nicht hypersensitiven Übergang nach ${}^6\text{F}_{5/2}$ nimmt die Höhe des Übergangs mit sinkendem La_2O_3 -Gehalt zu [75]. Das Glas LaAS0921 (geringster La_2O_3 -Gehalt) ist diesbezüglich vergleichbar mit LiAS2020. Die Übergänge im sichtbaren Teil des Spektrums ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}(4)_{5/2}$, ${}^4\text{F}(3)_{3/2}$ erfahren kaum eine Beeinflussung, weder bezüglich der Lage des Übergangs, noch der Intensität.

Die gestrichelten Linien in Abbildung 3.16 zeigen die errechneten Lagen der Energieniveaus nach [75]. Hierbei ist eine sehr gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit den experimentellen Energieniveaus festzustellen.

Nach Basislinienkorrektur, Entfaltung des Spektrums (mit der Open-Source Software Fityk [137]) und Berechnung der Schwerpunktlagen sowie der Fläche (Integral) eines jeden Übergangs konnten die Lagen der Energieniveaus und die Oszillatorstärken der Übergänge bestimmt werden. Letzteres erfolgte über folgende Gleichung [72]:

$$f_{exp} = \frac{4 \cdot \varepsilon_0 \cdot m_e \cdot c^2}{e^2} \cdot \frac{10 \cdot \ln(10)}{N_A} \cdot \int \varepsilon_{10}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 4,319 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol cm}^2}{l} \cdot \int \varepsilon_{10}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3.15)$$

Hierbei bezeichnen ε_0 die Vakuum-Permittivität, m_e die Masse eines Elektrons, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, N_A die Avogadrokonstante, $\varepsilon_{10}(\bar{\nu})$ den molaren Extinktionskoeffizient bei Wellenzahl $\bar{\nu}$ (vgl. Gleichung 3.9). Die ermittelten Energieniveaus E (obere Werte) und experimentellen Oszillatorstärken f_{exp} (untere Werte) sind in Tabelle 3.10 aufgelistet. Aufgrund der starken Überlappung der Energieniveaus zwischen 6000 und 7500 cm^{-1} (${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{F}_{1/2}$) wurden diese im Folgenden zu einem Übergang zusammengefasst. Dies ist aufgrund der Additivität der Judd-Ofelt-Parameter [57] möglich.

Tabelle 3.10: Energieniveaulagen (oberer Wert) und experimentelle Oszillatorstärken f_{exp} (unterer Wert) der Gläser LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624 und LaAS2525; jeweils dotiert mit $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; aus [75], erweitert um LiAS2020

${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$		LiAS2020	LaAS0921	LaAS1624	LaAS2525
${}^6\text{H}_{13/2}$	E in cm^{-1} f_{exp} in 10^{-6}	5238	5207	5217	5212
		0,206	0,226	0,24	0,291
${}^6\text{F}_{5/2} + {}^6\text{F}_{3/2}$ $+ {}^6\text{H}_{15/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$		6943	6950	6956	6957
		5,740	6,852	6,374	6,265
${}^6\text{F}_{7/2}$		8137	8141	8136	8126
		3,127	3,923	3,894	4,060
${}^6\text{F}_{9/2}$		9316	9320	9315	9308
		1,708	2,083	2,134	2,251
${}^6\text{F}_{11/2}$		10656	10663	10659	10652
		0,286	0,306	0,335	0,343
${}^4\text{G}(4)_{5/2}$		17888	17870	17833	17839
		0,045	0,046	0,039	0,042

Die Lage der Energieniveaus variiert nur sehr geringfügig. Leichte Abweichungen für das LiAS2020-

Glas bezogen auf die LaAS-Gläser sind zu beobachten. Oszillatorstärken nehmen tendenziell in der Reihe $\text{LiAS2020} < \text{LaAS0921} < \text{LaAS1624} < \text{LaAS2525}$ zu. Lediglich im Bereich der überlappenden Energieniveaus (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2} + {}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{H}_{15/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$) sind die Verhältnisse geändert. Für die LaAS-Gläser nimmt die Oszillatorstärke in der Reihe $\text{LaAS0921} > \text{LaAS1624} > \text{LaAS2525}$ ab. Dies ist vermutlich auf die bereits angesprochene Hypersensitivität zurückzuführen. LiAS2020 zeigt wiederum die geringste Oszillatorstärke.

Mit Hilfe der experimentellen Oszillatorstärke f_{exp} ist es nun möglich, die Judd-Ofelt-Parameter zu berechnen. Da der Judd-Ofelt-Formalismus nur Gültigkeit für elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen f_{calc}^{ED} besitzt und im Falle des Sm^{3+} -Ions gewisse magnetische Dipol-Dipol-Anteile f_{calc}^{MD} vorhanden sind, müssen diese vor der Berechnung von der experimentellen Oszillatorstärke abgezogen werden: $f_{calc}^{ED} = f_{exp} - f_{calc}^{MD}$. Hierbei berechnen sich f_{calc}^{MD} und f_{calc}^{ED} wie folgt:

$$f_{calc}^{MD} = \frac{h \cdot c \cdot (100 \cdot \bar{\nu})}{6 \cdot m_e \cdot c^2 \cdot (2J+1)} \cdot \chi_{MD}^{abs} \cdot \left| \langle l^N SLJ | L + gS | l^N S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (3.16)$$

$$f_{calc}^{ED} = \frac{8\pi^2 \cdot m_e \cdot c \cdot (100 \cdot \bar{\nu})}{3h \cdot (2J+1)} \cdot \frac{\chi_{ED}^{abs}}{n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{(\lambda)} \cdot \left| \langle l^N SLJ | U^{(\lambda)} | l^N S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (3.17)$$

Die Parameter bzw. Konstanten sind hierbei h das Plancksche Wirkungsquantum, $\bar{\nu}$ die Wellenzahl (in cm^{-1}), m_e die Masse eines Elektrons, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, J ist der Gesamtdrehimpuls des Startterms ${}^{2S+1}L_J$, n ist die Brechzahl, $\left| \langle l^N SLJ | L + gS | l^N S' L' J' \rangle \right|$ ist das reduzierte Matrixelement für die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der Anfangskonfiguration $l^N SLJ$ und der Endkonfiguration $l^N S' L' J'$, $\left| \langle l^N SLJ | U^{(\lambda)} | l^N S' L' J' \rangle \right|$ ist das korrespondierende reduzierte Matrixelement für die elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, $\chi_{ED}^{abs} = (n^2 + 2)^2 / 9$ und $\chi_{MD}^{abs} = n$ sind die Korrekturparameter für das elektrische Feld im Dielektrikum bei Absorption. Die verwendeten Matrixelemente wurden aus [75] übernommen und sind im Anhang A.2 nochmals aufgelistet.

Man erhält nun ein Gleichungssystem, welches im Falle von mehr als drei gemessenen Übergängen überbestimmt ist.

$$f_{calc}^{ED} = U \cdot \Omega = f_{exp} - f_{calc}^{MD} \quad (3.18)$$

Hierbei beinhaltet die Matrix U alle Konstanten aus f_{calc}^{ED} . Ω ist ein Vektor mit den Einträgen Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 - den Judd-Ofelt-Parametern.

Dieses Gleichungssystem wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (absolute Methode aus [75]) gelöst und die Ω_i -Parameter ermittelt, für die das mittlere Fehlerquadrat rms (root mean square error) am geringsten ist:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^N [f_{calc}^{ED} - (f_{exp} - f_{calc}^{MD})]^2} \quad (3.19)$$

Hierbei sind N die Anzahl der betrachteten Übergänge und P die Anzahl der Parameter ($P = 3; \Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$). Die sich für die betrachteten Gläser und Übergänge aus Tabelle 3.10 ergebenden Judd-Ofelt Parameter sind in Tabelle 3.11 gezeigt.

Tabelle 3.11: Judd-Ofelt-Parameter (Fehler in Klammern) der Gläser LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624 und LaAS2525; nach [75], erweitert um LiAS2020

		LiAS2020	LaAS0921	LaAS1624	LaAS2525
Ω_2 ($\Delta\Omega_2$)	in 10^{-20} cm^{-2}	3,208 ($\pm 0,126$)	2,950 ($\pm 0,129$)	2,494 ($\pm 0,126$)	1,958 ($\pm 0,159$)
Ω_4 ($\Delta\Omega_4$)		5,108 ($\pm 0,109$)	6,058 ($\pm 0,111$)	5,769 ($\pm 0,109$)	5,321 ($\pm 0,137$)
Ω_6 ($\Delta\Omega_6$)		1,840 ($\pm 0,027$)	2,060 ($\pm 0,027$)	2,097 ($\pm 0,027$)	2,009 ($\pm 0,034$)

Bezüglich der Judd-Ofelt-Parameter können folgende Aussagen getroffen werden. Die Ω_2 -Parameter sinken in der Reihe LiAS2020>LaAS0921>LaAS1624>LaAS2525. Die Ω_4 -Parameter sinken in der LaAS-Reihe mit steigendem La_2O_3 -Gehalt in der Reihe LaAS0921>LaAS1624>LaAS2525. Das LiAS2020-Glas zeigt hierbei die niedrigsten Werte. Die Ω_6 -Parameter unterscheiden sich innerhalb des LaAS-Systems kaum. LiAS2020 zeigt wiederum die niedrigsten Werte. Die Fehlerwerte sind relativ klein und betragen maximal $\pm 8 \%$ (Ω_2 , LaAS2525).

3.2.5.2 Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz

Die Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz und der Fluoreszenzlebensdauer wurde für die Gläser LaAS0921, LaAS1624, LaAS2525 und für das Glas LiAS2020 bestimmt. Hierzu wurden alle Gläser mit einer Dotierung von $1 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt.

Emissionsspektren

Die gemessenen Emissionsspektren sind in Abbildung 3.17 dargestellt. Die Anregung erfolgte bei der maximalen Anregungswellenlänge von ca. 403 nm. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind alle Kurven identisch skaliert.

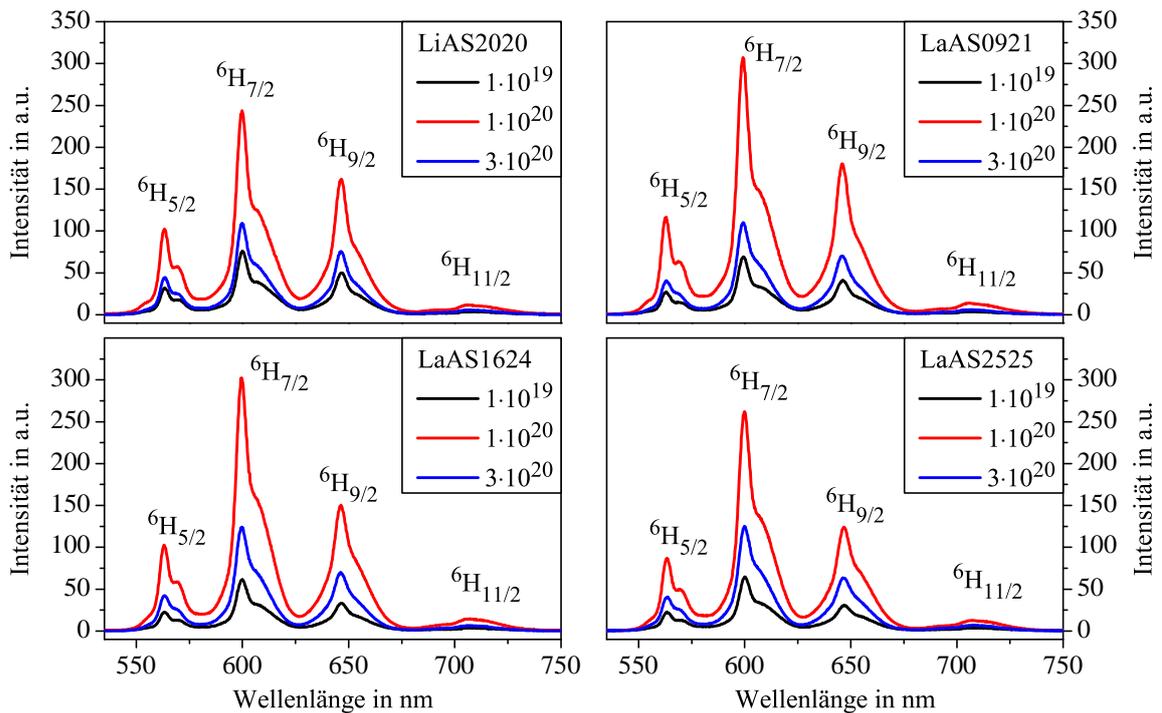


Abbildung 3.17: Emissionsspektren der Gläser LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624, LaAS2525 mit unterschiedlichen Sm^{3+} -Konzentrationen; angegeben sind die Übergänge aus Energieniveau ${}^4\text{G}(4)_{5/2}$; nach [138], erweitert um LiAS2020

Die Photolumineszenzspektren weisen in jedem Fall einen Anstieg (zwischen $1 \cdot 10^{19}$ und $1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) der Emissionsintensität mit steigendem Sm^{3+} -Gehalt auf. Jedoch ist die Erhöhung der Emission nicht proportional zur Erhöhung der Konzentration. Das heißt die Erhöhung der Konzentration um einen Faktor zehn, erhöhte die Emissionsintensität lediglich um einen Faktor fünf bis sechs (gemessen am Maximum des Übergangs ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$) [138]. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer Reduktion der Intensität.

Fluoreszenzlebensdauer

Die ermittelten Fluoreszenzabklingkurven (Anregung bei 395 nm, Emission bei 600 nm) sind in Abbildung 3.18 gezeigt.

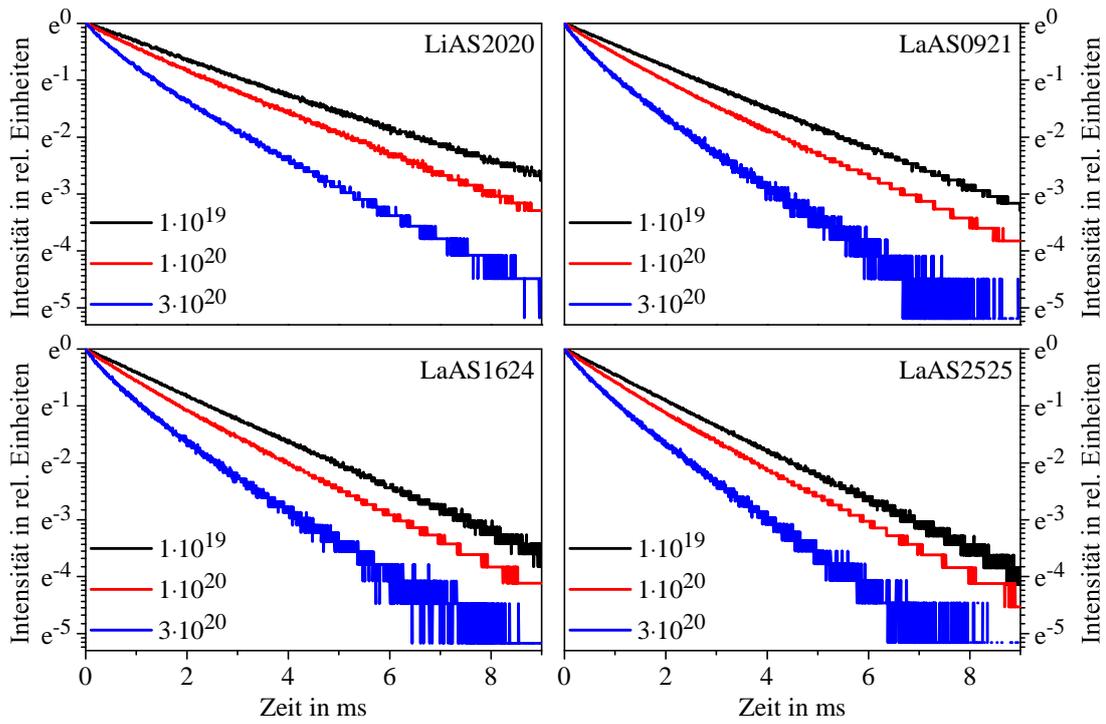


Abbildung 3.18: Einfluss der Sm^{3+} -Konzentration auf die Fluoreszenzlebensdauer der Gläser LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624 und LaAS2525; veröffentlicht in [138], erweitert um LiAS2020

Für jedes Glas in dieser Reihe zeigt sich ein zunehmend stärkerer Abfall der Fluoreszenz-Abklingkurven mit steigendem Sm^{3+} -Gehalt. Die anfangs noch lineare Kurve (in dieser halblogarithmischen Darstellung) biegt sich mit steigender Dotierungskonzentration immer stärker durch. Ab einem Abfall der Fluoreszenzintensität auf einen Wert von etwa e^{-3} ist ein verstärktes Rauschen zu beobachten.

Tabelle 3.12: Ermittelte effektive Fluoreszenzlebensdauern der Gläser aus Abbildung 3.18; Werte in Klammern geben die Normierung der effektiven Lebensdauer auf die jeweilige Lebensdauer bei $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ an

Glas- bezeichnung	τ_{eff} in ms		
	$1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$	$1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$	$3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$
LiAS2020	3,292 (100%)	2,742 (83%)	1,905 (58%)
LaAS0921	2,780 (100%)	2,313 (83%)	1,545 (56%)
LaAS1624	2,474 (100%)	2,117 (86%)	1,559 (63%)
LaAS2525	2,253 (100%)	1,994 (89%)	1,438 (64%)

LiAS2020 zeigt stets die höchste Fluoreszenzlebensdauer. Die Fluoreszenzlebensdauern bei einer geringen Konzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ nehmen in der Reihe LiAS2020 > LaAS0921 > LaAS1624 > LaAS2525 ab. Ausgehend von diesen Startwerten beobachtet man jeweils eine Verringerung der effektiven Fluoreszenzlebensdauer.

Die relative Änderung (Werte in Klammern, Tabelle 3.12) ist für die Gläser mit hoher Fluoreszenzlebensdauer tendenziell höher. Die Fluoreszenzlebensdauer sinkt auf Werte von bis zu 56 % bezogen auf ihr Ausgangsniveau ab, was einer Quanteneffizienz η von ebenfalls 56 % entsprechen würde ($\eta = \tau/\tau_R$). Aufgrund der Tatsache, dass die Fluoreszenzabklingkurven bei einer Sm^{3+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ einen linearen Verlauf besitzen, wurden die Kurven mit einem

monoexponentiellem Modell gefittet und es ergaben sich folgende Fluoreszenzlebensdauerwerte:

Tabelle 3.13: Fluoreszenzlebensdauern nach monoexponentiellem Fit für Gläser dotiert mit $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ [75, 138]

	LiAS2020	LaAS0921	LaAS1624	LaAS2525
τ ($1 \cdot 10^{19}$) in ms	3,250	2,745	2,469	2,255

Diese so bestimmten Fluoreszenzlebensdauern für eine Sm^{3+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ sind vergleichbar mit den jeweiligen effektiven Fluoreszenzlebensdauern, jedoch etwas geringer. Die Abweichung liegt jedoch möglicherweise im Rahmen des Fehlers.

3.2.5.3 OH-Absorptionsbanden

Abbildung 3.19 zeigt die FTIR-Absorptionsspektren der auf ihr Quenchverhalten näher untersuchten Gläser. Die Kurven sind jeweils identisch in x- und y- Richtung skaliert, um Unterschiede sichtbar zu machen.

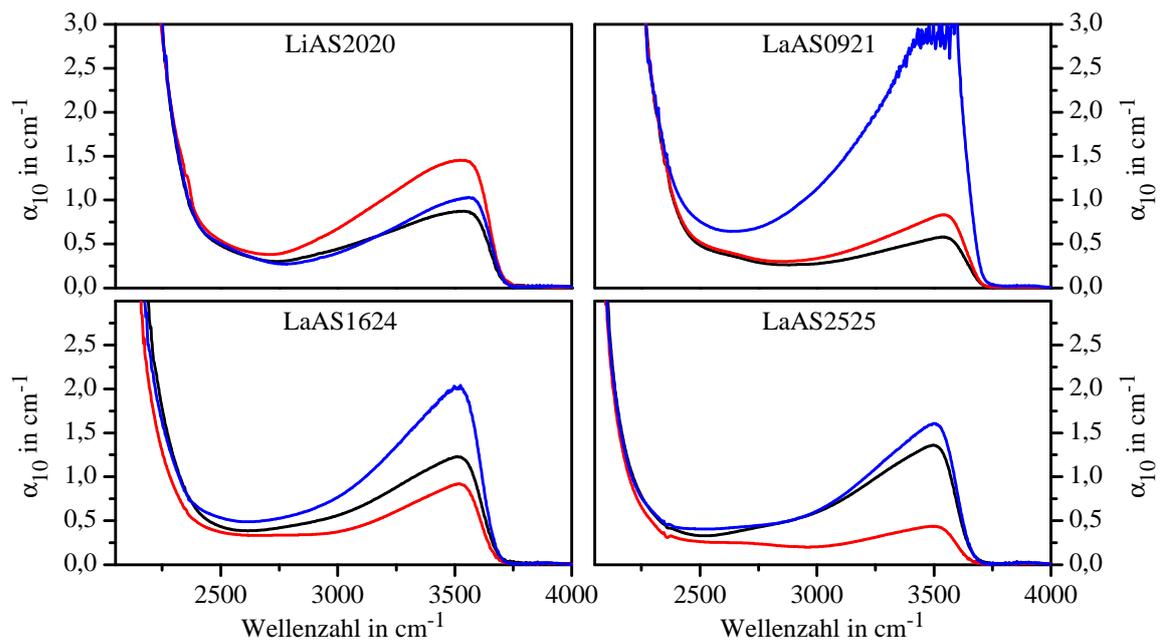


Abbildung 3.19: FTIR-Absorptionsspektren im Bereich der OH-Absorptionsbande der Gläser LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624 und LaAS2525 dotiert mit $1 \cdot 10^{19}$ (schwarz), $1 \cdot 10^{20}$ (rot) und $3 \cdot 10^{20}$ (blau) $\text{Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; nach [138], erweitert um LiAS2020

Es tritt in jedem Fall eine asymmetrische Bande mit einem Maximum bei etwa 3500 cm^{-1} auf. Die Form der Banden ist näherungsweise gleich, doch treten ab Wellenzahlen $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ leichte Unterschiede zu Tage. Im Falle der Gläser LaAS1624 und LaAS2525 bildet sich hierbei eine Schulter um ca. 2800 cm^{-1} aus. Diese ist für die Gläser LiAS2020 und LaAS0921 nicht zu beobachten, jedoch kann hier eine Schulter bei etwa 2600 cm^{-1} gefunden werden. Im Wellenzahlbereich $< 2500 \text{ cm}^{-1}$ findet eine starke Absorption statt und das Glas ist je nach Zusammensetzung bei kleineren Wellenzahlen nicht mehr transparent.

3.3 Diskussion zu Voruntersuchungen mit Sm^{3+}

3.3.1 Zusammenhang von Glasstruktur und thermo-mechanischen Eigenschaften

Für die **Lanthan-Alumosilicatgläser** kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Glasstruktur bzw. den ermittelten FTIR-Absorptionsspektren und der thermischen Ausdehnung bemerkt werden. Die Kurven in Abbildung 3.4 zeigen, dass mit sinkendem Verhältnis von $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ mehr Sauerstoffbrücken im Glasnetzwerk gebildet werden [132]. Bei einem $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1:3 können theoretisch alle Al^{3+} -Ionen durch La^{3+} -Ionen abgesättigt und $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder gebildet werden [139]. Mit steigendem SiO_2 -Gehalt steigt ebenfalls die Anzahl der Sauerstoffbrücken. Verglichen mit den Ausdehnungskoeffizienten aus Tabelle 3.3 kann hier eine klare Korrelation von niedrigem Ausdehnungskoeffizienten mit hoher Vernetzung, d.h. höhere Intensität der Si-O-Si-Streckschwingungen bemerkt werden.

Die auf Basis dieser Untersuchungen hergestellten **MeAS-Gläser mit $\text{Me} = \text{Li, Na, Ca, Zn, Y}$ bzw. La** zeigen je nach verwendetem Metalloxid ein unterschiedliches Verhalten. Die maximalen Phononen-Energien (Onset der Absorptionsbande um 1250 cm^{-1}) findet man bei Gläsern mit Metallionen hoher Feldstärke. Sinkt die Feldstärke so sinkt auch die maximale Phononen-Energie. Tendenziell weisen Gläser mit hoher Phononen-Energie auch geringe Ausdehnungskoeffizienten auf. Die Tendenzen sind für verschiedene MeAS-Gläser nicht so offensichtlich wie für die LaAS-Reihe. Aus diesem Grund wurden von jedem Glas Differenzspektren bezüglich des Glases ZnAS2020 (höchste Feldstärke und geringstes α_{TE} unter den zugesetzten Ionen) und bezüglich des Glases NaAS2020 (geringste Feldstärke und höchstes α_{TE}) berechnet und in Abbildung 3.20 dargestellt.

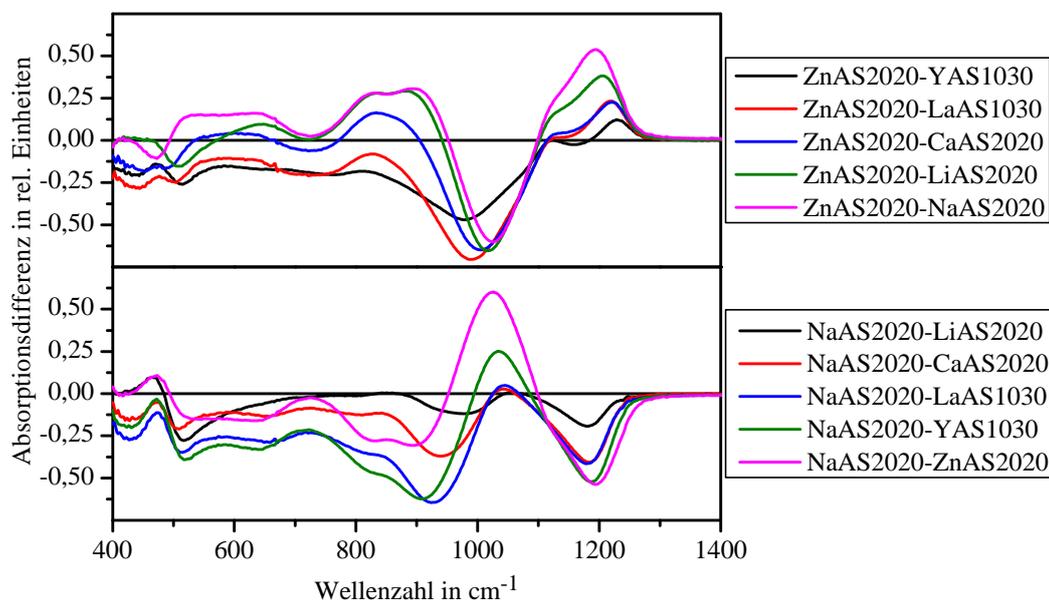


Abbildung 3.20: FTIR-Differenzspektren bezogen auf die Gläser ZnAS2020 (oben) und NaAS2020 (unten); vgl. Abbildung 3.10

Hierbei ist zu erkennen, dass im oberen Teil der Abbildung eine relative Überhöhung im Wellenzahlbereich zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} des ZnAS2020-Glases verglichen mit den anderen Gläsern vorherrscht. Die relative Erhöhung der Bande bezüglich der anderen Alumosilicatgläser nimmt mit

sinkender Feldstärke in der Reihe $YAS1030 < LaAS1030 \leq CaAS2020 < LiAS2020 < NaAS2020$ zu.

Bei Wellenzahlen kleiner 1100 cm^{-1} (bis etwa 900 cm^{-1}) zeigt die $ZnAS2020$ -Probe eine geringere Absorption. Zudem verschiebt sich die Lage des Maximums und des Minimums der Differenzkurven zu geringeren bzw. höheren Wellenzahlen mit steigender Feldstärke. Für das Auftreten der Verschiebung bzw. die Überhöhung verschiedener Bereiche im Spektrum gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen kann im Zink-Alumosilicatglas, verglichen mit den anderen Gläsern, eine höhere Anzahl an Sauerstoffbrücken vorliegen. Zum anderen kann eine solche Änderung durch die Verschiebung der energetischen Lage der Absorptionsbanden, z.B. durch die Veränderung der Bindungskräfte, hervorgerufen werden. Eine höhere Feldstärke des Metallions führt natürlich zu einer stärkeren Bindung mit den umgebenden Sauerstoffionen, was wiederum zu einer höheren Steifigkeit des Netzwerkes, höheren Schwingungsenergien und damit auch zu einer geringeren thermischen Ausdehnung führen sollte.

Für den unteren Teil (Differenzspektrum bezogen auf $NaAS2020$) von Abbildung 3.20 zeigt sich zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} ein inverses Verhalten, da alle Vergleichsgläser zugesetzte Metallionen höherer Feldstärke besitzen. Das heißt $NaAS2020$ weist hier eine geringere Absorption auf und der Betrag der Differenz nimmt mit steigender Feldstärke zu. Im Bereich $<1100\text{ cm}^{-1}$ zeigt sich ein relativ heterogenes Bild. Lediglich $ZnAS2020$ besitzt hier eine deutlich höhere Absorption. In beiden Fällen (Differenzspektrum bezogen auf $ZnAS2020$ bzw. $NaAS2020$) ist für Wellenzahlen $<900\text{ cm}^{-1}$ keine weitere eindeutige Korrelation zu beobachten.

Aus den hier gezeigten Differenzspektren ist nicht mit 100 %iger Sicherheit zu sagen, ob Gläser mit Metallionen einer höheren Feldstärke auch eine höhere Vernetzung des gesamten Glasnetzwerkes zur Folge haben oder ob der hier beobachtete Effekt auf die geänderte Bindungsenergie zurückzuführen ist. Jedoch ist in dieser Reihe eine klare Systematik sowohl für den Fall der thermischen Ausdehnung als auch für die FTIR-Spektren bezüglich der Feldstärke des zugesetzten Metallions zu erkennen. Das bedeutet, für die Herstellung eines Alumosilicatglases mit niedriger thermischer Ausdehnung sollten Netzwerk wandler mit hoher Feldstärke dem Glas zugesetzt werden.

In der Substitutionsreihe der **Lithium-Zink-Alumosilicatgläser** zeigt sich ein gradueller Übergang der Eigenschaften von einem „reinen“ Lithium- zu einem „reinen“ Zink-Alumosilicatglas. Dies gilt sowohl für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch für die FTIR-Spektren. Im **Lithium-Alumosilicatglassystem mit variablem $Li_2O:Al_2O_3$ -Verhältnis** ändert sich der Ausdehnungskoeffizient bzw. das FTIR-Spektrum kaum. Um qualitative Aussagen über den Zusammenhang der beiden zuvor genannten Messungen machen zu können, ist in Abbildung 3.21 wiederum ein Differenzspektrum bezogen auf das Glas $LiAS2020$ (mit $Li_2O:Al_2O_3 = 20:20$) abgebildet. Um Vergleiche zum oben gezeigten Differenzspektrum (Abbildung 3.20) ziehen zu können ist die Skalierung identisch gewählt.

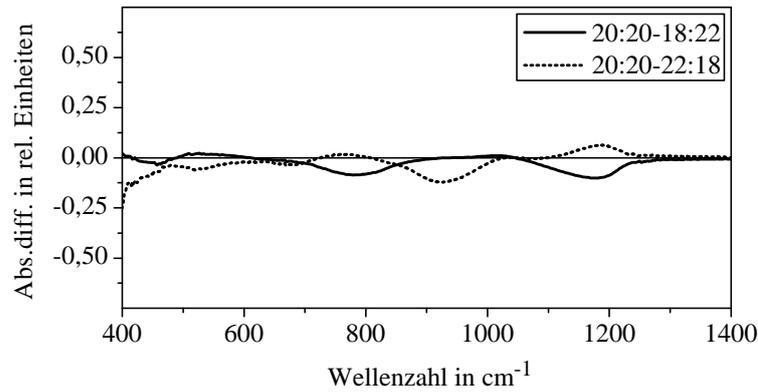


Abbildung 3.21: Differenzspektrum der Gläser LiAS1822 (18:22) und LiAS2218 (22:18) bezogen auf das Glas LiAS2020 (20:20)

Das Glas LiAS1822 zeigt eine leichte Erhöhung der Si-O-Si (BO) Bande bei etwa 1200 cm^{-1} bezogen auf das Glas LiAS2020. Es liegen anscheinend, trotz des nominell vollständigen Ladungsausgleichs im Glas LiAS2020, noch geringe Mengen an Trennstellensauerstoffen und demzufolge auch an oktaedrisch koordiniertem Al im Glase vor, was auf die amorphe Struktur der Gläser sowie thermische Einflüsse (bei Raumtemperatur) zurückzuführen ist. Die NBO-Bande ($900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) wird in diesem Fall kaum beeinflusst. Mysen und Toplis begründen das mit dem Vorliegen von Trennstellen im Glas bei ladungsausgeglichenen Alumosilicatgläsern [140]. Die Möglichkeit der Bildung von Triclustern (Brückensauerstoffe verbunden mit drei Netzwerkbildnerionen, von denen mindestens ein Ion Al^{3+} ist) in peralumischen Gläsern wird in Ref. [98] diskutiert. Das Vorliegen von $[AlO_5]$ -Gruppen kann aber möglicherweise auch erklären, warum trotz eines nominell ladungsausgeglichenen Alumosilicatglases noch Trennstellen im Glas vorhanden sind, welche dann bei Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts geschlossen werden. Nach Neuville et al. [141] liegen im metalumischen Glas auch $[AlO_5]$ -Gruppen vor, deren Anzahl im peralumischen Glas noch weiter zunimmt. Die Anzahl an $[AlO_4]$ -Gruppen bleibt hierbei relativ konstant. Im Falle des peralkalischen Glases (LiAS2218) zeichnet sich ein klares Bild ab. Es tritt, bezogen auf das metalumische Glas (LiAS2020), eine leicht verringerte Vernetzung auf, was anhand der relativen Verringerung der BO-Bande (bei ca. 1200 cm^{-1}) und der gleichzeitigen relativen Erhöhung der NBO-Bande ($900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen ist.

Da auch andere Faktoren als der thermische Ausdehnungskoeffizient den Thermoschock bzw. die Gütezahlen, welche den Thermoschock beschreiben, bestimmen, ist es wichtig hier eine Abschätzung diesbezüglich zu geben. Die Gütezahlen nach Hasselman [99] besitzen zudem eine Abhängigkeit von der Festigkeit des Glases σ , der Poissonzahl μ und dem E -Modul. Aufgrund der Tatsache, dass in der vorliegenden Arbeit die Festigkeiten der Gläser nicht gemessen wurden, ist es sinnvoller eine thermisch induzierte Spannung σ pro Temperaturanstieg ΔT , σ_{therm} , theoretisch zu berechnen (siehe Abschnitt 2.5). Dies kann nach Gleichung 2.30 auf Seite 23 erfolgen [108]:

$$\sigma_{therm} = \frac{\sigma}{\Delta T} = \frac{E \cdot \alpha_{TE}}{1 - \mu}$$

Tabelle 3.14: Errechnete thermische Spannungen pro Temperaturanstieg σ_{therm} der untersuchten Gläser und Vergleichsmaterialien

Glas- bezeichnung	σ_{therm} in MPa K ⁻¹	Glas- bezeichnung	σ_{therm} in MPa K ⁻¹	Vergleichs- materialien	σ_{therm} in MPa K ⁻¹
LaAS2525	$1,18 \pm 0,08$	CaAS2020	$0,77 \pm 0,06$	FP-Glas [108]	1,61
LaAS1624	$1,00 \pm 0,07$	LaAS1515	$0,69 \pm 0,05$	CaF ₂ [103]	2,95
NaAS2020	$0,85 \pm 0,07$	LaAS0921	$0,64 \pm 0,05$		
LiAS2020	$0,82 \pm 0,06$	LiZnAS101020	$0,56 \pm 0,05$		
LiAS1822	$0,82 \pm 0,06$	ZnAS2020	$0,47 \pm 0,04$		

Anhand der in Tabelle 3.14 gezeigten Werte ist ersichtlich, dass ZnAS2020 die geringste Spannung pro Temperaturänderung aufweist, was auf den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen ist. Das Substitutionsglas der Lithium-Zink-Reihe LiZnAS101020 (10 mol% Li₂O, 10 mol% ZnO) weist den zweitgeringsten Wert auf. Verglichen mit den Vergleichsmaterialien CaF₂ und FP-Glas (rechte Seite in Tabelle 3.14), weisen alle hier gezeigten Gläser geringere thermische Spannungen auf und besitzen diesbezüglich Potenzial für die angestrebte Anwendung im POLARIS. Geht man von einer Festigkeit des verwendeten Materials von 100 MPa aus, so würde ZnAS2020 einem Temperaturanstieg von $\Delta T = 213$ K widerstehen können und LiAS2020 einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 122$ K. Beim Vergleichsmaterial CaF₂ liegt dieser Wert lediglich bei $\Delta T = 34$ K und für FP-Glas erhält man $\Delta T = 62$ K. Aufgrund der zusätzlich höheren Festigkeit silicatischer Gläser, verglichen mit (Fluorid-)Phosphat-Gläsern und CaF₂ [102], sind möglicherweise noch höhere Werte denkbar.

Für eine Verwendung der Gläser als effizientes Lasermaterial ist jedoch auch eine relativ hohe Fluoreszenzlebensdauer erforderlich, worauf im Folgenden eingegangen werden soll.

3.3.2 Einflüsse auf die Fluoreszenzlebensdauer

Innerhalb der untersuchten Gläser fiel ein tendenzieller Zusammenhang zwischen Brechzahl und effektiver Fluoreszenzlebensdauer auf. Diese Ergebnisse wurden in [135] veröffentlicht und werden in Auszügen hier leicht abgeändert gezeigt. In der genannten Quelle wird die Fluoreszenzlebensdauer (monoexponentieller Kurvenfit) auch mit der mittleren Atommasse korreliert. Dies ist aufgrund der Korrelation von Brechzahl und mittlerer Atommasse möglich. Hier wird statt der monoexponentiellen Fluoreszenzlebensdauer die effektive Fluoreszenzlebensdauer verwendet. Eine Gegenüberstellung dieser drei Parameter ist in Abbildung 3.22 gezeigt.

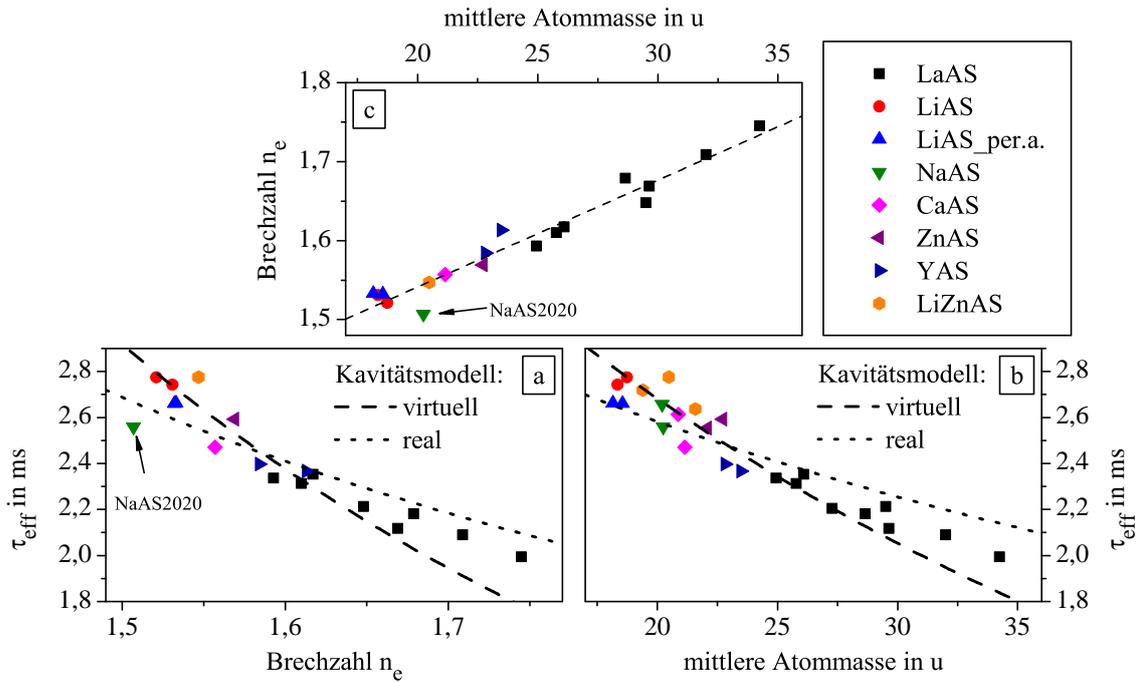


Abbildung 3.22: a) effektive Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Brechzahl n_e (virtuelles ($\tau_0 = 8,860$ ms) und reales ($\tau_0 = 6,092$ ms) Kavitätsmodell als Fitkurven dargestellt); b) effektive Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der mittleren Atommasse des Glases (virtuelles ($\tau_0 = 8,849$ ms) und reales ($\tau_0 = 6,126$ ms) Kavitätsmodell als Fitkurven dargestellt); Sm^{3+} -Konzentration jeweils $1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; c) Brechzahl n_e als Funktion der mittleren Atommasse

Die ermittelten effektiven Fluoreszenzlebensdauern steigen mit sinkender Brechzahl des umgebenden Mediums (Abbildung 3.22a). Der lineare Zusammenhang von mittlerer Atommasse \bar{M} und der Brechzahl n_e (Abbildung 3.22c) kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$n_e = 1,27942 + 0,0132 \cdot \bar{M} \quad (3.20)$$

Das Glas NaAS2020 (markiert) zeigt leichte Abweichungen von den restlichen Gläsern, was möglicherweise auf die Blasigkeit der Probe und die möglicherweise dadurch beeinflusste Brechzahl (effektive Brechzahl von Medium und eingeschlossenem Gas) zurückzuführen ist. Das Glas wurde bei den durchgeführten Kurvenfits nicht berücksichtigt.

Der Zusammenhang von Brechzahl und Fluoreszenzlebensdauer bzw. spontaner Emissionsrate rührt von der Tatsache her, dass sich das emittierende Ion nicht im Vakuum befindet, sondern in einem Dielektrikum. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Erhöhung der Zustandsdichte der Endzustände $\rho(\omega_0)$ (Photonendichte der Übergangswellenlänge, siehe Fermi's goldene Regel, Gleichung 2.15 auf Seite 12) mit steigender Brechzahl [69, 142] und führt zur Erhöhung der Übergangsrates. Dieser Effekt wird auch als Purcell-Effekt bezeichnet [143]. Mikroskopisch kann man das damit erklären, dass die sogenannten Vakuum-Fluktuationen, welche eine spontane Emission induzieren, durch das Dielektrikum verstärkt werden [53] und somit die spontane Emission beschleunigt wird. Dieser Vorgang kann sowohl mit Hilfe der Quantenelektrodynamik als auch mit Hilfe klassischer Physik (Schwarzkörperstrahlung) erklärt werden. Es werden hierbei zumeist zwei prinzipielle Modelle, sogenannte Kavitätsmodelle, unterschieden, für welche weitere Generalisierungen

gen existieren [144]. Im sogenannten **virtuellen Kavitätsmodell (oder Lorentz-Modell)** wird das emittierende Ion als Teil des Dielektrikums betrachtet und der Effekt der Umgebung kann mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden.

$$\tau = \tau_0 \cdot \left[n \cdot \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.21)$$

Hierbei ist n die Brechzahl des Umgebungsmaterials und τ_0 die theoretische Fluoreszenzlebensdauer des Ions im Vakuum (ohne dielektrischen Einfluss der Umgebung, $n = 1$). Im zweiten Modell, dem **realen Kavitätsmodell (oder Modell der leeren Kavität)**, wird angenommen, dass sich das emittierende Ion innerhalb einer kleinen (klein gegen die Wellenlänge der emittierten Strahlung), leeren (Vakuum) Kavität befindet. Es liegt sozusagen eine „reale“ Kavität vor. Außerhalb dieser Kavität befindet sich das Dielektrikum und beeinflusst die Fluoreszenzlebensdauer in folgender Weise [145].

$$\tau = \tau_0 \cdot \left[n \cdot \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \right)^2 \right]^{-1} \quad (3.22)$$

Beide Modelle wurden an die präsentierten Daten gefittet und in Abbildung 3.22a dargestellt. Über den Zusammenhang von Brechzahl und mittlerer Atommasse (Gleichung 3.20) kann gleiches auf den Zusammenhang von mittlerer Atommasse und effektiver Lebensdauer angewendet werden (Abbildung 3.22b). Es zeigt sich, dass keines der Modelle den Verlauf genau beschreibt. Das virtuelle Kavitätsmodell überrepräsentiert den Einfluss der Brechzahl, wohingegen das reale Kavitätsmodell den Brechzahleinfluss unterrepräsentiert. Dies ist möglicherweise auf das bei einer Sm^{3+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ schon in geringem Maße auftretende Konzentrationsquenching zurückzuführen. Um diese Hypothese zu überprüfen ist in Abbildung 3.23 die Abhängigkeit der effektiven Fluoreszenzlebensdauer der Gläser aus Abschnitt 3.2.5 dotiert mit $1 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ von der Brechzahl n_e dargestellt.

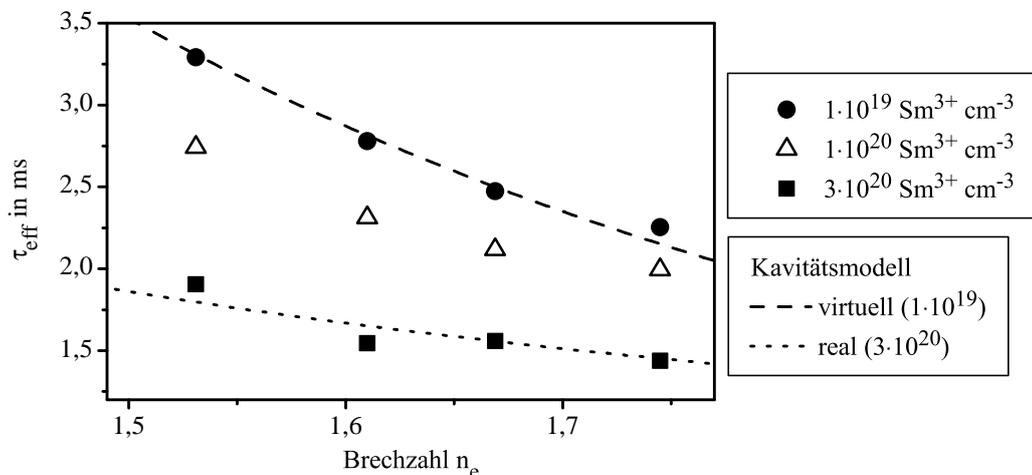


Abbildung 3.23: effektive Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Brechzahl n_e bei Sm^{3+} -Konzentrationen von $1 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ und $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; Modellparameter: $\tau_0(\text{virtuell}, 1 \cdot 10^{19}) = 10,619 \text{ ms}$; $\tau_0(\text{real}, 3 \cdot 10^{20}) = 4,205 \text{ ms}$

Bei einer geringen Sm^{3+} -Konzentration ($1 \cdot 10^{19}$) kann der Verlauf ganz klar mit dem virtuellen Kavitätsmodell korreliert werden. Erhöht man die Dotierungskonzentration, so ändert sich die Abhängigkeit fließend und bei $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ ist die Übereinstimmung mit dem „realen“ Kavitätsmodell höher. Das lässt sich damit erklären, dass ein nicht-radiativer Anteil k_{NR} bei hoher radiativer Fluoreszenzlebensdauer τ_R (geringe radiative Emissionsrate k_R) einen prozentual größeren Einfluss auf die Gesamtemissionsrate k_{exp} bzw. die gemessene Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} besitzt.

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = k_{exp} = \frac{1}{\tau_R} + k_{NR} = k_R + k_{NR} \quad (3.23)$$

Die Kavitätsmodelle beschreiben die Abhängigkeit der **radiativen** Fluoreszenzlebensdauer von der Brechzahl. Sobald ein nicht-radiativer Prozess involviert ist, ist eine zuverlässige Aussage bezüglich der Natur des anzuwendenden Modells nicht mehr möglich. Im Falle der hier untersuchten Gläser ist das virtuelle Kavitätsmodell passender, da bei einer Sm^{3+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ (nahezu ausschließlich radiatives Fluoreszenzverhalten) der Verlauf besser wiedergegeben wird. Das „reale“ Kavitätsmodell (Modell der leeren Kavität) besitzt zumeist seine Gültigkeit für den Fall von Chelaten der Seltenen Erden gelöst in organischen Lösemitteln [146, 147] oder Nanopartikeln dispergiert in Flüssigkeiten [147, 148] in denen die unmittelbare Umgebung anders ist als die Flüssigkeit bzw. das umgebende Dielektrikum. In Tb^{3+} [149] und Eu^{3+} [150] dotierten $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ Gläsern wurde eine Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Brechzahl mit dem „realen“ Kavitätsmodell gefunden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass das Seltenerd-Ion das Pb^{2+} -Ion ersetzt und sich aus diesem Grund eine deutlich geänderte Umgebung für das Seltenerd-Ion im Glas ergibt. Der entscheidende Unterschied ist hierbei die höhere Polarisierbarkeit des Pb^{2+} -Ions verglichen mit dem Seltenerd-Ion [147].

Die anfangs angenommene Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Phononen-Energie konnte nicht bestätigt werden. Die Abhängigkeiten innerhalb des Lanthan-Alumosilicatglassystems zeigen dies sehr deutlich. In diesem System zeigen Gläser mit geringer maximaler Phononen-Energie (LaAS2525) auch die geringste Fluoreszenzlebensdauer und umgekehrt. Im Vergleich unterschiedlicher Metalloxid-Alumosilicatgläser findet man ebenfalls keine klare Korrelation mit der Phononen-Energie. Die theoretische Abschätzung des Einflusses der Phononen-Energie kann über die folgenden Gleichungen nach van Dijk und Schuurmans [151, 152] erfolgen:

$$k_{MPR}(\Delta E, \hbar\omega, 0 K) = \beta \cdot \exp[-\alpha \cdot (\Delta E - 2\hbar\omega)] \quad (3.24)$$

$$k_{MPR}(\Delta E, \hbar\omega, T) = k_{MPR}(\Delta E, \hbar\omega, 0 K) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B \cdot T}\right) \right]^{-\frac{\Delta E}{\hbar\omega}} \quad (3.25)$$

Mit $\beta = 9,0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ als glassystemspezifische Konstanten [151], ΔE die Energielücke in Sm^{3+} (7200 cm^{-1}), $\hbar\omega$ die Phononen-Energie, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Bei Verwendung der höchsten, hier gemessenen Phononen-Energie $\hbar\omega = 1270 \text{ cm}^{-1}$ (ZnAS1515, onset) ergibt sich nach Gleichung 3.25 eine theoretische Multiphononen-Relaxationsrate von lediglich:

$$k_{MPR}(7200\text{cm}^{-1}, 1270\text{cm}^{-1}, 293\text{K}) = 0,028\text{s}^{-1}$$

Dies ist, verglichen mit den gemessenen Relaxationsraten τ^{-1} ($>100\text{ s}^{-1}$), zu gering um einen nennenswerten Einfluss zu haben.

3.3.3 Quenchverhalten im Falle von Sm^{3+}

In Abschnitt 3.2.5 wurde der Einfluss der Sm^{3+} -Konzentration auf die effektive Fluoreszenzlebensdauer bzw. auf die Form der Fluoreszenzabklingkurve bereits dargelegt. Nun gilt es zu klären, was der Grund dieser Abnahme ist. Die Relaxation von Sm^{3+} -dotierten Gläsern kann generell durch OH-Gruppen im Glas geschehen. Es ist also erforderlich den genauen OH-Gehalt zu kennen. Speziell für Sm^{3+} kann z.B. die Kreuzrelaxation eine Ursache für das Quenchverhalten sein, was mit Hilfe des Inokuti-Hirayama bzw. Burshtein-Modells untersucht werden kann. Für die Kreuzrelaxation entscheidend ist der Abstand der Sm^{3+} -Ionen zueinander.

3.3.3.1 Quantitative Bestimmung des OH-Gehalts

OH-Schwingungen treten im Absorptionsspektrum bei Wellenzahlen um 3500 cm^{-1} auf (siehe Abschnitt 3.2.5.3). Aus diesen Banden kann bei Kenntnis des molaren Extinktionskoeffizienten der absolute OH-Gehalt bestimmt werden. Scholze [153] untersuchte bereits im Jahre 1959 den OH-Gehalt von Kalk-Natron-Silicatgläsern quantitativ und beschrieb eine Zwei-Banden-Methode zur quantitativen Bestimmung. In diesen Gläsern können prinzipiell drei OH-Banden voneinander unterschieden werden (3500 , 2800 und 2350 cm^{-1}). Harder et al. [154] verfeinerten die zuvor genannten Extinktionskoeffizienten mit neueren Messmethoden (Nuclear Reaction Analysis - NRA). Scholze [153] gibt weiterhin an, dass die Bestimmung des OH-Gehalts auch in diesen Gläsern mit Hilfe einer Ein-Banden-Methode möglich ist. Hierzu benötigt man den sogenannten praktischen molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\text{prak}}$. Bei den hier untersuchten Alumosilicatgläsern tritt lediglich eine Bande auf und die Zwei-Banden-Methode erscheint nicht mehr anwendbar. Nemeč und Götz [155] bestimmten im Jahre 1970 molare Extinktionskoeffizienten für E-Glas, bei dem es sich näherungsweise auch um ein Alumosilicatglas handelt und das ähnliche Spektren aufweist, wie die in Abschnitt 3.2.5.3 gezeigten. Sie fanden einen Wert von $\varepsilon_{\text{prak}} = 49,1\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für die Bande um 3500 cm^{-1} . Die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten erfolgte hierbei analog zu [156]. In einer im Jahr 2013 erschienenen Untersuchung von Suzuki et al. [157] an Kalk-Natron-Alumosilicatgläsern, konnte ein ähnlicher praktischer Extinktionskoeffizient gefunden werden ($\varepsilon_{\text{prak}} = 52\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Die Kalibrierung erfolgte in diesem Falle mittels NRA und die IR-Spektren sind den hier gezeigten sehr ähnlich. Mit dem zuletzt genannten praktischen Extinktionskoeffizienten kann die OH-Konzentration über die Höhe OH-Bandenmaximums bei ca. 3500 cm^{-1} in mol l^{-1} bzw. auch in OH cm^{-3} nach Gleichung 3.9 bestimmt werden. In Tabelle 3.15 sind die aus Abbildung 3.19 quantitativ bestimmten OH-Konzentrationen aufgelistet.

Tabelle 3.15: OH-Konzentrationen N_{OH} der auf Konzentrationsquenching untersuchten Proben

N_{Sm} in $10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$	N_{OH} in $10^{20} \text{ OH cm}^{-3}$			
	LiAS2020	LaAS0921	LaAS1624	LaAS2525
0,1	0,101	0,067	0,142	0,158
1	0,169	0,097	0,107	0,051
3	0,119	0,347	0,233	0,186

Die ermittelten OH-Gehalte sind in der obigen Tabelle in Einheiten von $10^{20} \text{ OH cm}^{-3}$ angegeben und können so mit der eingesetzten Sm^{3+} -Konzentration verglichen werden. Es zeigt sich, dass die OH-Konzentration vergleichsweise (verglichen mit Sm^{3+}) gering ist. Mit Hilfe von Gleichung 3.26 lässt sich (unter Annahme einer homogenen Verteilung) der mittlere Abstand $R(i)$ der Ionen bzw. Gruppen i zueinander ermitteln (Wigner-Seitz-Radius):

$$R(i) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi \cdot N_i}} \quad (3.26)$$

Mit N_i der Konzentration (Teilchendichte) des Stoffes i , kommt man für $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ auf $R(\text{Sm}^{3+})=2,88 \text{ nm}$ und für $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ auf $R(\text{Sm}^{3+})=0,93 \text{ nm}$. Für eine OH-Konzentration von $0,347 \cdot 10^{20} \text{ OH cm}^{-3}$ (Maximum in Tabelle 3.15) erhält man $R(\text{OH})=1,90 \text{ nm}$. Das heißt die Teilchen-Separation ist relativ groß, verglichen mit dem Radius des großen Sm^{3+} -Ions (0,1 nm; [158]).

3.3.3.2 Auswertung des Fluoreszenz-Abklingverhaltens

Mit steigender Sm^{3+} -Konzentration nimmt die effektive Fluoreszenzlebensdauer ab und die Durchbiegung der Kurven nimmt ebenso zu. Dieser Effekt ist typisch, wenn ein Energieaustausch (wie z.B. Kreuzrelaxation) und eine daraus resultierende strahlungslose Desaktivierung innerhalb des angeregten Systems stattfindet. In Abbildung 3.24 sind die Fluoreszenzabklingkurven für das Glas LiAS2020 mit unterschiedlichen Sm^{3+} -Gehalten dargestellt.

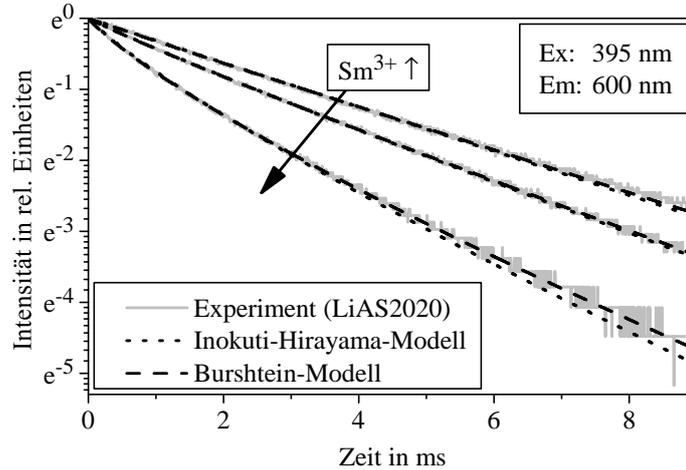


Abbildung 3.24: Fluoreszenzabklingkurven des Glases LiAS2020 dotiert mit drei verschiedenen Sm^{3+} -Konzentration ($0, 1$ und $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$); mit den Modellen nach Inokuti-Hirayama und Burshtein (konstantes $\tau_R = 3,25 \text{ ms}$) gefittet

Die Kurven der Gläser LaAS0921, LaAS1624 und LaAS2525 wurden in [138] veröffentlicht. Ferner wurden die Modelle nach Inokuti-Hirayama (Gleichung 2.19) und Burshtein (Gleichung 2.23) an die Kurven gefittet. Da es sich aufgrund der vergleichsweise langen Anregungsdauer von 20 ms um eine Gleichgewichtsanregung handelt, mussten diese Gleichungen mit Gleichung 2.24 kombiniert werden. Die resultierenden Gleichungen (3.27 und 3.28) nehmen folgende Form an und wurden numerisch an die experimentellen Kurven gefittet.

$$I_{IH}(t) = \frac{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_{Sm} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t']^{3/s}\right) dt'}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_{Sm} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t']^{3/s}\right) dt'} \quad (3.27)$$

$$I_{Burshtein}(t) = \frac{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_{Sm} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t']^{3/s} - W_m \cdot t'\right) dt'}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_R} - \frac{4\pi}{3} \cdot N_{Sm} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \cdot [C_{DA}(s) \cdot t']^{3/s} - W_m \cdot t'\right) dt'} \quad (3.28)$$

Hierbei bezeichnen τ_R die radiative Fluoreszenzlebensdauer, N_{Sm} die Konzentration (Teilchendichte) von Sm^{3+} im Glas, $C_{DA}(s)$ den Mikroparameter für Energieaustausch zwischen Donor und Akzeptor. Der Parameter s gibt die Art der Wechselwirkung an. Der angenommene Wechselwirkungsmechanismus ist eine elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($s = 6$, gemäß Abschnitt 2.3.2.2). Bei der Verwendung der Modellgleichungen für elektrische Dipol-Quadrupol ($s = 8$) und

Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen ($s = 10$) zeigten sich teils große Abweichungen. Die Annahme eines Dipol-Dipol- Wechselwirkungsmechanismus deckt sich mit den Refs. [66] und [159], in denen ebenfalls ein elektrischer Dipol-Dipol-Mechanismus gefunden wurde.

Beide Modelle, sowohl das Inokuti-Hirayama- als auch das Burshtein-Modell, geben den Verlauf der Kurven in Abbildung 3.24 recht gut wieder, jedoch kommt es zu einer Abweichung des Inokuti-Hirayama-Modells (IH) am Ende der hier gezeigten Zeitskala. Speziell für das mit $3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Glas (untere Kurve) ist dies sehr deutlich. Das Burshtein-Modell, welches einen zusätzlichen Fit-Parameter (Migrationsrate W_m) besitzt, zeigt hierfür eine bessere Übereinstimmung, was nicht überrascht. In Tabelle 3.16 sind die resultierenden Parameter aufgelistet.

Der Wert R_0 in dieser Tabelle gibt den Radius (Abstand zwischen Donor und Akzeptor) an, bei dem die Raten für den Strahlung emittierenden τ_R^{-1} und den strahlungslosen Energietransfer P_{DA} gleich sind [160]:

$$P_{DA} = \frac{C_{DA}}{R^6} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \cdot \frac{1}{\tau_R} \quad \rightarrow \quad R_0 = \sqrt[6]{C_{DA} \cdot \tau_R} \quad (3.29)$$

In den Modell-Gleichungen wurde jeweils die Fluoreszenzlebensdauer τ_R , welche für die $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dotierten Gläser über einen monoexponentiellen Fit ermittelt wurde verwendet und konstant gehalten. Diese Lebensdauern zeigen eine gute Übereinstimmung mit den radiativen Fluoreszenzlebensdauern, ermittelt nach Judd-Ofelt-Analyse (siehe entsprechende Zeilen in Tabelle 3.16). Die Berechnung hierzu ist im Anhang A.3 zu finden.

Tabelle 3.16: effektive Fluoreszenzlebensdauern τ_{eff} , radiative Fluoreszenzlebensdauer τ_R (aus mono-exponentiellem Fit bei $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ bzw. Judd-Ofelt-Analyse), mittels Inokuti-Hirayama (IH) bzw. Burshtein (Burshtein) (Spalte Modell) ermittelte Mikroparameter für Energieaustausch C_{DA} , Energiemigrationsraten W_m , kritische Radien R_0 und Reabsorptionsverhältnisse $\int(^6H_{5/2})/\int(^6H_{i/2})$ für die Gläser LaAS0921, LaAS1624, LaAS2525 und LiAS2020 mit unterschiedlichen Sm^{3+} -Konzentrationen; nach [138], erweitert um LiAS2020

Modell	τ_{eff} in ms	τ_R in ms	N_{Sm} in 10^{20} cm^{-3}	C_{DA} in $10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	W_m in s^{-1}	R_0 in nm	$\frac{\int(^6H_{5/2})}{\int(^6H_{i/2})}^*$
Glas: LaAS0921							
mono-exp.		2,745	0,1				
Judd-Ofelt		(2,588)					
IH	2,780	2,745	0,1	(1,42)			0,176
IH	2,313	2,745	1	2,74		0,95	0,171
IH	1,545	2,745	3	2,91		0,96	0,165
Burshtein	2,78	2,745	0,1	(34,19)	-31,87		0,176
Burshtein	2,313	2,745	1	5,25	-48,51	1,06	0,171
Burshtein	1,545	2,745	3	4,05	-88,29	1,02	0,165
Glas: LaAS1624							
mono-exp.		2,469	0,1				
Judd-Ofelt		(2,422)					
IH	2,474	2,469	0,1	(0,22)			0,172
IH	2,117	2,469	1	2,31		0,91	0,162
IH	1,559	2,469	3	2,3		0,91	0,159
Burshtein	2,474	2,469	0,1	(3,51)	-10,05		0,172
Burshtein	2,117	2,469	1	4,2	-41,84	1,01	0,162
Burshtein	1,559	2,469	3	3,69	-116,91	0,98	0,159
Glas: LaAS2525							
mono-exp.		2,255	0,1				
Judd-Ofelt		(2,270)					
IH	2,253	2,255	0,1	(0,4)			0,168
IH	1,994	2,255	1	1,76		0,86	0,159
IH	1,438	2,255	3	2,06		0,88	0,156
Burshtein	2,253	2,255	0,1	(3,69)	-9,62		0,168
Burshtein	1,994	2,255	1	3,59	-46,00	0,97	0,159
Burshtein	1,438	2,255	3	2,79	-69,06	0,93	0,156
Glas: LiAS2020							
mono-exp.		3,250	0,1				
Judd-Ofelt		(3,367)					
IH	3,292	3,250	0,1	(0,58)			0,179
IH	2,742	3,250	1	1,77		0,91	0,180
IH	1,905	3,250	3	2,05		0,93	0,171
Burshtein	3,292	3,250	0,1	(18,52)	-22,43		0,179
Burshtein	2,742	3,250	1	2,45	-16,31	0,96	0,180
Burshtein	1,905	3,250	3	2,76	-59,11	0,98	0,171
* $i = 7, 9, 11$							

Der Mikroparameter für Energieaustausch C_{DA} weist je nach verwendetem Modell Werte zwischen ca. 2 und $5 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ auf und steigt tendenziell in der Reihe $\text{LiAS2020} < \text{LaAS2525} < \text{LaAS1624} < \text{LaAS0921}$ und mit zunehmender Dotierungskonzentration. Aufgrund der Tatsache, dass die Fluoreszenzabklingkurven bei einer Sm^{3+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ nahezu mono-exponentielles Verhalten aufweisen, kommt es bei diesen zu einer großen Schwankungsbreite der gefitteten C_{DA} -Parameter, welche sozusagen die Durchbiegung der Kurve beschreiben. Aus diesem Grund sollten diese hier nicht berücksichtigt werden. Verglichen mit anderen Gläsern wie z.B. $\text{ZnF}_2\text{-CdF}_2$ ($C_{DA} = 0,18 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$; [159]) oder (Fluorid-)Phosphat ($C_{DA} = 0,4 - 0,7 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$; [66]), welche mit dem Inokuti-Hirayama-Modell bestimmt wurden, sind die hier ermittelten Werte (Inokuti-Hirayama-Modell) höher, was auf eine tendenziell geringere Löslichkeit des Sm^{3+} in Alumosilicatgläsern zurückzuführen sein könnte. Anhand des Burshtein-Modells werden in jedem Fall negative Energiemigrationsraten W_m gefunden. Aus rein physikalischer Sicht gibt der Parameter W_m die Rate an, mit der ein angeregter Zustand zu einem Quenchzentrum (z.B. OH-Gruppe) transportiert und deaktiviert wird und sollte aus diesem Grund positiv bzw. lebensdauerverkürzend sein. Ein negativer Energiemigrationsparameter führt demnach zu einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer. Ein analoger Effekt kann auch beobachtet werden, wenn die intrinsische Lebensdauer τ_R im Inokuti-Hirayama-Modell als Fitparameter $\tau_{IH}^{variabel}$ angepasst wird. Hierbei ergeben sich, verglichen mit der radiativen Lebensdauer, zu hohe Werte was aus folgender Beziehung hervorgeht.

$$\frac{1}{\tau_{IH}^{variabel}} = \frac{1}{\tau_R} + W_m \quad (3.30)$$

Hierbei bezeichnet W_m die Energiemigrationsrate aus dem Burshtein-Modell. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes innerhalb der Probe, welche für Sm^{3+} jedoch aufgrund der geringen Oszillatorstärke des Übergangs ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}(4)_{5/2}$ (Absorption, siehe Abschnitt 3.2.5) sehr schwach sein sollte. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen von Reabsorption ist aber auch die Änderung der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Emissionsspektren [86]. Das Verhältnis der integrierten Intensität des Übergangs ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (Grundniveau) zu den integrierten Intensitäten der anderen (nicht thermisch besetzten) Niveaus (${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$) liefert Auskunft darüber, ob Strahlung mit steigender Sm^{3+} -Konzentration verstärkt reabsorbiert wird. Mit steigender Reabsorption sollte dieses Verhältnis kleiner werden. Diese Tendenz ist mit steigender Dotierungskonzentration in allen Gläsern aus Tabelle 3.16 (Spalte $\int({}^6\text{H}_{5/2})/\int({}^6\text{H}_{i/2})$) zu finden.

Eine weitere Möglichkeit für strahlungslose Relaxation ist direktes OH-Quenching. Dieses ist in der hier vorgestellten Arbeit schwer von Kreuzrelaxation zu unterscheiden. Kreuzrelaxation und OH-Quenching überlagern einander möglicherweise, jedoch wird Kreuzrelaxation aufgrund der geringen OH-Konzentration überwiegen.

Gleichung 3.25 sagt theoretisch eine sehr hohe Multiphononen-Relaxationsrate durch OH-Phononen voraus:

$$k_{MPR}(7200\text{ cm}^{-1}, 3500\text{ cm}^{-1}, 293\text{ K}) = 3,5 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$$

welche zu einem effektiven Quenching der Sm^{3+} -Fluoreszenz führen würde. Aufgrund der geringen OH-Konzentration von maximal $0,347 \cdot 10^{20}\text{ OH cm}^{-3}$ (aus Tabelle 3.15) können jedoch nur wenige Sm^{3+} -Ionen mit direkter Koordination zu OH-Gruppen desaktiviert werden, bzw. die Anregungsenergie muss zu letzteren durch Energiemigration transportiert werden. Anhand der negativen Energiemigrationsparameter W_m ist aber schon ersichtlich, dass der schwache Reabsorptionsprozess einen größeren Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten haben muss, als die Energiemigration zu Quenchzentren (z.B. OH), da W_m sonst positiv wäre, also einen lebensdauerverkürzenden Effekt hätte. Verglichen mit der Kreuzrelaxation (C_{DA}) ist die Energiemigration zwischen einzelnen Sm^{3+} -Ionen (C_{Sm-Sm} , Anhang A.4) aber gering. Das zeigt der Vergleich zwischen den C_{DA} -Parametern in Tabelle 3.16, welche in der Größenordnung $10^{-40}\text{ cm}^6\text{ s}^{-1}$ liegen, mit den C_{Sm-Sm} -Parametern (siehe Tabelle A.5 im Anhang A.4), welche in der Größenordnung $10^{-42}\text{ cm}^6\text{ s}^{-1}$ liegen, also etwa zwei Größenordnungen geringer bzw. langsamer sind. Leider war es nicht möglich die C_{DA} -Parameter zusätzlich auch aus Emissions- und Absorptionsspektren zu ermitteln, da die Emission lediglich bis maximal 900 nm aufgenommen werden konnte und die Übergänge zu den ${}^6\text{F}_{i/2}$ Niveaus bei $\lambda > 900$ nm auftreten (siehe Judd-Ofelt-Emissionsraten in Anhang A.3).

Rodriguez et al. [159] haben dies für $\text{Sm}:\text{ZnF}_2\text{-CdF}_2$ -Gläser bestimmt und finden eine sehr gute Übereinstimmung der mittels Dexter-Gleichung (Gleichung 2.18) und mittels Inokuti-Hirayama-Fit (Gleichung 3.27) ermittelten C_{DA} -Werte. In ihrer Studie finden sie ebenso einen etwa zwei Größenordnungen geringeren C_{Sm-sm} -Wert verglichen mit C_{DA} . C_{Sm-sm} charakterisiert den Transportmechanismus, bei dem der angeregte Zustand ${}^4\text{G}(4)_{5/2}$ von einem Sm^{3+} -Ion zu einem anderen Sm^{3+} -Ion gleich bleibt bzw. übertragen wird. Beim Prozess der Kreuzrelaxation ändert sich dieser. Die für die Kreuzrelaxation möglichen Übergänge wurden in Abschnitt 2.3.2 bzw. Abbildung 2.6 aufgeführt.

Die kritischen Radien R_0 liegen für den angenommenen Kreuzrelaxationsprozess ($R_{0,DA}$) im Bereich von 0,9-1 nm (siehe Tabelle 3.16) und für die Sm^{3+} -Energiemigration ($R_{0,Sm-Sm}$) im Bereich von $< 0,5$ nm (siehe Tabelle A.5). Die Energiemigration des angeregten Zustandes ${}^4\text{G}(4)_{5/2}$ zu Quenchzentren wie z.B. OH sollte gering sein, da mit sinkendem Sm-Sm-Abstand zuerst die Kreuzrelaxation einsetzt, welche bei jedem Abstand eine höhere Übergangsrate aufweist als die Energiemigrationsrate zwischen den Sm^{3+} -Ionen. Dies folgt aus $C_{Sm-sm} \ll C_{DA}$. Deshalb spielt die Multiphononen-Relaxation durch OH-Gruppen nur eine Rolle, wenn auch wirklich eine Koordination von Sm^{3+} mit OH vorliegt. Die hier gemessenen OH-Konzentrationen sind verglichen mit der vorhandenen Sm^{3+} -Konzentration zu gering, um die Fluoreszenz von Sm^{3+} maßgeblich zu quenchen. Dies gilt vor allem für hohe Sm^{3+} -Konzentrationen für die eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet wird.

Der Prozess der Reabsorption kann prinzipiell mit dem Energietransport des angeregten Zustandes ${}^4\text{G}(4)_{5/2}$ von einem Sm^{3+} -Ion zu einem anderen verglichen werden. Nur hängt die Reabsorption zusätzlich auch makroskopisch von der Probengeometrie und dem Messaufbau ab. Ein in der Probe emittiertes Photon nach dem Übergang ${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ($\lambda \approx 560$ nm) bewegt sich durch die Probe und kann dort wieder reabsorbiert werden. Die Reabsorptionswahrscheinlichkeit steigt

demnach mit steigender Probendimension. Dieses Photon regt ein weiteres Sm^{3+} -Ion an, welches wiederum für die Dauer der Fluoreszenzlebensdauer angeregt bleibt und anschließend relaxiert. Dies ist eine mögliche Erklärung für den lebensdauerverlängernden Mechanismus, der sich in negativen Energiemigrationswerten W_m niederschlägt. Aufgrund der geringen spektralen Überlappung von Emission und Absorption ist dieser Effekt in Sm^{3+} jedoch sehr gering, was auch der geringe Wert des Parameters C_{Sm-sm} widerspiegelt.

3.3.4 Bemerkungen zur Kristallisation des Glases LiAS2020

Speziell beim Glas LiAS2020 wurde eine gewisse Kristallisationstendenz bemerkt. Bei standardmäßiger Herstellung des Glases aus den Rohstoffen Li_2CO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 und niedrigen Seltenerd-Konzentrationen kam es an der Oberfläche des Glases vereinzelt zu einer Kristallisation der β -Quarz-Mischkristallphasen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [161] und $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (nominelle Zusammensetzung der Schmelze 20 Li_2O , 20 Al_2O_3 , 60 SiO_2), welche zu Rissen im Glas und zu Abplatzungen oberflächlicher Bereiche führte. Teilweise führte das sogar zur Zerstörung des Glasblockes (siehe Abbildung 3.25 links). Eine sehr starke Kristallisationsneigung war vor allem beim Einsatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Rohstoff zu beobachten. Hierbei kam es zu einer Volumen kristallisation ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$) und gleichzeitiger Schaumbildung (siehe Abbildung 3.25 rechts).

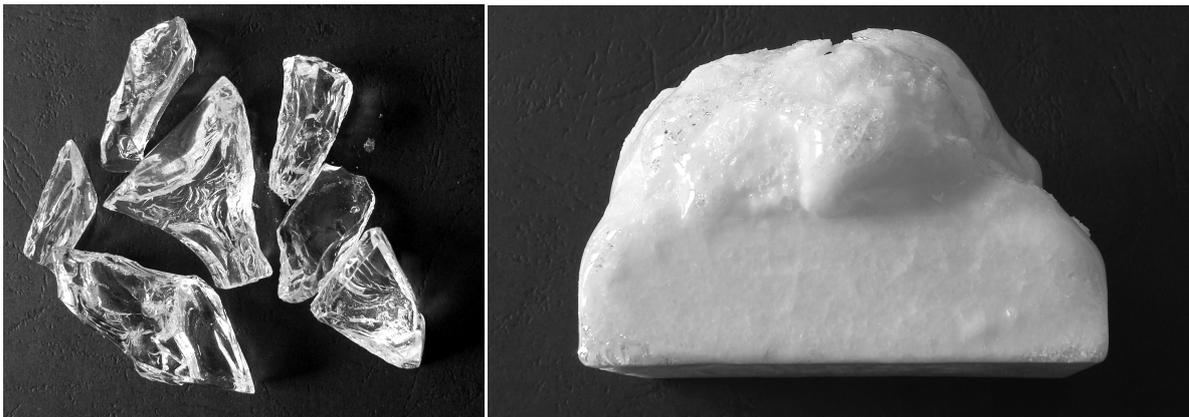


Abbildung 3.25: Einfluss des verwendeten Rohstoffs auf die Kristallisation des Glases LiAS2020 bei ansonsten gleichen Schmelzbedingungen (links: geschmolzen mit Al_2O_3 ; rechts: geschmolzen mit $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Dies kann auf eine höhere Löslichkeit von Wasser im Glas verglichen mit der sich bildenden kristallinen Phase zurückgeführt werden [162]. Des Weiteren führt ein erhöhter OH-Gehalt zu einer verringerten Viskosität [163, 164] und damit zu einer erleichterten Kristallisation. Ein denkbarer Mechanismus wäre folgender. Während der Kristallisation reichert sich Wasser an der Kristallfront an, erniedrigt dort die Viskosität und erhöht somit auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Das Wasser wird nicht in den Kristall eingebaut und reichert sich weiter an, bis die Konzentration so hoch ist, dass sich Gasblasen bilden und ein Aufblähen zu beobachten ist. Die spontane Kristallisation im Lithium-Alumosilicatglassystem konnte durch die Wahl einer peralumischen Zusammensetzung (LiAS1822) verhindert werden. Weiterhin senkte eine hohe Dotierungskonzentration (Sm^{3+} bzw. Yb^{3+}) die Kristallisationstendenz. Kristallisation und Blasenbildung im Glas LiAS2020 tritt nur

bei Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Rohstoff auf, weil dieses zu einem erhöhten OH-Gehalt in der Glasschmelze führt.

3.3.5 Implikationen für weiterführende Untersuchungen mit Yb^{3+}

Die für den Anwendungsfall des POLARIS entscheidenden Eigenschaften, wie hohe Fluoreszenzlebensdauer und geringe thermische Ausdehnung (hohe Thermoschockresistenz), können anhand der Vorversuche in den Systemen $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ gefunden werden. Dies korreliert mit der geringen Brechzahl im Lithium-Alumosilicatglassystem (hohe Fluoreszenzlebensdauer) und der hohen Feldstärke im Zink-Alumosilicatglassystem (geringe thermische Ausdehnung). Partielle Substitution der Netzwerkwanderionen ermöglicht die Anpassung beider Eigenschaften in gewissen Grenzen. Die Variation des $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses in Richtung peraluminische Zusammensetzung zeigt hingegen nur eine geringfügige Beeinflussung der Eigenschaften. Das Konzentrationsquenching wird für Sm^{3+} hauptsächlich durch Kreuzrelaxation bestimmt, was für Yb^{3+} , dem aktiven Ion im POLARIS, nicht möglich ist (vgl. Abschnitt 2.3.2). Der große spektrale Überlapp (aufgrund des einfachen Energieniveausystems) von Absorption und Emission in Yb^{3+} kann zu einer starken Reabsorption führen, wird aber gleichzeitig auch zu einer hohen Energiemigrationsrate führen, wodurch Yb^{3+} deutlich empfindlicher auf z.B. OH-Quenching reagieren sollte. Die größere Energielücke in Yb^{3+} (ca. 9600 cm^{-1}) verglichen mit Sm^{3+} (ca. 7200 cm^{-1}) wird hierbei jedoch den Effekt der Multiphononen-Relaxation durch OH-Gruppen, aufgrund der geringeren Rate (vgl. Gleichung 3.25) abschwächen. Zunächst soll in Yb^{3+} die Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Brechzahl bestätigt werden und im Weiteren die Yb^{3+} -Konzentration erhöht werden, ohne dabei an Quanteneffizienz einzubüßen. Ziel hierbei ist eine in weiten Bereichen konzentrationsunabhängige Fluoreszenzlebensdauer.

4 Yb³⁺-dotierte Gläser

In den vorherigen Abschnitten konnten vorteilhafte Eigenschaften speziell für die Gläser LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020 und LiAS1822 festgestellt werden. Die folgenden Untersuchungen zielen vor allem auf die Beseitigung des Konzentrationseinflusses auf die Fluoreszenzlebensdauer ab. Das Modellglas, welches hierbei im Fokus der Untersuchungen steht ist das Glas LiAS1822. Es besitzt eine vergleichbar hohe Fluoreszenzlebensdauer wie das Glas LiAS2020, kann aber, anders als das zuletzt genannte, mit Al(OH)₃ als Rohstoff erschmolzen werden ohne zu kristallisieren. Für LiAS2020 war dies nicht möglich (siehe Abschnitt 3.3.4).

4.1 Experimentalteil zu Yb³⁺-dotierten Gläsern

Zur Untersuchung der Yb³⁺-dotierten Gläser kamen einige der in Abschnitt 3.1 bereits beschriebenen Analyseinstrumente und Vorgehensweisen zum Einsatz. Die für die Analytik und die Optimierung der Eigenschaften benötigten Veränderungen der Experimente sind im Folgenden aufgeführt.

4.1.1 Glasherstellung

Im Falle der Yb³⁺-dotierten Gläser kamen unterschiedliche Herstellungsvarianten zum Einsatz. Zum einen wurden Gläser analog der Sm³⁺-dotierten Gläser in einem Superkanthalofen für 3 h bei 1600 bis 1650 °C in 60 g Ansätzen geschmolzen. Diese bilden den Startwert der Untersuchungen (Herstellungsrouten #2). Die anschließenden Untersuchungen erfolgten größtenteils am Glas LiAS1822, wobei das Hauptaugenmerk auf der Variation des OH-Gehalts im Glas lag. Die erste Veränderung der Herstellungsbedingungen lag in der Verwendung des Rohstoffs Al(OH)₃ anstelle von Al₂O₃, zur Erzeugung eines möglichst hohen OH-Gehalts (Herstellungsrouten #1). Die zweite Variation der Herstellungsbedingungen war der Zusatz von 2x LiF als Substituent für x Li₂O ($x = 3$ mol%, Herstellungsrouten #3; $x = 9$ mol%, Herstellungsrouten #4). Die Herstellung dieser Gläser erfolgte aufgrund sichtbar abdampfender Fluorverbindungen in einem Superkanthal-Rohrofen bei 1600 bis 1650 °C. Zur Verminderung der OH-Konzentration kam ein Mittelfrequenz-Induktionsofen zum Einsatz, wodurch die direkte Beeinflussung z.B. der Ofenatmosphäre möglich war. Hierbei wurden größere Schmelzansätze gewählt (bis zu 300 g). Um Temperaturen von bis zu 1650 °C zu ermöglichen, bestand der Tiegel aus dispersionsgehärtetem Platin. Innerhalb dieser Anlage war es möglich, trockene Gase (Stickstoff, Argon, Sauerstoff) in die Schmelze einzuleiten (*Bubbling*, Volumenstrom 100 sccm) und durch die erzeugten Blasen OH-Gruppen in Form von H₂O aus der Schmelze zu befördern (geringer H₂O Partialdruck innerhalb der Blasen). Der H₂O-Gehalt der verwendeten technischen Gase belief sich auf unter 5 ppm. Weiterhin war es möglich, den

gesamten Raum um die Schmelze mit diesen trockenen Gasen zu spülen, wodurch eine wasserarme Atmosphäre entstand. Die Kombination aus Fluoridzusatz (durch YbF₃), trockener Ofenatmosphäre und dem *Bubbling* der Schmelze lieferte sehr wasserarme Gläser. Eine Prinzipskizze der beschriebenen Schmelzanlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

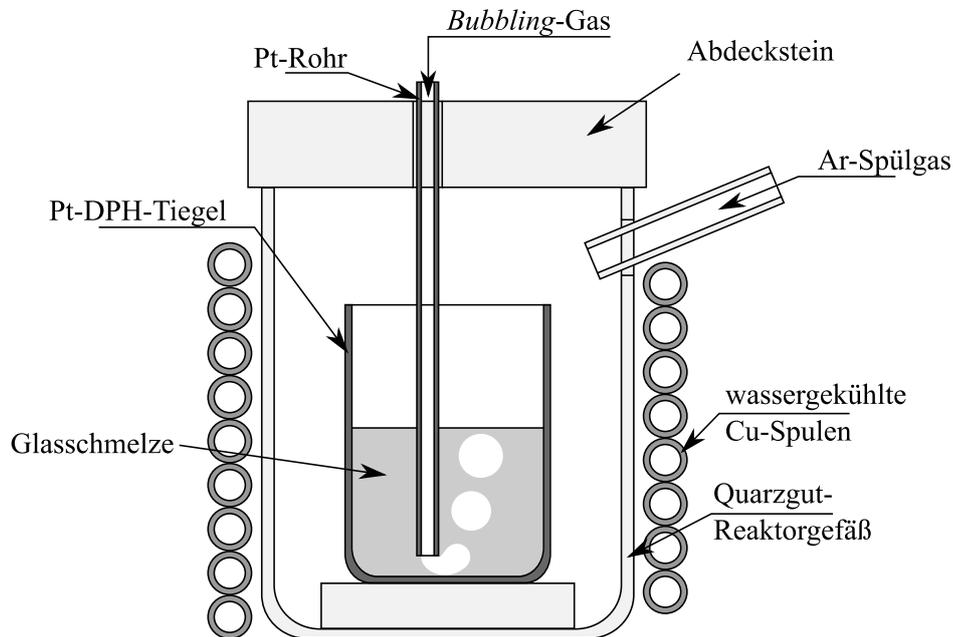


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Schmelzanlage zur Reduzierung des OH-Gehalts

Die Spülung des Reaktorraumes erfolgte in diesen Untersuchungen ausschließlich mit Argon. Die Atmosphäre wurde hierbei über die gesamte Schmelzdauer (Einlegen, 3 h *Bubbling*, 1 h Abstehen) aufrechterhalten. In jedem Fall wurden die Gläser am Ende des Schmelzvorgangs in vorgeheizte Stahlformen gegossen und in einen Kühlofen ($T > T_g$) überführt. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet und kühlte über Nacht auf Raumtemperatur (Abkühlgeschwindigkeit $\approx 3 \text{ K min}^{-1}$) ab. Die verschiedenen, oben beschriebenen Herstellungsrouten sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und dienen der übersichtlicheren Darstellung in den nachfolgenden Abbildungen. Aufgelistet sind die verwendeten Rohstoffe für Aluminium und Ytterbium, die verwendete Substitutionsmenge an Lithiumfluorid für Lithiumoxid, die Ofenatmosphäre sowie die Dauer des *Bubbling*-Durchganges und die Art des *Bubbling*-Gases. Die Spalte c_F gibt den nominell eingesetzten (eingewogenen) Fluorgehalt der Probe in Atomprozent an.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Herstellungsrouten, Al-Rohstoffe (Al), Yb-Rohstoff (Yb), LiF-Substitution, Ofenatmosphäre, *Bubbling*-Gase und -zeiten und den nominellen (eingewogenen) Fluoridgehalt c_F ; die Fußnoten kennzeichnen welche Route für welche Gläser verwendet wurde

Herstellungsroute	Al	Yb	Substitution: 2x LiF für x Li ₂ O	Ofenatmosphäre	<i>Bubbling</i>	c_F in at%
#1 ⁽¹⁾	Al(OH) ₃	Yb ₂ O ₃	-	Umgebungsluft	-	0
#2 ^(1,2,3,4)	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	-	Umgebungsluft	-	0
#3 ⁽¹⁾	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	$x = 3\text{mol}\%$	Umgebungsluft	-	1,73 ⁽¹⁾
#4 ⁽¹⁾	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	$x = 9\text{mol}\%$	Umgebungsluft	-	5,10 ⁽¹⁾
#5 ⁽¹⁾	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	-	Umgebungsluft	3 h N ₂	0
#6 ⁽¹⁾	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	-	Argon	1 h, 1h, 1 h Ar, O ₂ , Ar	0
#7.1 ⁽¹⁾	Al ₂ O ₃	YbF ₃	-	Argon	3 h Ar	2,22 ^(1,*)
#7.2 ⁽²⁾	Al ₂ O ₃	YbF ₃	-	Argon	1 h, 1h, 1 h Ar, O ₂ , Ar	2,22 ^(2,*)
#7.3 ^(3,4)	Al ₂ O ₃	YbF ₃	-	Argon	2 h, 1h Ar, O ₂	2,26 ^(3,*) 2,32 ^(4,*)

*für eine Yb-Konzentration von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$
⁽¹⁾LiAS1822, ⁽²⁾LiAS2020, ⁽³⁾LiZnAS101020, ⁽⁴⁾ZnAS2020

4.1.2 Bestimmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften von Yb³⁺

Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer und Emissionsquerschnitte in Yb³⁺-dotierten Materialien ist aufgrund der großen Überlappung von Emission und Absorption schwierig. Ein nach Anregung in der Probe emittiertes Photon kann auf seinem Weg durch die Probe von einem nicht angeregten Yb³⁺-Ion reabsorbiert werden. Dieser Prozess kann sich mehrfach in der Probe vollziehen und die resultierende, gemessene Fluoreszenzlebensdauer verlängert sich dadurch künstlich. Das Messvolumen muss daher möglichst klein gehalten werden, um diesen Prozess zu unterdrücken.

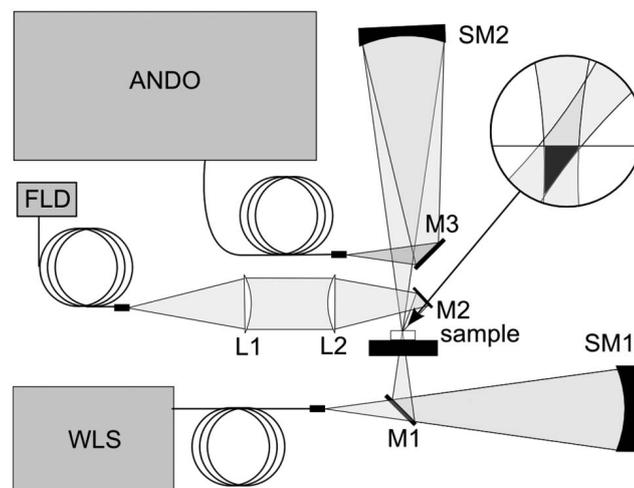


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau zur Messung von Fluoreszenzlebensdauer, Absorptions- und Emissionsquerschnitten an Yb³⁺-dotierten Gläsern nach [61]

Der Messaufbau, wie er am Institut für Optik und Quantenelektronik der Universität Jena (IOQ)

gewählt wurde [61, 165], beinhaltet die Überlappung des Anregungs- und Emissionsfokus auf der Oberfläche der Probe (siehe Abbildung 4.2), wodurch das Messvolumen und somit auch das für Reabsorption zur Verfügung stehende Volumen minimiert werden konnte.

Alle durchgeführten Messungen erfolgten jeweils bei Raumtemperatur.

Für Absorptionsmessungen wurde die Probe mit Licht aus der Weißlichtquelle (WLS; WLS100, Bentham Instruments Ltd., Großbritannien) zwischen 800 und 1150 nm durchstrahlt und die transmittierte Intensität wellenlängenabhängig aufgenommen (Spektrumanalysator – ANDO; AQ-6315A, Ando Electric Co. Ltd., Japan). Hieraus kann nach Gleichung 3.11 der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt berechnet werden. Zur Messung der Emissionsquerschnitte bzw. der Fluoreszenzlebensdauer wurde die Probe mit Licht aus einer fasergekoppelten Laserdiode (FLD; LU0980T090, Lumics GmbH, Deutschland) bei einer Wellenlänge von ca. 970 nm fokussiert angeregt. Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde auf demselben optischen Weg wie im Falle der Absorptionsmessungen zum Spektrumanalysator geführt und konnte somit spektral aufgelöst gemessen werden. Am Falle der Fluoreszenzlebensdauer messung wurde der Spektrumanalysator durch eine Photodiode ersetzt [165] und das zeitabhängige Fluoreszenzverhalten analysiert. Aufgrund des geringeren Überlapps der beiden Fokusse konnte das Messvolumen klein gehalten werden und die Reabsorption minimiert werden.

Aus den so ermittelten Absorptions- und Emissionsspektren konnten mittels McCumber-Theorie [166] und Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung [167] die Emissionswirkungsquerschnitte ermittelt werden. Mit Hilfe der McCumber-Theorie ist es möglich, die Emissionswirkungsquerschnitte (nahe der Null-Phononen-Linie ZPL) aus den Absorptionswirkungsquerschnitten zu berechnen [61, 76, 167, 168, 169]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \cdot \frac{Z_u}{Z_o} \cdot \exp\left(\frac{\frac{h \cdot c}{\lambda_{ZPL}} - \frac{h \cdot c}{\lambda}}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.1)$$

$$\text{mit } Z_m = \sum_n d_{n,m} \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{k_B \cdot T}\right)$$

Hierbei bezeichnen Z_u , Z_o die Zustandssummen (Partitionsfunktionen, engl. *partition functions*) von unterem ($^2F_{7/2}$) und ($^2F_{5/2}$) oberem Niveau bzw. Multiplet, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, λ_{ZPL} die Wellenlänge der ZPL und $d_{n,m}$ den Grad der Entartung des Energieniveaus m (jeweils 2 für Yb³⁺-dotierte Materialien). E_n bezeichnen hierbei die Energien der Unterniveaus eines Multiplets ($^2F_{5/2}$ bzw. $^2F_{7/2}$) relativ zum jeweils energetisch niedrigsten Unterniveau desselben Multiplets, welche für verschiedene Gläser anhand von Tieftemperatur-Absorptions- und -Emissionsmessung am Institute of Physics ASCR in Prag (Tschechien) bei 10 K gemessen wurden. Die hieraus erhaltenen Energieniveaus sind im Anhang A.6 gezeigt.

Mit Hilfe dieser Beziehung ist es möglich σ_{em} nahe der ZPL sehr genau zu bestimmen. Die Gültigkeit dieser Methode konnte in [169] auch für relativ breite Übergänge (bis zu 2000 cm⁻¹ breit) anhand von Nd³⁺, Er³⁺ und Tm³⁺-dotierten Gläsern nachgewiesen werden. Aufgrund des starken Anstiegs des Exponentialterms mit steigendem Abstand von der ZPL (vgl. Gleichung 4.1) kommt es zu einem relativ großen Fehler bei großem Abstand von der ZPL. Um auch hierfür verlässliche Werte für

σ_{em} zu erhalten, kam die Berechnung aus dem gemessenen Emissionsspektrum ($I_F(\lambda)$) mit Hilfe der Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung zum Einsatz [61, 76, 168]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi \cdot n^2 \cdot \tau_R \cdot c} \cdot \frac{I_F(\lambda)}{\int \lambda \cdot I_F(\lambda) d\lambda} \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnen n die Brechzahl des Wirtsmaterials und τ_R die radiative Fluoreszenzlebensdauer. Durch Kombination und Anpassung beider Methoden konnte der Emissionswirkungsquerschnitt zuverlässig bestimmt werden [165]. Diese Methode wurde von Dr. Jörg Körner im Rahmen seiner Dissertation [165] am Institut für Optik und Quantenelektronik der Universität Jena entwickelt. Die jeweiligen Messungen und Anpassungen der Spektren erfolgten ebenfalls durch ihn.

Die Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven erfolgte analog zu Abschnitt 3.1.8, wobei das Fluoreszenzabklingverhalten in jedem Fall monoexponentiell war und ein monoexponentielles Modell ohne große Abweichungen angepasst werden konnte.

4.1.3 Photoakustische Spektroskopie

Die Photoakustische Spektroskopie diente zur Bestimmung der Wärmeentwicklung nach erfolgter Anregung der Yb³⁺-dotierten Materialien. Aufgrund des geringen *Stokes-Shifts* (Energiedifferenz zwischen Anregung und Emission) in Yb³⁺ sollte die Wärmeentwicklung in Folge der Anregung sehr gering sein. Finden jedoch strahlungslose Prozesse wie z.B. Multiphononen-Relaxation statt, so kommt es, abhängig von der Quanteneffizienz, zu einer erhöhten Erwärmung. Wie in Abschnitt 2.7 (Photoakustische Spektroskopie) bereits dargelegt wurde, kann diese Erwärmung mit Hilfe einer gasdichten Probenkammer und eines Mikrofons nach periodischer Anregung in Form von Schallentwicklung (Photoakustisches Prinzip) gemessen werden. Eine Prinzipskizze des verwendeten Messaufbaus ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Dieser Aufbau war Teil der Masterarbeit von Christoph Wenisch [170], welche am Otto-Schott-Institut für Materialforschung durchgeführt wurde.

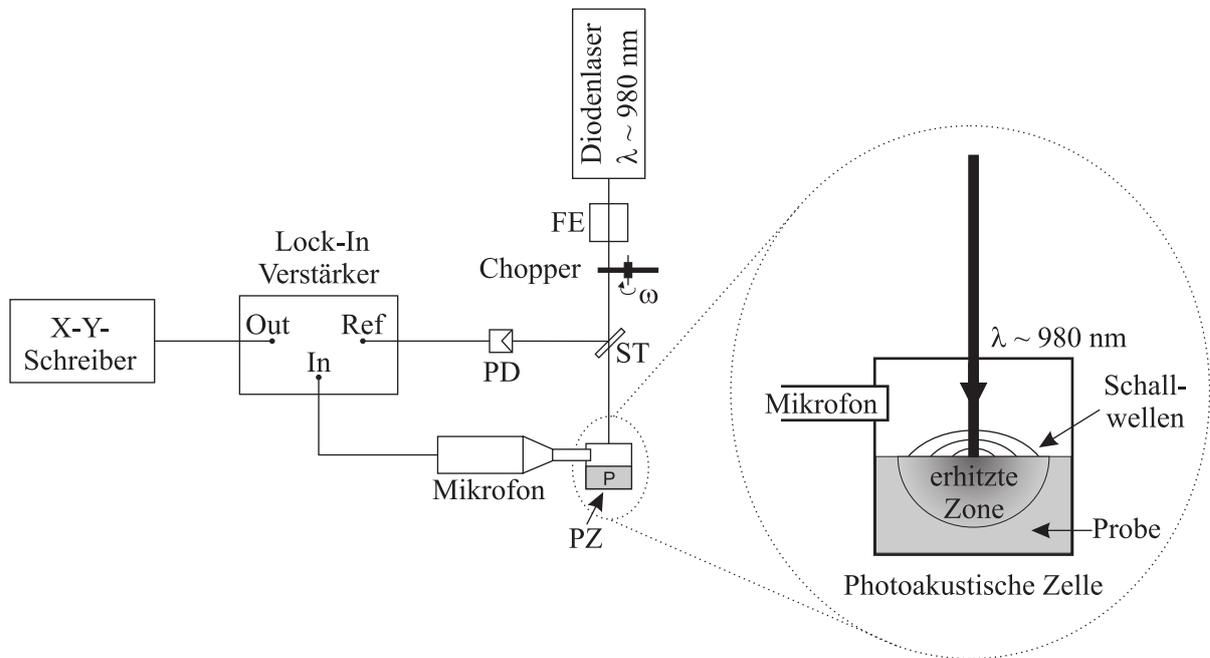


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur Messung des Photoakustischen Effekts; ST (Strahlteiler), FE (Fokussiereinheit), PZ (Photoakustische Zelle), P (Probe); nach [170]

Die Anregungsstrahlung wurde von einem Diodenlaser (LDC 205C, ThorLabs, USA) erzeugt. Dieser emittiert bei der Zentrumswellenlänge $\lambda_0 = 980 \text{ nm}$ (FWHM = 5,5 nm). Da es sich hierbei um einen Halbleiterlaser handelt, musste die Diode temperiert werden um einen Wellenlängendrift zu vermeiden. Diese Temperaturregelung führte zur zeitlich stabilen Emission bei 980 nm. Ohne Temperaturregelung konnten deutliche Wellenlängendriffs beobachtet werden. Die Anregungsleistung betrug in jedem Fall 17 mW. Das Strahlprofil auf der Probe war ein Rechteckprofil mit 1,6 mm Kantenlänge ($A = 2,56 \text{ mm}^2$). Hieraus folgt eine Intensität von $0,66 \text{ W cm}^{-2}$. Zur Erzeugung einer gepulsten Anregung der Probe in der Photoakustischen Zelle (PZ) erfolgte die periodische Unterbrechung des Strahls mit Hilfe eines Choppers ($f = 14,5 \text{ Hz}$, $\omega \approx 91,1 \text{ Hz}$). Diese Lichtpulse wurden aufgrund der relativ hohen Divergenz auf die Probe fokussiert (durch Fokussiereinheit FE) und erzeugen eine periodische Erwärmung des bestrahlten Probenvolumens. Die erzeugte Wärme wird nach Absorption durch die Probe an das umgebende Gas (Luft) abgegeben und erzeugt periodisch Schallwellen, welche über ein Mikrofon in elektrische Signale umgewandelt wurden. Die Verstärkung dieses relativ kleinen Signals erfolgte über einen Lock-In-Verstärker (Unipan Lock-In-Nanovoltmeter Typ 232B) dessen Referenzsignal unter Verwendung eines Strahlteilers (ST) aus den Anregungslaserpulsen gewonnen wurde. Die Umwandlung des optischen Referenzsignals in ein elektrisches Signal erfolgte hierbei mittels Photodiode (PD). Zur Aufzeichnung und Darstellung des verstärkten PA-Signals wurde ein x-y-Schreiber (Tektronix 2510, USA) verwendet.

4.2 Ergebnisse zu Yb³⁺-dotierten Gläsern

4.2.1 Fluoreszenzabklingverhalten der Yb³⁺-dotierten Ausgangsgläser

Die aus den Sm³⁺-Vorversuchen favorisierten Gläser aus den LiAS, LiZnAS und ZnAS-Glassystemen wurden im ersten Schritt mit steigender Yb³⁺-Konzentration hergestellt, um erste Rückschlüsse auf das Konzentrationsquenching ziehen zu können. Die Herstellung erfolgte jeweils nach Herstellungsrouten #2. Bei der Messung des Fluoreszenzabklingverhaltens konnte in jedem Fall ein monoexponentielles Verhalten beobachtet werden. Die resultierenden Fluoreszenzlebensdauern sind in Abbildung 4.4 (links) in Abhängigkeit von der Yb³⁺-Konzentration aufgetragen.

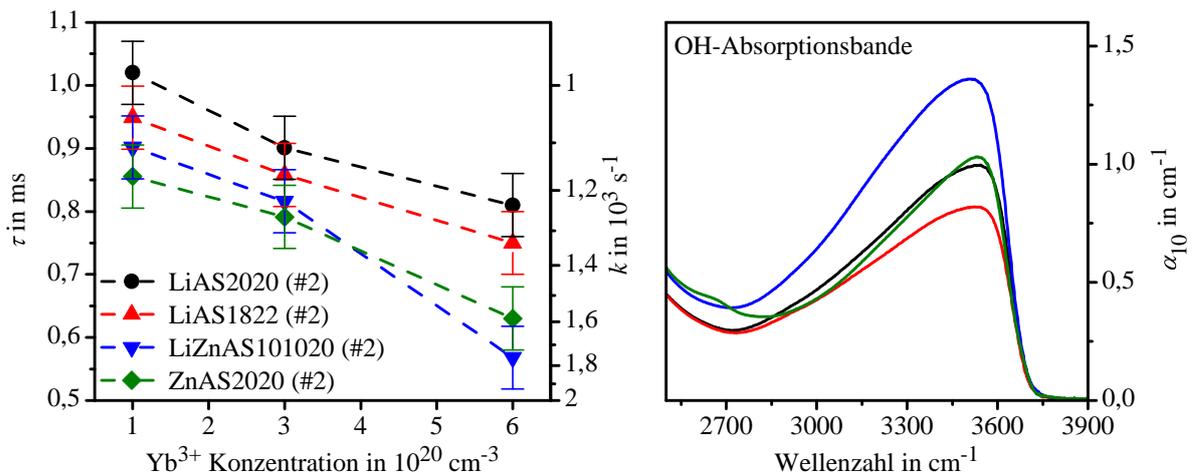


Abbildung 4.4: (links) Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer τ bzw. der spontanen Emissionsrate k für verschiedene Gläser – jeweilige Herstellungsrouten in Klammern; (rechts) OH-Absorptionsbanden der korrespondierenden Gläser mit einer Yb³⁺-Konzentration von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

Für jedes der gezeigten Gläser ist ein monotoner Abfall der Fluoreszenzlebensdauer bzw. Zunahme der spontanen Emissionsrate k zu verzeichnen. Abbildung 4.4 (rechts) präsentiert die zu den jeweiligen Gläsern gehörigen OH-Absorptionsbanden. Das Glas mit der größten Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer ist das Glas LiZnAS101020, welches auch die größte OH-Absorptionsbande zeigt. Für die anderen Gläser ist eine gewisse Korrelation zwischen Höhe der Fluoreszenzlebensdauerabnahme und der Höhe der OH-Absorptionsbande zu erkennen. Aus den Bandenmaxima können analog zu Abschnitt 3.3.3.1 OH-Konzentrationen zwischen $1,58 \cdot 10^{19} \text{ OH cm}^{-3}$ (LiZnAS101020) und $0,95 \cdot 10^{19} \text{ OH cm}^{-3}$ (LiAS1822) gewonnen werden. Diese Konzentration ist jedoch um mehr als eine Größenordnung geringer als die Yb³⁺-Konzentration der gezeigten Gläser. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, ist für Yb³⁺ keine Kreuzrelaxation zu erwarten und die einzige Möglichkeit des Konzentrationsquenching für Yb³⁺ besteht darin, die Anregungsenergie auf Verunreinigungen (z.B. OH, Fe²⁺, Cu²⁺, Er³⁺, Tm³⁺, ...) zu übertragen. Aufgrund der Reinheit der verwendeten Rohstoffe (Fe < 10 wtppm, andere Übergangsmetalle < 1 wtppm) erschien der Einfluss von OH (ca. 190 wtppm in LiZnAS101020) auf das Relaxationsverhalten als der möglicherweise ausschlaggebende Faktor und wurde daher näher untersucht.

4.2.2 Beeinflussung des OH-Gehalts am Beispiel von LiAS1822

Am Beispiel des Glases LiAS1822 wird im Folgenden die Möglichkeit der Beeinflussung des OH-Gehaltes durch verschiedene Herstellungsrouten (#1...#7.1) beschrieben. Dies ist anhand der Höhe der OH-Absorptionsbanden bei ca. 3520 cm⁻¹ in Abbildung 4.5 gezeigt.

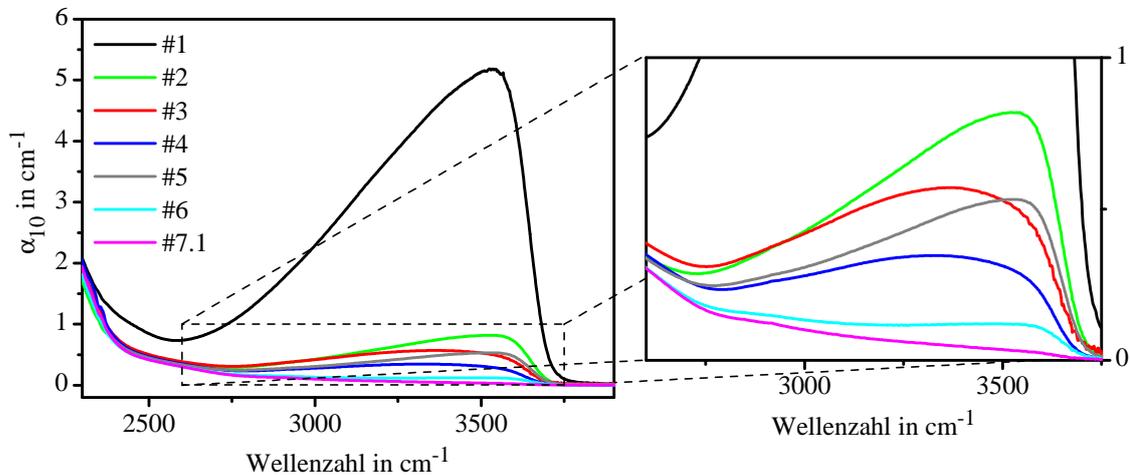


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des OH-Gehalts in LiAS1822 von der gewählten Herstellungsrouten (#) (siehe Tabelle 4.1)

Bezogen auf das konventionell geschmolzene Glas (#2, Rohstoff Al₂O₃), kann der OH-Gehalt durch die Verwendung des Rohstoffes Al(OH)₃ (#1) um einen Faktor von etwa fünf erhöht werden. Die Substitution von x Li₂O durch $2x$ LiF (#3 mit $x = 3$; #4 mit $x = 9$) führt zur Verminderung des OH-Gehalts und zur Verschiebung der maximalen Schwingungsenergie zu geringeren Energien. Je höher hierbei der LiF-Zusatz ist, desto größer ist der Effekt. Das Einleiten von trockenem Stickstoff in die Schmelze (#5, *Bubbling*) führt zur Verminderung des OH-Gehalts um etwa ein Drittel, bezogen auf (#2), allerdings bildeten sich hierbei sehr feine Blasen. Alle bisher vorgestellten Gläser wurden an Umgebungsluft erschmolzen, wodurch während des Schmelzvorgangs Wasser aus der Umgebungsluftfeuchtigkeit aufgenommen werden kann. Um diesen Einfluss zu minimieren, wurden Gläser unter Argon-Spülung in einem Reaktorgefäß nach Abbildung 4.1 erschmolzen und hierbei mit Argon und Sauerstoff *gebubblt* (#6), was zu einer deutlichen Verminderung des OH-Gehaltes führte. Der spektrale Verlauf der OH-Absorptionsbande entspricht dem einer typischen OH-Bande in Alumosilicatgläsern. Die hierbei entstandenen Gläser zeigten aufgrund der Verwendung von Argon als *Bubbling*-Gas am Ende des Schmelzvorgangs eine geringere Anzahl an relativ großen Blasen. Eine Kombination des Schmelzvorgangs #6 und der Verwendung von YbF₃ anstelle von Yb₂O₃ als Yb-Rohstoff führte zu einer Eliminierung der Bande bei ca. 3520 cm⁻¹ (#7.1). Bei niedrigeren Wellenzahlen erkennt man für die Gläser mit niedrigem OH-Gehalt eine Schulter zwischen 3100 und 2750 cm⁻¹, welche bei Gläsern mit relativ hohem OH-Gehalt nur zu erahnen ist. Für noch geringere Wellenzahlen zwischen 2750 und 2400 cm⁻¹ zeigen alle Gläser (mit Ausnahme von #1 – geschmolzen mit Al(OH)₃) unabhängig von der Herstellungsort ein fast identisches Absorptionsverhalten. Bei ca. 2400 cm⁻¹ ist für jedes Glas die IR-Absorptionskante zu beobachten. Die folgende Tabelle fasst die ermittelten, basislinienkorrigierten OH-Bandenhöhen α_{10} bei ca. 3520 cm⁻¹ zusammen und gibt einen Überblick über die erhaltenen OH-Gehalte.

Tabelle 4.2: Abhängigkeit der Höhe der OH-Bande α_{10} bei 3520 cm⁻¹ in LiAS1822 von Yb³⁺-Konzentration und Herstellungsrouten (#1...#7.1)

	Yb ³⁺ -Konzentration in 10 ²⁰ Yb ³⁺ cm ⁻³					
	0	0,1	1	3	6	9
Herstellungsrouten	α_{10} in cm ⁻¹					
#1			5,13	4,36	5,19	
#2	0,95	0,72	1,25	0,95	0,82	0,87
#3					0,57* (3360)	
#4					0,35* (3306)	
#5					0,53	
#6			0,14**	0,12**	0,12**	
#7.1					0,04**	
* α_{10} des Bandenmaximums (Wellenzahl des Bandenmaximums)						
** entspricht α_{10} -Wert bei Wellenzahl 3520 cm ⁻¹						

Anhand von Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass die Herstellungsrouten einen großen Einfluss auf die Höhe der OH-Bande bei 3520 cm⁻¹ hat. Die α_{10} -Werte variieren zwischen 5,19 und 0,04 cm⁻¹. Eine systematische Abhängigkeit der OH-Bandenhöhe vom Yb-Gehalt kann nicht festgestellt werden. Der bereits beschriebene Effekt der Verschiebung des Bandenmaximums sowie der Verringerung des OH-Peaks mit steigendem Fluoridgehalt ist in Tabelle 4.2 für Herstellungsrouten #3 und #4 zu sehen. Die Werte in Klammern spiegeln die jeweiligen Bandenmaxima wider. Das Bandenmaximum der Gläser nach Herstellungsrouten #1, #2 und #5 lag bei ca. 3520 cm⁻¹. Hierauf bezogen ist bei den Herstellungsrouten #3 und #4 eine Verringerung der Wellenzahl des Bandenmaximums um bis zu 200 cm⁻¹ zu bemerken. Für Gläser mit sehr geringen OH-Gehalten (#6, #7.1) konnte kein eindeutiges Bandenmaximum bestimmt werden und deshalb wurden in Tabelle 4.2 die basislinienkorrigierten α_{10} -Werte bei 3520 cm⁻¹ angegeben.

4.2.3 Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von LiAS1822

4.2.3.1 Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte

Die zu den oben gezeigten LiAS1822-Gläsern zugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren mit und ohne Fluoridzusatz (Herstellungsrouten #2, #3, #4, #7.1) sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

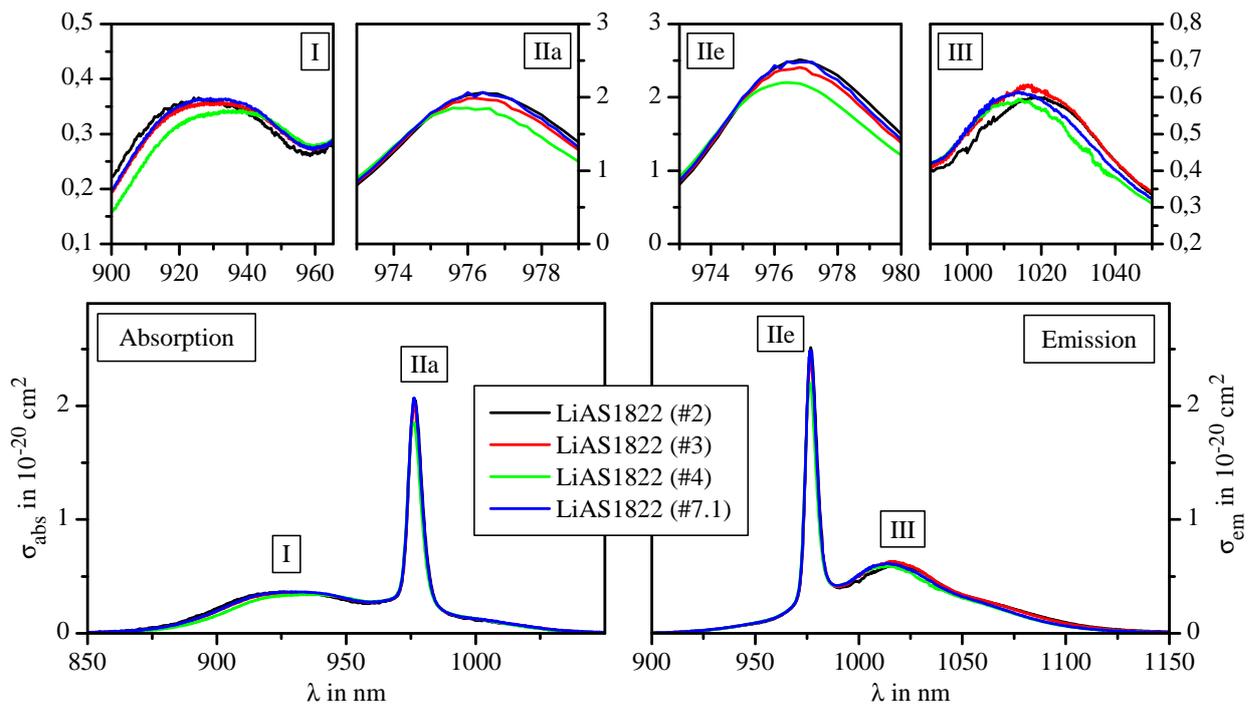


Abbildung 4.6: Absorptions- (links) und Emissionswirkungsquerschnitte (rechts) der LiAS1822-Gläser mit und ohne Fluoridzusatz; (oben) vergrößerte Darstellungen der jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima

Ein für Gläser typisches Yb³⁺-Absorptions- und Emissionsspektrum [50] ist in jedem Fall zu erkennen. Änderungen im Absorptions- und Emissionsspektrum konnten nur für Gläser mit unterschiedlichem Fluoridgehalt festgestellt werden. Die OH-Konzentration selbst zeigte keine messbare Beeinflussung der Wirkungsquerschnitte (nicht gezeigt). Das Absorptionsspektrum besteht jeweils aus der sehr schmalen und stark absorbierenden Null-Phononen-Linie (IIa) bei etwa 976 nm und einem breiten, schwächer absorbierenden Teil bei geringeren Wellenlängen bzw. höheren Energien (I). Das Emissionsspektrum verläuft nahezu symmetrisch zum Absorptionsspektrum, wie es für Übergänge in Quasi-Dreinevensystemen typisch ist. Wiederum ist die Null-Phononen-Linie sehr deutlich zu erkennen (IIe). Bei höheren Wellenlängen (geringeren Energien) befindet sich ein breites Emissionsmaximum mit Maximumwellenlänge zwischen 1014 und 1018 nm (III).

Fluorid enthaltende Gläser weisen eine leichte Veränderung der energetischen Lage der Spektren auf. Je höher der Zusatz von Fluorid in den Gläsern ist, umso schmaler werden die Bereiche (I) und (III). Jedoch ist dieser Effekt sehr gering.

4.2.3.2 Fluoreszenzlebensdauer

Die gemessenen Fluoreszenzabklingkurven sind für LiAS1822-Gläser, hergestellt nach verschiedenen Herstellungsrouten und einer Dotierungskonzentration von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, in Abbildung 4.7 dargestellt. Das Fluoreszenzabklingverhalten ist in jedem Fall monoexponentiell.

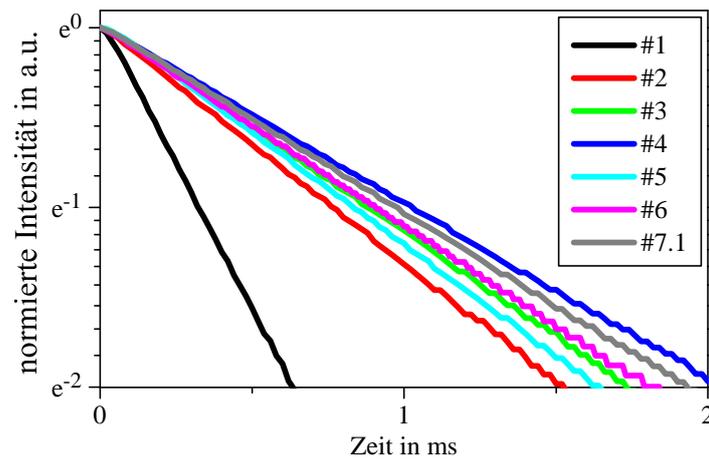


Abbildung 4.7: Einfluss der Herstellungsrouten (#) auf das Fluoreszenzabklingverhalten in LiAS1822 dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

In nullter Näherung ist der Betrag des Anstieges der Kurve für Gläser mit hohem OH-Gehalt (speziell #1) am größten und sinkt mit sinkendem OH-Gehalt ($\#1 > \#2 > \#5 > \#6 > \#7.1$). Eingebautes Fluorid in den Gläsern (#3, #4) führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer, sodass das LiAS1822 Glas, welchem nominell 5,1 at% Fluor zugesetzt wurden (#4), sogar den geringsten Anstieg der Gerade zeigt. Das Reziproke des Geradenanstieges ist wie bereits erwähnt (Abschnitt 2.3) die Fluoreszenzlebensdauer. Die ermittelten Fluoreszenzlebensdauerwerte für alle gemessenen LiAS1822-Gläser sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Zum Vergleich sind ebenfalls Literaturwerte für FP-Glas und CaF₂ gezeigt.

Tabelle 4.3: Übersicht über die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern in Abhängigkeit von Yb-Gehalt und Herstellungsrouten im Glas LiAS1822; zum Vergleich ist FP-Glas und CaF₂ mit aufgeführt

Herstellungsrouten	Yb ³⁺ -Konzentration in $10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$				
	0,1	1	3	6	9
	τ in ms ($\pm 0,05$ ms)				
#1		0,81	0,67	0,31	
#2	0,95	0,95	0,86	0,75	0,59
#3				0,86	
#4				1,00	
#5				0,80	
#6		0,97	0,96	0,89	
#7.1				0,96	
FP-Glas aus [12, 36, 40]				1,4	
CaF ₂ aus [61, 104]	1,9 (bei $4,9 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$)				

Mit steigendem Yb-Gehalt beobachtet man für jede Herstellungsrouten eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer. Diese Abnahme ist umso größer je höher der OH-Gehalt der Proben ist ($\#1 > \#2 > \#6$). Für Gläser mit konstantem Yb-Gehalt ($6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) zeigt sich eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer mit sinkendem OH-Gehalt (vgl. Tabelle 4.2). Etwas höhere Werte, trotz relativ hohem OH-Gehalt, zeigen die Gläser, welchen Fluorid zugesetzt wurde. Die Lebensdauerwerte für die LiAS1822-Gläser sind in jedem Falle geringer als die des FP-Glas bzw. des CaF₂-Einkristalls.

4.2.4 Photoakustische Spektroskopie an LiAS1822

Die direkte Messung der Wärmeentwicklung konnte mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie (PAS) erfolgen. In Abbildung 4.8 sind die ermittelten Messkurven für verschiedene LiAS1822-Gläser dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ dargestellt.

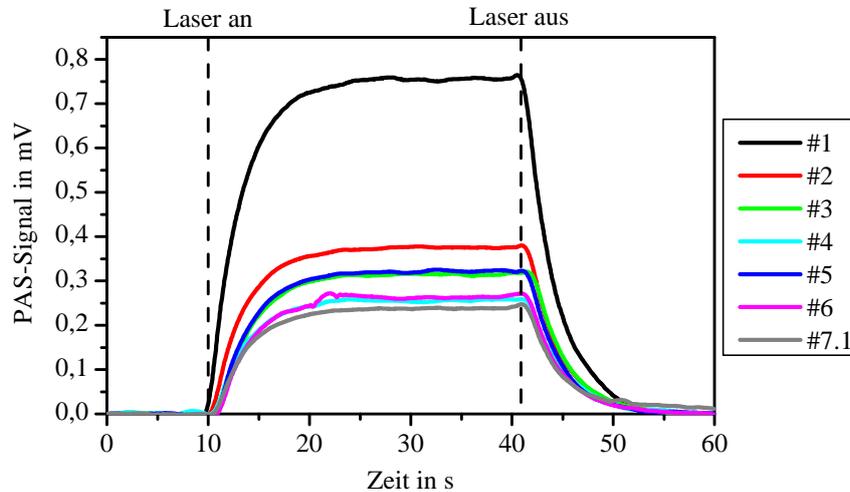


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des PAS-Signals von der Herstellungsrute für LiAS1822 jeweils dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, nach [170], verändert

Der Anregungslaser wurde bei etwa 10 s eingeschaltet, wodurch das Signal sofort anstieg. Nach Erreichen der „Sättigungssignalstärke“ erfolgte die Abschaltung und damit sank das Signal wieder auf Höhe des Nullsignals ab. Der allmähliche Anstieg sowie Abfall des PAS-Signals ist auf die am Lock-In-Verstärker eingestellte Zeitkonstante zurückzuführen. Diese ermöglicht es über einen gewissen Zeitraum (hier jeweils 3 s) zu mitteln und somit ein rauscharmes Signal zu generieren. Die PAS-Kurven zeigen ein ähnliches Bild wie auch schon zuvor die spontanen Emissionsraten (inverse Fluoreszenzlebensdauer). Mit steigendem OH-Gehalt der Probe steigt auch die Signalstärke an, was auf eine stärkere Wärmeentwicklung hinweist. Anders als im Falle der spontanen Emissionsrate, zeigt die Probe #4 (nomineller Fluoridgehalt von 5,1 at%) nicht die minimale Wärmeentwicklung, sondern liegt leicht über dem Minimalwert.

Tabelle 4.4: Abhängigkeit des PAS-Signals (Signalamplitude SA) für LiAS1822 von Yb-Gehalt und Herstellungsrute, nach [170]; zum Vergleich ist CaF_2 gezeigt.

Herstellungsrute	Yb ³⁺ -Konzentration in $10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$					
	0	0,1	1	3	6	9
	SA in mV ($\pm 0,01 \text{ mV}$)					
#1			0,098	0,268	0,756	
#2	0,024	0,034	0,077	0,173	0,377	0,647
#3					0,315	
#4					0,253	
#5					0,321	
#6			0,067	0,138	0,265	
#7.1					0,237	
CaF ₂ aus [61, 104]	0,124 (bei $4,9 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$)					

Anhand von Tabelle 4.4 ist ein zunehmendes PAS-Signal, sowohl für zunehmende Yb-Konzentration als auch für zunehmenden OH-Gehalt ($\#7.1 < \dots < \#1$) zu verzeichnen. Ausnahmen bilden die mit Fluorid hergestellten Gläser ($\#3$, $\#4$). Anders als im Falle der spontanen Emissionsraten (inverse Fluoreszenzlebensdauern) steigt der PAS-Signalwert auch bei niedrigen OH-Gehalten (z.B. $\#6$) mit steigender Yb-Konzentration an. Dies hängt mit der stärkeren Absorption der Probe bei höherem Yb-Gehalt zusammen und sagt zunächst nichts über die Quanteneffizienz aus. CaF₂ ($4,9 \cdot 10^{20}$ Yb³⁺ cm⁻³) weist ähnliche Werte wie LiAS1822 ($\#6$) dotiert mit $3 \cdot 10^{20}$ Yb³⁺ cm⁻³ auf.

4.2.5 Einfluss des Fluorid- und Ytterbiumgehalts auf ausgewählte Eigenschaften des Glases LiAS1822

4.2.5.1 Brechzahl, T_g, Ausdehnungskoeffizient

Durch den Zusatz von Fluor und Ytterbium konnte eine Änderung einiger Eigenschaften des Materials (z.B. der Brechzahl) festgestellt werden. Die Einflüsse auf die Brechzahl n_e , Transformationstemperatur T_g und den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{TE} in Abhängigkeit der nominellen Fluorid- (c_F) und Ytterbium-Konzentration (N_{Yb}) sind in folgender Übersicht (Tabelle 4.5) dargestellt.

Tabelle 4.5: Einfluss des nominellen Fluorid- (links) und Yb-Gehalts (rechts) auf die Brechzahl n_e , die Transformationstemperatur T_g und den Ausdehnungskoeffizienten α_{TE} in LiAS1822; jeweilige Herstellungsrouten in Klammern

c_F in at%	n_e	T_g in °C	α_{TE} in 10^{-6} K ⁻¹	N_{Yb} in 10^{20} cm ⁻³	n_e	T_g in °C	α_{TE} in 10^{-6} K ⁻¹
0 (#2)	1,532	725	7,36	0 (#2)	1,532	725	7,36
1,73 (#3)	1,5269	644	7,20	1 (#6)	1,5337	729	7,27
5,10 (#4)	1,5189	573	7,47	3 (#6)	1,5368	728	7,39
				6 (#6)	1,5425	720	7,06

Tabelle 4.5 (links) zeigt eine Verringerung von n_e und T_g bei steigendem nominellen Fluoridgehalt. Die thermische Ausdehnung α_{TE} wird durch Zusatz von Fluorid in gewissen Grenzen beeinflusst und weist ein Minimum bei einem nominellen Fluoridgehalt von 1,73 at% auf. Der Zusatz von Yb zum Glas (Tabelle 4.5, rechts) führt zur Erhöhung von n_e , während T_g und α_{TE} nahezu konstant bleiben. Zur Berechnung des Einflusses der jeweiligen Zusätze auf die Brechzahl kann in erster Näherung ein additives Modell angesetzt werden:

$$n_e(c_F, N_{Yb}) = n_{e,0} + \Delta n_e(F) \cdot c_F + \Delta n_e(Yb) \cdot N_{Yb} \quad (4.3)$$

Hierbei bezeichnen $n_{e,0}$ die Brechzahl des Materials ohne Zusätze und $\Delta n_e(i)$ sind die jeweiligen Brechzahlhübe für die einzelnen Zusätze (F bzw. Yb). Dies ist ein für optische Glasfasern häufig verwendeter Ansatz [171, 172, 173, 174]. In folgender Abbildung (Abbildung 4.9) ist zu sehen, dass sowohl für den Zusatz von Fluor als auch für den Zusatz von Ytterbium ein linearer Zusammenhang zwischen Brechzahl und der jeweiligen Konzentration gilt.

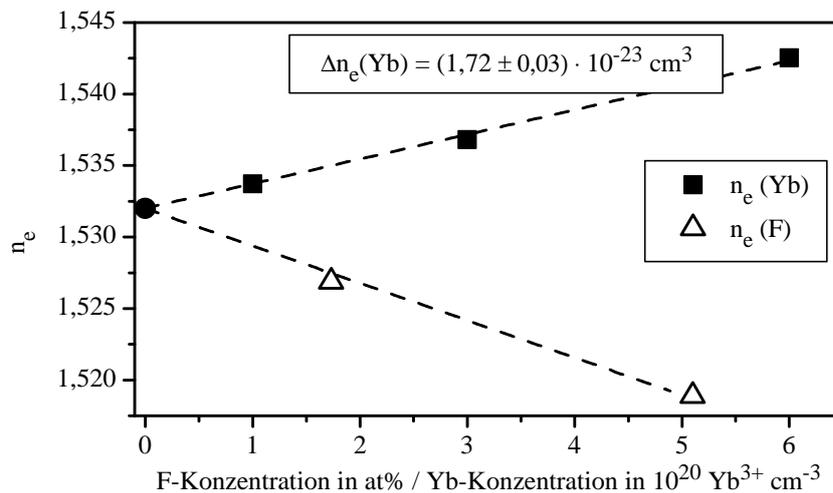


Abbildung 4.9: Einfluss von F- und Yb-Konzentration auf die Brechzahl n_e des Glases LiAS1822

Die Brechzahl n_e steigt demnach mit steigender Yb-Dotierungskonzentration ($\Delta n_e(\text{Yb}) = 1,72 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$). Zugewetztes Fluor übt einen entgegengesetzten Effekt aus. Für letzteres wird aus folgendem Grund kein lineares Modell angegeben. Während des Schmelzvorgangs kommt es möglicherweise zu einer Abdampfung von Fluorid, wodurch wahrscheinlich nicht mehr der eingewogene Anteil im Glase verbleibt. Anhand des bekannten Einflusses von Fluorid auf die Brechzahl von Kieselglas wurde eine Abschätzung des jeweils verbliebenen Fluoridgehalts anhand von Gleichung 4.3 vorgenommen und es ergaben sich folgende prozentuale Fluoridverluste:

Tabelle 4.6: Berechnete Fluoridkonzentration mittels verschiedener $\Delta n_e(\text{F})$ für Kieselglas aus der Literatur; Fluoridverlust bezogen auf die Ausgangskonzentration für verschiedene Herstellungsrouten (#)

	$n_e = 1,5269(\text{LiAS1822 \#3})$ (1,73 at%, nominell)	$n_e = 1,5189(\text{LiAS1822 \#4})$ (5,10 at%, nominell)
$\Delta n_e(\text{F})$ in $10^{-3} (\text{at}\%)^{-1}$	Verbliebenes Fluor in at% (Fluorverlust in %)	
-4,62 [175]	1,10 (36%)	2,84 (44%)
-4,33 [103]	1,18 (32%)	3,03 (41%)

Die jeweiligen Werte für $\Delta n_e(\text{F})$ wurden aus den in [175] und [103] veröffentlichten Brechzahlwerten über eine lineare Anpassung ermittelt. Die Werte in Tabelle 4.6 sind in relativ guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von Dr. Christian Bocker (OSIM Jena), welche im Rahmen seiner Dissertation am Otto-Schott-Institut der Universität Jena durchgeführt wurden [127]. Er bestimmte den Fluorid-Verlust in einem BaF₂-enthaltenden, silicatischen Glas (nominell ca. 3,03 wt% F) zu im Mittel 34,4%. Diese Bestimmung erfolgt u.a. mittels EDX am Rasterelektronenmikroskop und konnte für die hier untersuchten LiAS1822-Gläser nicht durchgeführt werden, da die Bestimmung von Lithium mittels EDX nicht möglich war.

4.2.5.2 UV-Absorptionskante

Die UV-Absorptionskante der Gläser wird ebenso durch die Herstellungsrouten beeinflusst. In Abbildung 4.10 ist der Absorptionsbereich verschiedener LiAS1822-Gläser zwischen 200 und 420 nm

gezeigt.

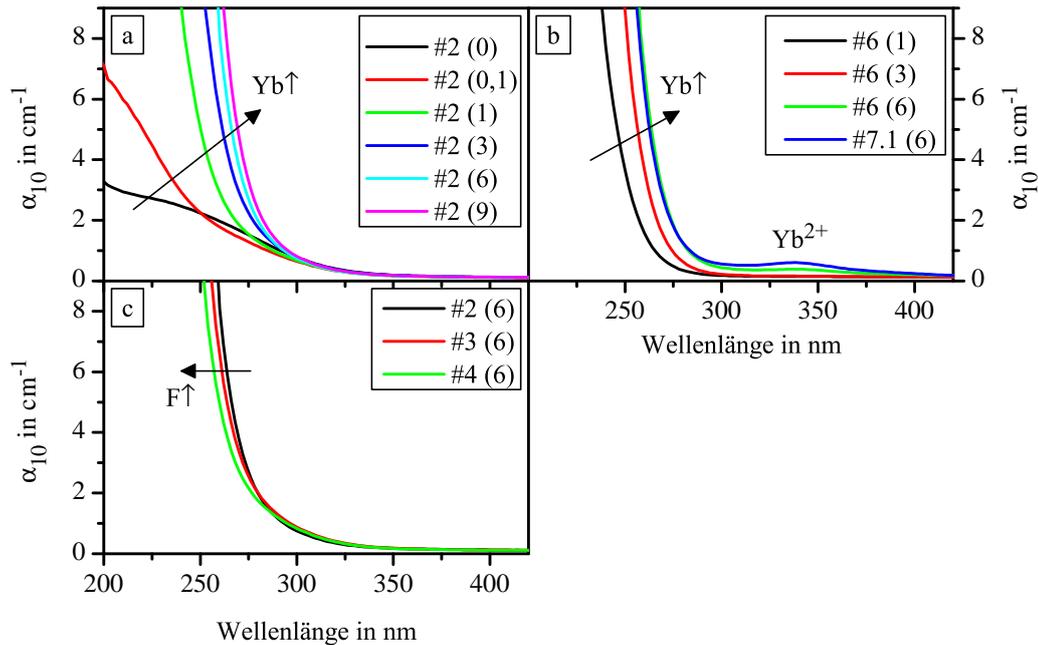


Abbildung 4.10: Einfluss der Herstellungsroute (#) auf die UV-Absorptionskante des Glases LiAS1822, Yb-Konzentrationen in Klammern in $10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, (a) #2 mit unterschiedlichen Yb-Konzentrationen, (b) #6 und #7.1 mit unterschiedlichen Yb-Konzentrationen, (c) #2, #3, #4 mit konstanter Yb-Konzentration und steigendem Fluoridzusatz

Im undotierten Glas (schwarze Kurve in Abbildung 4.10a) ist eine Absorption unterhalb 350 nm zu beobachten, was auf Charge-Transfer-Übergänge von $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ bzw. $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ zurückzuführen ist [176]. Mit steigendem Yb^{3+} -Gehalt verschiebt sich die UV-Kante zu höheren Wellenlängen. Grund hierfür ist die $\text{Yb}^{3+}\text{-O}$ -Charge-Transfer-Bande (Yb-CT-Bande) [58], welche mit steigender Yb-Konzentration deutlicher hervortritt. Verglichen mit Abbildung 4.10a sind in Abbildung 4.10b Gläser gezeigt, welche am Ende des Schmelzprozesses inerten Bedingungen ausgesetzt waren (Ar-Atmosphäre und Ar-Bubbling, #6 und #7.1). Die UV-Kante ändert sich deutlich und verschiebt sich zu niedrigeren Wellenlängen. Während in Abbildung 4.10a eine breite Absorption bei ca. 350 nm beginnt, setzt für Gläser aus Abbildung 4.10b die Absorption erst bei 300 nm ein. Bei einer Yb-Konzentration von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ (Abbildung 4.10b) erscheint bei etwa 350 nm eine Absorptionsbande, welche Yb^{2+} zugeordnet werden kann [55, 177]. Diese ist nach Herstellungsroute #7.1 (Bubbling mit Argon für 3 h) stärker ausgeprägt als nach #6 (Bubbling: 1 h Ar, 1 h O₂, 1 h Ar). Der Zwischenschritt mit 1 h O₂-Bubbling vermindert anscheinend die Bildung von Yb^{2+} . Der Einbau von Fluorid in das Glas (Abbildung 4.10c) führt zur Verschiebung des Yb-CT-Bandes zu geringeren Wellenlängen. Je höher der Fluoridgehalt ist, desto größer ist auch die Verschiebung. Das restliche Spektrum wird durch den Fluoridzusatz kaum beeinflusst.

4.2.6 Übertragung der Erkenntnisse auf LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020

Unter den bisher gezeigten Herstellungsbedingungen für das Glas LiAS1822 erwies sich Herstellungsroute #7 als sehr vielversprechend. Aus diesem Grund wurden die Gläser LiAS2020, LiZnAS101020 und ZnAS2020, welche anhand der Sm^{3+} -Voruntersuchungen ebenfalls als geeignet ausgewählt

wurden, auch nach diesem Verfahren hergestellt. Herstellungsrouten #7 (Rohstoffe Al₂O₃, YbF₃) beinhaltet einen Schmelzvorgang unter Argon-Atmosphäre und dem *Bubbling* der Schmelze mit trockenen Gasen. Auf den Einfluss der Art des verwendeten Gases wird am Ende dieses Kapitels näher eingegangen (Abschnitt 4.2.8). Zum Vergleich wurde ebenso für jedes Glas eine Konzentrationsreihe (1·10²⁰, 3·10²⁰, 6·10²⁰ Yb³⁺ cm⁻³) nach Herstellungsrouten #2 (Rohstoffe Al₂O₃, Yb₂O₃, konventioneller Schmelzvorgang) hergestellt.

4.2.6.1 OH-Absorptionsbande

In Abbildung 4.11 sind die OH-Banden für die Gläser LiAS2020, LiZnAS101020 und ZnAS2020 für verschiedene Herstellungsbedingungen dargestellt. Herstellungsrouten #2 führt in jedem Fall zu einer Bandenhöhe bei ca. 3520 cm⁻¹ von $\alpha_{10} \approx 1$ cm⁻¹. LiZnAS101020 zeigt die höchsten Werte. Die Bandenform ist in jedem Fall grundsätzlich ähnlich und verändert sich kaum in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung. Mit Hilfe von Herstellungsrouten #7.* kann die OH-Bande und damit der OH-Gehalt in der Probe deutlich reduziert werden.

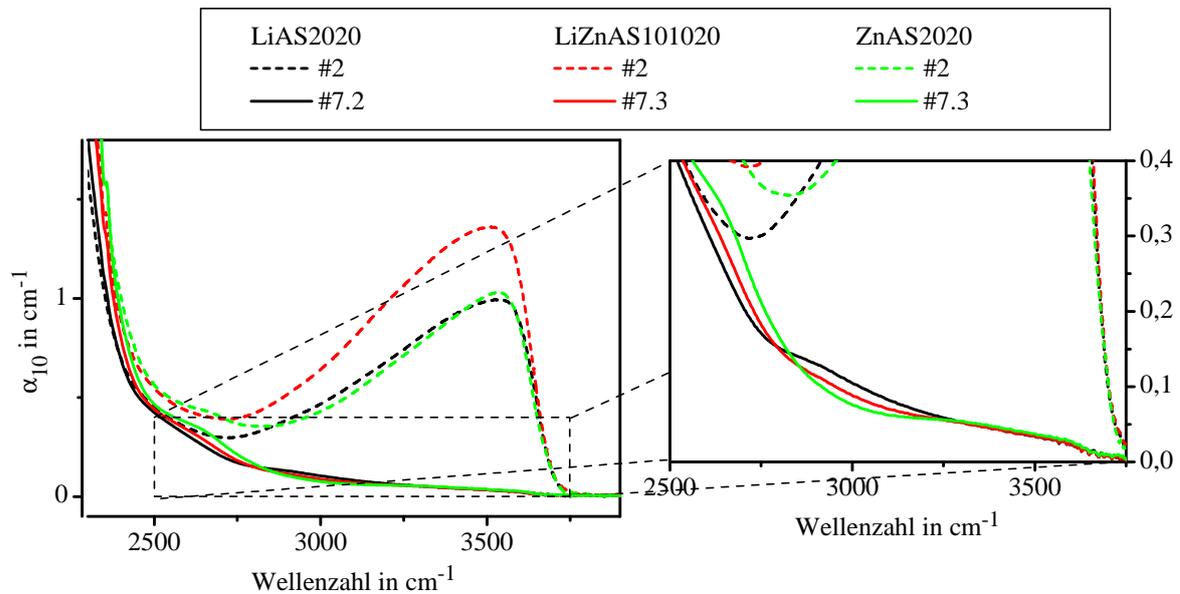


Abbildung 4.11: Einfluss der Herstellungsroute (#2, #7.*) auf die OH-Absorptionsbande für verschiedene Gläser; alle gezeigten Gläser sind dotiert mit 6·10²⁰ Yb³⁺ cm⁻³

Die Bande um 3520 cm⁻¹ verschwindet fast gänzlich und eine Schulter um ca. 3000 cm⁻¹ wird bei diesen geringen OH-Gehalten sichtbar. Diese lag vermutlich schon bei Herstellungsrouten #2 vor, wurde aber von der asymmetrischen, starken Bande um 3520 cm⁻¹ verdeckt. Die Bandenhöhe um 3000 cm⁻¹ sinkt in der Reihe LiAS2020 > LiZnAS101020 > ZnAS2020. Eine weitere Bande erscheint um 2600 cm⁻¹ als Schulter und hierbei steigt die Absorption in der Reihe LiAS2020 < LiZnAS101020 < ZnAS2020. Die ermittelten α_{10} -Werte am Bandenmaximum um ca. 3520 cm⁻¹ sind in folgender Tabelle auch für Gläser mit unterschiedlichem Yb-Gehalt aufgelistet.

Tabelle 4.7: Abhängigkeit der Höhe des OH-Bandenmaximums von Glaszusammensetzung und Herstellungsrouten (Route)

	Yb-Konzentration in 10 ²⁰ Yb ³⁺ cm ⁻³		
	1	3	6
Grundglas (Route)	α_{10} (bei ca. 3520 cm ⁻¹) in cm ⁻¹		
LiAS2020 (#2)	0,78	1,30	1,00
LiAS2020 (#7.2)			0,03*
LiZnAS101020 (#2)	1,21	1,11	1,36
LiZnAS101020 (#7.3)			0,03*
ZnAS2020 (#2)	0,83	0,93	1,03
ZnAS2020 (#7.3)			0,04*
*entspricht α_{10} -Wert bei Wellenzahl 3520 cm ⁻¹			

Die Werte für α_{10} variieren zwischen 1,36 und 0,03 cm⁻¹. Eine systematische Abhängigkeit vom Yb-Gehalt der Probe kann nicht festgestellt werden. Die Herstellungsrouten #7.2 und #7.3 unterschieden sich lediglich in der Reihenfolge der *Bubbling*-Schritte. Der resultierende OH-Gehalt unterscheidet sich hierfür jedoch kaum.

4.2.6.2 Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften

Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte

Das Absorptions- und Emissionsverhalten innerhalb der untersuchten Alumosilicatgläser unterscheidet sich anhand von Abbildung 4.12 nur geringfügig voneinander.

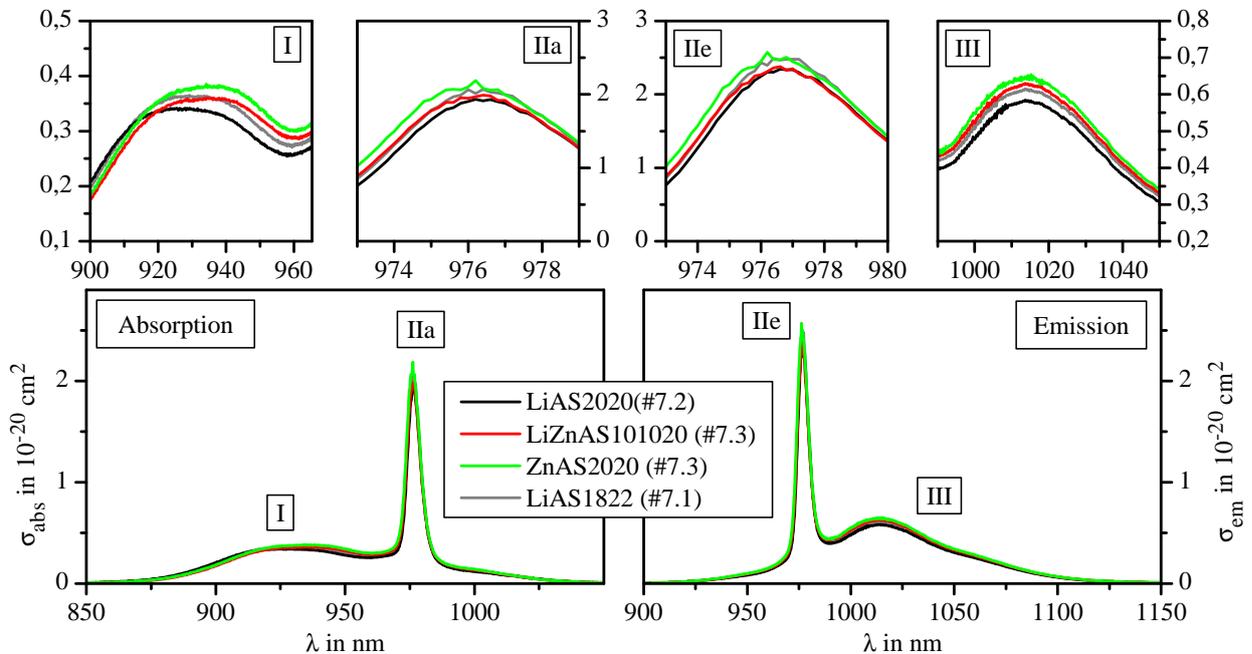


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Absorption- (links) und Emissionwirkungsquerschnitte (rechts) von der Glaszusammensetzung nach Herstellungsrute #7.*; (oben) vergrößerte Darstellungen der jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima

Verglichen mit den Spektren von FP-Glas bzw. verschiedenen Kristallen (siehe Abschnitt 2.2.1) sind die Unterschiede größer als innerhalb der Alumosilicatgläser. Die gezeigten Gläser wurden jeweils nach Herstellungsrute #7.* hergestellt.

Da die Herstellungsruten #7.* jeweils den Zusatz von Fluorid beinhalten, kommt es zu einer leichten Veränderung der Spektren bezogen auf Fluorid-freie Gläser (Herstellungsrute #2, Kurven nicht gezeigt). Die Spektren werden in den Bereichen I und III leicht breiter, wie es auch bereits in LiAS1822 beobachtet werden konnte.

In Abbildung 4.12 treten deutliche Unterschiede zwischen den Gläsern im Absorptionsbereich I auf. Das Glas LiAS2020 zeigt hier die größte Verschiebung des Absorptionsmaximums in Richtung kleinere Wellenlängen. Das Maximum verschiebt sich durch Zusatz von ZnO in der Reihe LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020 zu höheren Wellenlängen. LiAS1822 ist als Vergleichsglas ebenfalls gezeigt und es ähnelt in allen Bereichen (sowohl Absorption als auch Emission) dem Glas LiZnAS101020. Der Emissionsbereich III weist keine deutliche Verschiebung des Emissionsmaximums auf, aber der Betrag der Emissionsquerschnitte steigt hier in folgender Reihe: LiAS2020 < LiAS1822 < LiZnAS101020 < ZnAS2020. Die Bereiche IIa und IIe unterscheiden sich innerhalb der gezeigten Gläser kaum.

Fluoreszenzlebensdauer

Die Messung des Fluoreszenzabklingverhaltens ergab jeweils, wie auch schon für LiAS1822 beobachtet wurde, eine monoexponentielle Abklingkurve. Die hieraus ermittelten Fluoreszenzlebensdauern sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Werte für Herstellungsrouten #2 entsprechen den Werten aus Abbildung 4.4 am Anfang des Kapitels.

Tabelle 4.8: Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von Glaszusammensetzung und Herstellungsrouten

Grundglas (Route)	Yb-Konzentration in $10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$		
	1	3	6
	τ in ms ($\pm 0,05$ ms)		
LiAS2020 (#2)	1,02	0,90	0,81
LiAS2020 (#7.2)			0,98
LiZnAS101020 (#2)	0,90	0,82	0,57
LiZnAS101020 (#7.3)			0,97
ZnAS2020 (#2)	0,86	0,79	0,63
ZnAS2020 (#7.3)			0,91

Mit steigender Yb-Konzentration ist jeweils eine Abnahme von τ zu verzeichnen. Bei der Verwendung der Herstellungsrouten #7.* besitzt τ einen ähnlich hohen Wert wie für geringe Yb-Konzentrationen (bei Herstellungsrouten #2). Herstellungsrouten #7.3 führt sogar zu noch höheren Fluoreszenzlebensdauern als zuvor für relativ geringe Yb-Konzentrationen (bei Gläsern, hergestellt nach Routen #2) gemessen wurden. Die Höhe der Fluoreszenzlebensdauer sinkt mit steigender Brechzahl des jeweiligen Grundglases, was sich mit den Erkenntnissen aus der Sm³⁺-Voruntersuchung deckt.

4.2.6.3 Photoakustische Spektroskopie

Die Messung der Wärmeentwicklung der Gläser LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020 mittels Photoakustischer Spektroskopie ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

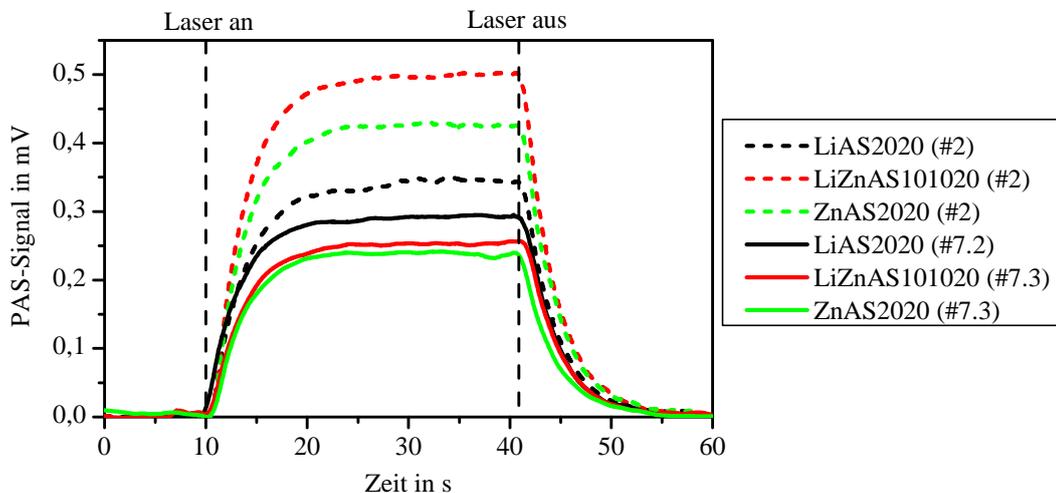


Abbildung 4.13: Abhängigkeit des PAS-Signals vom verwendeten Grundglas und der Herstellungsrouten, Gläser jeweils dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

Die konventionell geschmolzenen Gläser (Herstellungsrouten #2) zeigen höhere PAS-Signale als die Gläser, welche nach Herstellungsrouten #7.* hergestellt wurden. Für erstere zeigt sich die Abnahme des Signals in folgender Reihenfolge: LiZnAS101020 > ZnAS2020 > LiAS2020. Für Herstellungsrouten #7.* zeigt LiAS2020 die größte Wärmeentwicklung. Dieses Glas wurde nach Herstellungsroute #7.2 hergestellt, welche am Ende der Schmelzprozedur einen *Bubbling*-Schritt mit Argon-Gas beinhaltet, d.h. inerte Bedingungen am Ende. LiZnAS101020 und ZnAS2020, hergestellt nach #7.3 wurden am Ende des Schmelzvorgangs mit O₂ *gebubblt*, d.h. oxidierende Bedingungen am Ende. Dies hat anscheinend Auswirkungen auf die Wärmeentwicklung, welche mittels PAS gemessen wurde.

4.2.7 Brechzahlen und Dispersionen ausgewählter Gläser

Für die Gläser LiAS1822, LiAS2020, LiZnAS101020 und ZnAS2020 mit geringem OH-Gehalt, hergestellt nach Herstellungsrouten #7.*, sind in Abbildung 4.14 die gemessenen, wellenlängenabhängigen Brechzahlen zwischen $\lambda = 435,8$ (n_g) und 643,8 nm ($n_{C'}$) gezeigt. Die zugehörigen Werte sind im Anhang A.5 aufgelistet.

Die Brechzahlen steigen jeweils in der Reihenfolge LiAS2020 < LiAS1822 < LiZnAS101020 < ZnAS2020. Die gestrichelten Kurven wurden mit Hilfe der Sellmeier-Gleichung (Gleichung 4.4) nach [178] angefitet. In diesem Falle wurde nur ein Glied der Gleichung verwendet ($i = 1$):

$$n(\lambda)^2 - 1 = \sum_i \frac{B_i}{\left(1 - \frac{C_i}{\lambda^2}\right)} \quad (4.4)$$

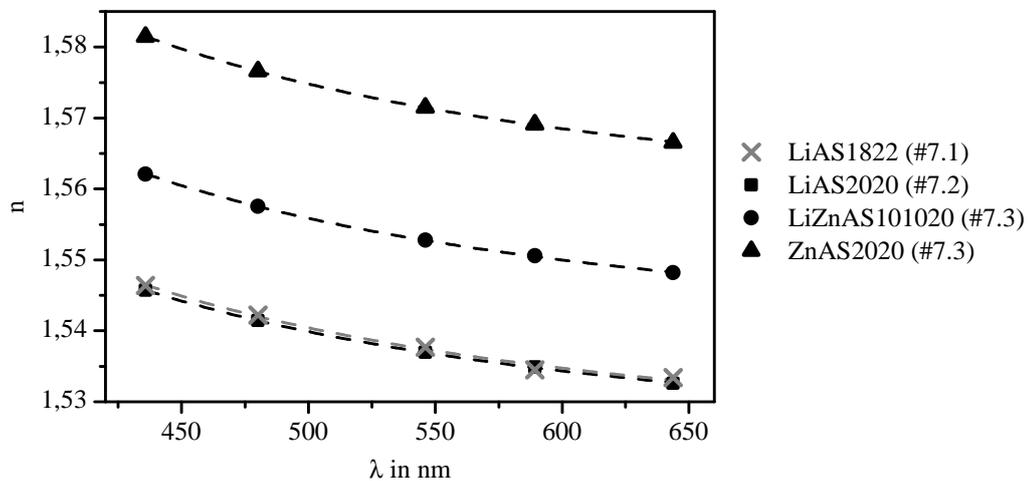


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Brechzahl für verschiedene Gläser (LiAS1822, LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020), jeweilige Herstellungsrouten in Klammern, Gläser enthalten jeweils $6 \cdot 10^{20}$ Yb³⁺ cm⁻³, gestrichelte Kurven stellen die Fits nach Gleichung 4.4 ($i=1$) dar

Für einen größeren Wellenlängenbereich zwischen UV und NIR (mit mehreren Resonanzstellen) wird die Sellmeier-Gleichung mit drei Gliedern verwendet ($i = 1, 2, 3$). Die aus den oben gezeigten Brechzahlen bestimmten Sellmeier-Koeffizienten sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Zur Vergleichbarkeit mit Referenzmaterialien beinhaltet diese Tabelle auch Sellmeier-Koeffizienten für FP-Glas [40], CaF₂ [103] und Kieselglas [179]. Für die letzteren beiden standen sogar Literaturwerte mit drei Sellmeier-Gliedern zur Verfügung. Aus diesen Parametern konnten theoretische Werte für die Brechzahl n_d ,

die Abbe-Zahl ν_d (nach Gleichung 3.3) und die nicht-lineare Brechzahl n_2 (nach Gleichung 2.25) berechnet werden, welche ebenso in Tabelle 4.9 aufgeführt sind.

Tabelle 4.9: Sellmeier-Koeffizienten B_i und C_i , berechnete Brechzahl n_d , berechnete Abbe-Zahl ν_d und berechneter Wert für n_2 für die untersuchten Gläser sowie für FP-Glas, CaF₂ und SiO₂ (Kieselglas)

untersuchte Gläser		B_i	C_i in nm ²	n_d^*	ν_d^*	n_2^{**} in 10 ⁻¹⁶ cm ² W ⁻¹
LiAS1822 (#7.1)	$i=1$	1,31716	10160,19	1,5353	60,1	3,59
LiAS2020 (#7.2)	$i=1$	1,31703	9887,47	1,5349	61,9	3,44
LiZnAS101020 (#7.3)	$i=1$	1,36266	10223,74	1,5506	60,0	3,74
ZnAS2020 (#7.3)	$i=1$	1,41703	10638,97	1,5691	57,8	4,12
Referenzmaterialien		B_i	C_i in nm ²	n_d^*	ν_d^*	n_2^{**} in 10 ⁻¹⁶ cm ² W ⁻¹
FP-Glas [40]	$i=1$	1,2461	7640,00	1,5081	80,16	2,19
CaF ₂ [103]	$i=1$	0,5675888	2526,42999	1,43386	94,96	1,40
	$i=2$	0,4710914	10078,3328			
	$i=3$	3,8484723	1200555973			
Kieselglas [179]	$i=1$	0,6961663	4679,148258	1,45848	67,80	2,47
	$i=2$	0,4079426	13512,06307			
	$i=3$	0,8974794	97934002,54			
* berechnet nach Gleichung 4.4						
** berechnet nach Gleichung 2.25						

Die berechneten Werte für n_d steigen in der Reihe LiAS2020, LiAS1822, LiZnAS101020, ZnAS2020 und die Abbe-Zahl ν_d sinkt in dieser Reihe ab. Verglichen mit den Referenzmaterialien ist die Brechzahl der hier untersuchten Gläser höher und die Abbe-Zahl geringer (Dispersion höher). Der mit Hilfe von Gleichung 2.25 errechnete Wert für die nicht-lineare Brechzahl n_2 ist für die gezeigten Alumosilicatgläser höher als für die Referenzmaterialien und steigt in der Reihe LiAS2020, LiAS1822, LiZnAS101020, ZnAS2020. CaF₂ zeigt hierfür die geringsten Werte.

4.2.8 Beeinflussung der UV-Absorptionskante und der Färbung der Gläser

Wird der Schmelzvorgang unter Argon-Atmosphäre und das *Bubbling* der Gläser mit unterschiedlichen Gasen (Argon, Sauerstoff) durchgeführt, so kommt es zur Beeinflussung der UV-Absorptionskante der Gläser. Dies wurde speziell für das Glas LiAS1822 bereits in Abschnitt 4.2.5 gezeigt. Die Auswirkung der Herstellungsbedingungen spiegelt sich ebenso im visuellen Erscheinungsbild der Gläser wider (Abbildung 4.15). Demnach zeigen die Gläser, welche am Ende des Schmelzvorgangs unter inerten Bedingungen (Ar-Atmosphäre, Ar-*Bubbling*) gehalten wurden, eine leichte Gelb- (LiAS1822 #7.1) bzw. sogar Braunfärbung (LiAS2020 #7.2). Werden am Ende der Schmelzprozedur oxidierende Bedingungen eingestellt (Ar-Atmosphäre, O₂-*Bubbling*), so erscheint das Glas farblos. Zur Vergleichbarkeit entstammen alle gezeigten Einzelbilder aus ein und demselben Foto, welches einem Weißabgleich unterzogen wurde. Die nachfolgende Bildbearbeitung (Zuschneiden und Anordnen) erfolgte ohne weitere Beeinflussung der Farbe.

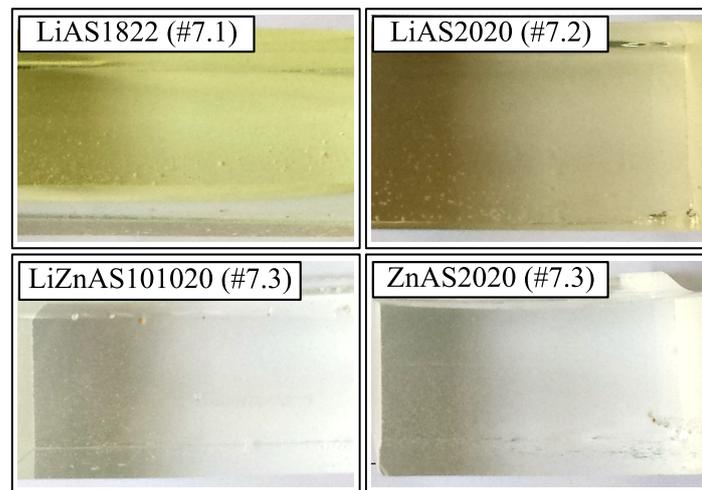


Abbildung 4.15: visueller Eindruck der verschiedenen Gläser, hergestellt mit unterschiedlichen Herstellungsrouten, Gläser jeweils dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

Die Gläser zeigen neben der mehr oder weniger starken Färbung eine Feinblasigkeit infolge der *Bubbling*-Prozedur. Die Färbung des Glases beruht auf der Beeinflussung des Absorptionsspektrums im sichtbaren Spektralbereich. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 4.16 dargestellt und jeweils den konventionell geschmolzenen Gläsern (ebenfalls dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) gegenübergestellt.

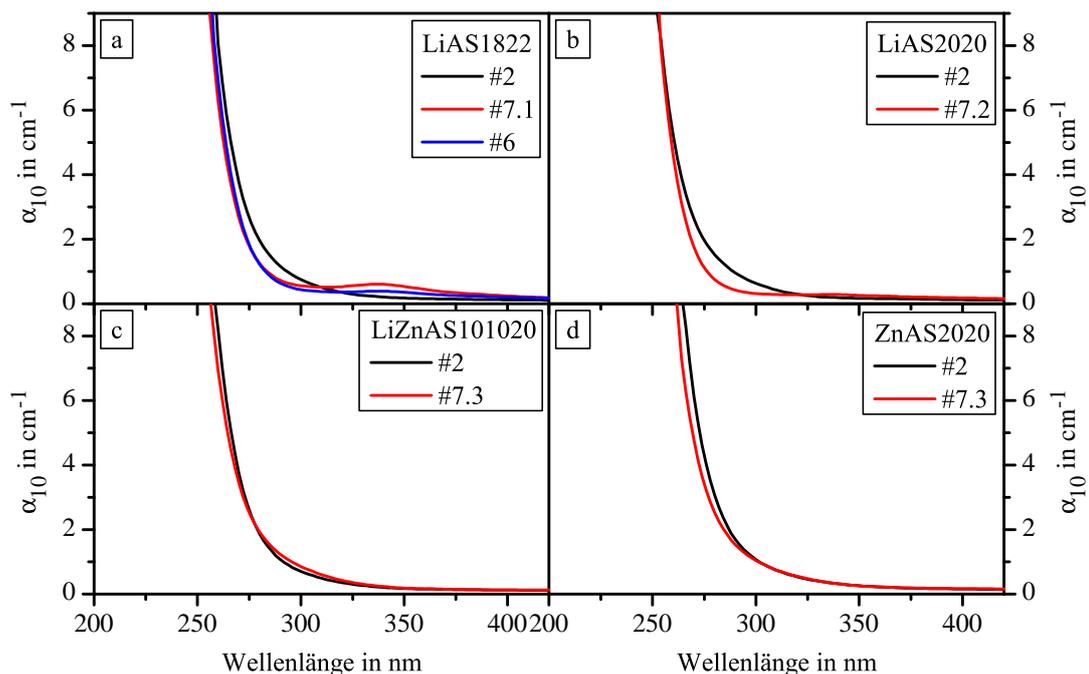


Abbildung 4.16: Einfluss der Herstellungsrouten (#) auf die UV-Absorptionskante der Gläser; (a) LiAS1822, (b) LiAS2020, (c) LiZnAS101020, (d) ZnAS2020; jeweils dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$

Die Gläser aus Abbildung 4.16a und b, hergestellt nach #6, #7.1 bzw. #7.2 (inerte Bedingungen am Ende), zeigen jeweils eine höhere Absorption im Bereich von 350 nm und eine geringere bei etwa 300 nm verglichen mit #2. Für Gläser, hergestellt nach #7.3 (Abbildung 4.16c und d), verläuft das Absorptionsspektrum nahezu identisch zu Herstellungsroute #2 (konventionelle Schmelze). Beim Glas ZnAS2020 (Abbildung 4.16d) ist eine leichte Verschiebung der Absorptionskante (Yb-CT-Band) zu geringeren Wellenlängen zu beobachten. Dies liegt möglicherweise an einem relativ hohen,

verbliebenen Fluoridgehalt im Glas und der damit verbundenen Verschiebung der Absorptionskante (vgl. Abschnitt 4.2.5.2). Leichte Hinweise hierauf können auch im Glas LiZnAS101020 gefunden werden, welche aber bei weitem nicht so deutlich hervortreten. Für Gläser, die am Ende der Schmelzprozedur inerten Bedingungen unterworfen wurden (#6, #7.1 und #7.2) wird die Absorptionskante ($\lambda > 275$ nm) durch z.B. die Reduktion von Fe³⁺-Verunreinigungen zu Fe²⁺ beeinflusst und die Auswirkung von Fluorid kann nur mit einem ohne Fluorid hergestellten Glas verglichen werden. In Abbildung 4.16a ist aus diesem Grund ein Glas nach Herstellungsroutenroute #6 (Ar-Atmosphäre, Ar-*Bubbling* am Ende der Schmelzprozedur) gezeigt, welches kein Fluorid enthält. Es zeigt sich hier eine leichte Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren Wellenlängen für Herstellungsroutenroute #7.1 (hergestellt mit YbF₃) verglichen mit #6 (hergestellt mit Yb₂O₃).

Über die Gründe der Braunfärbung des Glases LiAS2020 (#7.2) können nur Spekulationen angestellt werden. In diesem Glas kann sowohl eine leichte Yb²⁺-Bande als auch eine schwache aber sehr breite Absorptionsbande über fast den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrum (bis ca. 600 nm) gefunden werden (nicht gezeigt). Möglicherweise beruht letztere auf Platinverunreinigungen im Glas (vgl. [180]).

4.2.9 Abschätzung des Fluoridgehalts der fluoridhaltigen Gläser

Unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des Glases konstant bleibt und lediglich ein Fluoridverlust in Form von z.B. HF stattfindet, kann die Brechzahl zur Abschätzung der Zusammensetzung herangezogen werden. Dieses Verfahren findet, wie bereits erwähnt, im Falle von dotierten Kieselglasfasern für optische Anwendungen Verwendung. Hierbei kann durch gezielte Dotierung die Brechzahl und damit die Lichtleitungseigenschaften der Glasfaser eingestellt werden [181]. Mit Hilfe des für das Glas LiAS1822 bestimmten Yb-Brechzahlhubs für die Brechzahl n_e ($\Delta n_e(\text{Yb}) = 1,72 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$) kann der Einfluss von Yb aus der Brechzahl mittels Gleichung 4.3 herausgerechnet werden und die Fluoridbeeinflussung der Brechzahl des jeweiligen Glases theoretisch berechnet werden.

Tabelle 4.10: nominelle (eingewogene) Fluoridkonzentration, gemessene Brechzahl n_e der Gläser hergestellt nach Route #7.* (jeweils $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ enthaltend), aus der Brechzahl berechnete Fluoridkonzentration im Glas (nach Gleichung 4.3), Fluoridverlust bezogen auf Ausgangskonzentration

Glas (Herstellungsrouten)	c_F (nominell) in at%	n_e	c_F (berechnet) in at%	Fluorid-Verlust in %
LiAS1822 (#7.1)	2,22	1,5377	1,00 ¹ / 1,07 ²	55 ¹ / 52 ²
LiAS2020 (#7.2)	2,22	1,53698	0,94 ¹ / 1,00 ²	58 ¹ / 55 ²
LiZnAS101020 (#7.3)	2,26	1,55277	0,98 ¹ / 1,05 ²	56 ¹ / 54 ²
ZnAS2020 (#7.3)	2,32	1,57147	1,70 ¹ / 1,81 ²	27 ¹ / 22 ²
¹ nach [175], $\Delta n_e(\text{F}) = -4,62 \cdot 10^{-3} (\text{at}\%)^{-1}$				
² nach [103], $\Delta n_e(\text{F}) = -4,33 \cdot 10^{-3} (\text{at}\%)^{-1}$				

Für alle Gläser, ausgenommen ZnAS2020 (#7.3), kann mit der Abschätzung aus der Brechzahl ein Fluoridverlust von über 50 % bestimmt werden. Dies erscheint plausibel, denn durch den *Bubbling*-Vorgang der jeweiligen Herstellungsroutenroute wird ständig eine neue Oberfläche der Schmelze geschaffen, von der Fluorid verdampfen kann. Der sehr geringe Wert bei ZnAS2020 ist jedoch

fragwürdig. Möglicherweise ändert sich hierbei auch durch Abdampfung anderer Glaskomponenten die Lichtbrechung und der Brechzahl-senkende Effekt des Fluors wird von anderen Effekten überlagert. Dennoch scheint hier, verglichen mit den anderen Gläsern, ein höherer Fluoridgehalt vorzuliegen, was bereits anhand der UV-Absorptionskante (vgl. Abschnitt 4.2.8) vermutet wurde.

Zur Überprüfung wurde das Glas ZnAS2020 (#7.3) mittels EDX auf seinen Fluoridgehalt untersucht und es ergaben sich Werte von ca. $1,76 \pm 0,4$ wt% ($2,00 \pm 0,75$ at%) Fluorid. Eine Übersicht der ermittelten Konzentrationen c_i ist in Tabelle 4.11 gegeben. Die nominellen (eingewogenen) und mittels EDX gemessenen, absoluten Konzentrationen weichen teils stark voneinander ab. Dies liegt möglicherweise am überrepräsentierten Sauerstoff. Die Verhältnisse der einzelnen Glasbestandteile bezogen auf Silicium c_i/c_{Si} sind ebenso in der Tabelle, sowohl für die nominellen als auch für die gemessenen Konzentrationen, gezeigt.

Tabelle 4.11: nominelle und mittels EDX ermittelte Konzentrationen in wt% für das Glas ZnAS2020 (Herstellungsrouten #7.3); c_i/c_{Si} gibt den auf Si bezogenen Anteil der jeweiligen Komponente an

	c_{Si}	c_{Al}	c_{Zn}	c_O	c_{Yb}	c_F
	in wt%					
nominell	21,45	13,73	16,64	40,72	5,62	1,85
EDX	16,27	10,65	13,12	53,49	4,7	1,76
(Fehler)	($\pm 0,8$)	($\pm 0,6$)	($\pm 0,9$)	($\pm 10,4$)	($\pm 0,9$)	($\pm 0,4$)
c_i/c_{Si} ; nominell	1,00	0,64	0,78	1,90	0,26	0,09
c_i/c_{Si} , aus EDX	1,00	0,65	0,81	3,29	0,29	0,11
(Fehler)	($\pm 0,10$)	($\pm 0,07$)	($\pm 0,09$)	($\pm 0,80$)	($\pm 0,07$)	($\pm 0,03$)

Bezüglich der Glasbestandteile Al, Zn und Yb liegen diese Verhältnisse im Fehlerbereich der Messung. Somit sollte die Beeinflussung der Brechzahl durch Änderung der Glaszusammensetzung eher gering sein. Der Wert c_i/c_{Si} für Sauerstoff zeigt hingegen einen sehr hohen Wert verglichen mit dem nominellen. Für das Verhältnis der Fluoridkonzentration bezogen auf die Siliciumkonzentration wurde ein höherer Wert gefunden als eingewogen wurde. Dies liegt möglicherweise am Messfehler, denn zum einen wurde Fluor über die Verbindung YbF₃ in das Glas eingebracht und das Verhältnis c_{Yb}/c_{Si} entspricht in den Fehlergrenzen dem des eingewogenen. Zum anderen konnte eine sichtbare Verdampfung beim Schmelzvorgang beobachtet werden, was auf Fluoridverdampfung und damit auf Reduzierung des Fluoridgehalts im Glas hinweist. Findet diese Verdampfung durch Bildung von SiF₄ statt, wäre die Abnahme der Fluorkonzentration höher als die der Siliciumkonzentration. Das Verhältnis Si:F beträgt hierbei in at% 1:4 und in wt% 1:2,71. Für die ebenfalls denkbare Verbindung H₂SiF₆ ist dieses Verhältnis sogar noch höher. Das heißt das Verhältnis c_F/c_{Si} müsste in jedem Fall sinken und dürfte nicht steigen. Es muss bei der Bewertung dieser Ergebnisse allerdings berücksichtigt werden, dass die Fluoridbestimmung mittels EDX gerade im Bereich kleiner Fluoridkonzentrationen sehr fehlerbehaftet sein kann, da Fluor ein vergleichsweise leichtes Element ist. Jedoch kann eine Fluoridkonzentration, welche in etwa in der Größenordnung der eingewogenen Fluoridkonzentration liegt, gemessen werden und somit scheint im Rahmen des Fehlers die Abschätzung des Fluoridgehalts mittels Brechzahl in ZnAS2020 #7.3 als relativ gute Näherung als gerechtfertigt.

4.3 Auswertung und Diskussion zu Yb³⁺-dotierten Gläsern

4.3.1 Bestimmung der OH-Konzentration in den betrachteten Gläsern

Die Auswertung und Berechnung des absoluten OH-Gehalts erfolgte analog zu Abschnitt 3.3.3.1 nach Suzuki et al. [157]. Die hierüber ermittelten Werte sind in folgender Tabelle (Tabelle 4.12) in Abhängigkeit der Herstellungsrouten, Yb-Gehalt und der jeweiligen Glaszusammensetzung aufgelistet.

Tabelle 4.12: Quantitative Bestimmung des OH-Gehalts in Abhängigkeit von Yb-Konzentration, Herstellungsrouten (#1...#7.*) und Grundglaszusammensetzung

Grundglas	Herstellungsrouten	Yb ³⁺ -Konzentration in 10 ²⁰ Yb ³⁺ cm ⁻³				
		0,1	1	3	6	9
		OH-Konzentration in 10 ¹⁹ OH cm ⁻³				
LiAS1822	#1		5,94	5,05	6,01	
	#2	0,84	1,45	1,10	0,95	1,01
	#3				0,66	
	#4				0,40	
	#5				0,62	
	#6		0,16	0,14	0,14 (0,18)*	
	#7.1				0,04 (0,10)*	
LiAS2020	#2		0,91	1,51	1,16	
	#7.2				0,04 (0,10)*	
LiZnAS101020	#2		1,40	1,28	1,58	
	#7.3				0,04 (0,10)*	
ZnAS2020	#2		1,03	1,08	1,19	
	#7.3				0,04 (0,11)*	
*Werte berechnet nach Gleichung 4.5 (Zwei-Banden-Methode)						

Berechnungsgrundlage ist hierbei die gemessene Höhe der OH-Absorptionsbande bei 3520 cm⁻¹ (aus Tabelle 4.2 und Tabelle 4.7) und der molare Absorptionskoeffizient $\epsilon_{10} = 52 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aus welchem die OH-Konzentration nach Gleichung 3.9 bestimmt wurde. Innerhalb der betrachteten Gläser und jeweiligen Herstellungsrouten variieren die OH-Gehalte über bis zu zwei Größenordnungen (zwischen $4 \cdot 10^{17}$ und $6,01 \cdot 10^{19} \text{ OH cm}^{-3}$). Für sehr geringe OH-Gehalte, speziell für Gläser nach Herstellungsrouten #6 und #7.*, wiesen die Banden kein eindeutiges Maximum bei der Wellenzahl 3520 cm⁻¹ auf. Eine Schulter bei ca. 2800 cm⁻¹ trat jedoch immer deutlich hervor. Eine andere Möglichkeit der Bestimmung des OH-Gehalts in Gläsern ist die Zwei-Banden-Methode nach Scholze [153]. Diese sieht vor, die Bandenhöhen bei Wellenzahlen von ca. 2800 (α_{10}^{2800}) und 3520 cm⁻¹ (α_{10}^{3520}) als Berechnungsgrundlage für folgende Gleichung zu verwenden [154]:

$$c = \frac{\alpha_{10}^{3520}}{\varepsilon_{10}^{3520}} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\alpha_{10}^{2800}}{\varepsilon_{10}^{2800}} \quad (4.5)$$

Mit den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{10}^{3520} = 76 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_{10}^{2800} = 164 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und dem dekadischen Absorptionskoeffizienten α_{10}^i bei den jeweiligen Wellenzahlen [154]. Exemplarisch wurde dies für verschiedene Gläser mit niedrigem OH-Gehalt in Tabelle 4.12 durchgeführt. Die Werte sind in Tabelle 4.12 für die jeweiligen Gläser in Klammern angegeben. Die Berechnung nach der Zwei-Banden-Methode ergibt für sehr geringe OH-Gehalte (Herstellungsrouten #7.*) höhere Werte als nach der Ein-Banden-Methode (nach Suzuki et al. [157]). Mit steigendem OH-Gehalt ergeben sich allerdings immer geringere Werte der Zwei-Banden-Methode, verglichen mit der Ein-Banden-Methode. Für Herstellungsrouten #6 (LiAS1822) stimmen beide Methoden relativ gut überein. Eine ähnliche Unterrepräsentation für OH-Gehalte in Alumosilicatgläsern, ermittelt nach der Zwei-Banden-Methode, wurde von Suzuki et al. [157] gefunden, während die Zwei-Banden-Methode für Kalk-Natron-Silicatgläser in der genannten Referenz eine gute Übereinstimmung mit NRA-Messwerten lieferte.

Die Zwei-Banden-Methode wurde ursprünglich für Kalk-Natron-Silicatgläser entwickelt und ihre Genauigkeit auch mit anderen Methoden (u.a. NRA [154, 182]) überprüft und verbessert. Jedoch liegen für diese Gläser mehrere relativ gut trennbare Banden nebeneinander vor, wodurch eine eindeutige Festlegung der Bandenhöhen relativ einfach gelingt. Auch die nach Scholze [153] und Harder et al. [182] geforderte Bandenentfaltung ist in diesem Fall recht einfach. Für relativ hohe OH-Gehalte ist diese Entfaltung bei den hier gezeigten Alumosilicatgläsern jedoch nicht mehr trivial. Zur Anpassung der Absorptionsspektren aus Abbildung 4.5 bzw. Abbildung 4.11 waren hierfür bis zu acht Gaußkurven nötig, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erhalten. Die im Folgenden verwendeten, absoluten OH-Gehalte stammen deshalb jeweils aus der Berechnung nach Suzuki et al. [157]. OH-Banden der dort untersuchten Kalk-Natron-Alumosilicatgläser weisen eine große Ähnlichkeit mit denen der hier untersuchten Gläser auf. Der dort ermittelte praktische molare Extinktionskoeffizient (Ein-Banden-Methode) wurde mittels NRA kalibriert, was eine zuverlässige Methode der OH-Bestimmung darstellt.

In Silicatgläsern liegen nach Scholze unterschiedlich stark gebundene OH-Spezies vor [118]. Abbildung 4.17 zeigt dies schematisch.

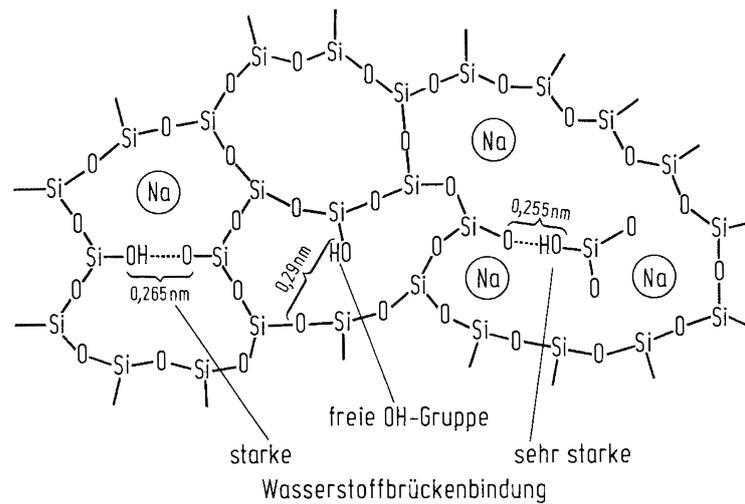


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der verschiedenen Bindungszustände von OH-Gruppen in Silicatgläsern nach [109, 118]

Sogenannte „freie“ OH-Gruppen sind hierbei gebunden an SiO₄-Tetraeder ($\equiv\text{Si-OH} \cdot \cdot \cdot \text{„BO“}$). Nächster Nachbar des Protons ist ein Brückensauerstoffion („BO“), welches nur eine relativ geringe Anziehung (Wasserstoffbrückenbindung) auf ersteres ausübt und relativ weit davon entfernt ist. Es liegt sozusagen ein Hohlraum in der Glasstruktur vor, in dem sich das Proton aufhält. Die OH-Schwingungsenergie beträgt hierbei für Alumosilicatgläser ca. 3520 cm^{-1} . Je größer der Hohlraum in der Glasstruktur ist, desto höher ist auch die Schwingungsenergie [118]. Für Kieselglas sind die größten Hohlräume verglichen mit anderen Silicatgläsern zu finden, wodurch auch die höchsten OH-Schwingungsenergien bei Silicatgläsern beobachtet werden (3674 cm^{-1} nach [183]). Die hohe Schwingungsenergie rührt daher, dass in großen Hohlräumen der Abstand zwischen OH-Gruppe und einem nächstgelegenen Brückensauerstoff groß ist und somit nur geringe Wasserstoffbrückenbindungen auf das Proton einwirken. McMillan und Remmele konnten dies mittels Raman- und Infrarotspektroskopie belegen [184]. Für „stark“ und „sehr stark gebundene“ OH-Gruppen, welche sich zwischen zwei Trennstellensauerstoffionen befinden ($\equiv\text{Si-OH} \cdot \cdot \cdot \text{O}^-$) sind die Schwingungsenergien geringer, 2800 bzw. 2350 cm^{-1} . Die hierbei auf das Proton einwirkenden Kräfte sind in der Summe höher, zeigen jedoch in entgegengesetzte Richtungen. In hochvernetzten Alumosilicatgläsern sind größtenteils „freie“ OH-Gruppen zu finden, aber auch „stark“ und „sehr stark gebundene“ OH-Gruppen liegen anscheinend in geringer Konzentration in diesen Gläsern vor. Die Verminderung der OH-Bande durch Trocknung des Glases konnte hauptsächlich anhand der Verminderung der breiten, asymmetrischen Absorptionsbande bei ca. 3520 cm^{-1} („freie“ OH-Gruppen) beobachtet werden. Im Wellenzahlbereich unter 2800 cm^{-1} waren jedoch nur marginale Änderungen zu verzeichnen. Nach Hehlen et al. [152] können selbst nach sehr langen Schmelzdauern (bis zu 50 h) an trockener Atmosphäre ($<1 \text{ ppm H}_2\text{O}$) „stark“ und „sehr stark gebundene“ OH-Gruppen nicht aus dem Glas entfernt werden. Hieraus kann folgendes für die hier untersuchten Alumosilicatgläser geschlossen werden:

- Neben „freien“ OH-Gruppen liegen auch „stark“ und „sehr stark gebundene“ OH-Gruppen vor.
- „Freie“ OH-Gruppen können relativ einfach aus den Gläsern entfernt werden.

- „Stark“ und „sehr stark gebundene“ OH-Gruppen werden in ihrer Quantität durch den Schmelzvorgang bzw. die Trocknung des Glases kaum beeinflusst.

Der Zusatz von Fluorid zum Glas wirkte sich vor allem auf die „freien“ OH-Gruppen aus. Die Höhe der OH-Absorptionsbande und damit die Anzahl der OH-Gruppen wird hierdurch verringert und gleichzeitig findet eine Verschiebung der Bandenenergie zu geringeren Wellenzahlen statt.

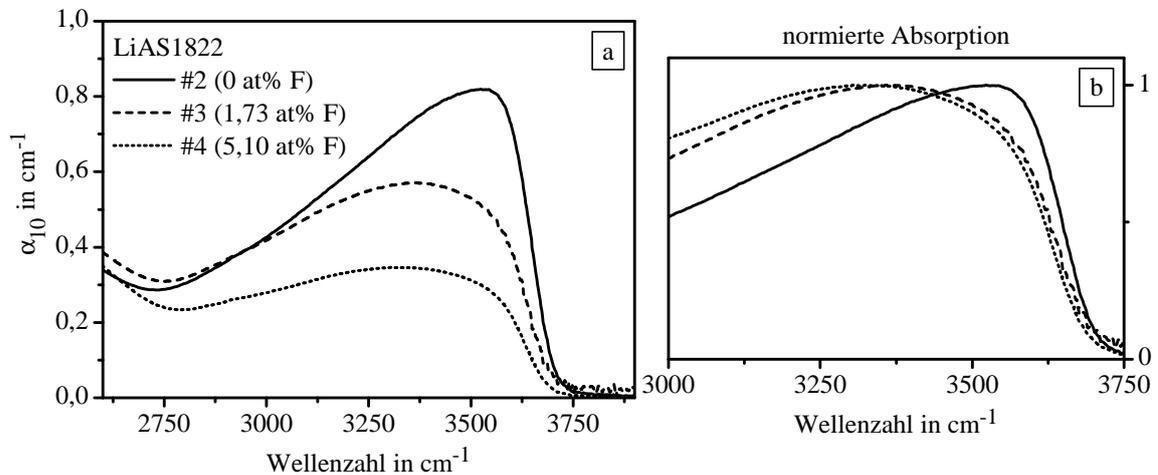


Abbildung 4.18: (a) Einfluss des Zusatzes von Fluorid (nominelle Konzentration) auf die Höhe und energetische Lage der OH-Bande, (b) zugehörige normierte Darstellung der OH-Absorptionsbanden

In Abbildung 4.18 ist die Auswirkung von Fluorid auf die oben beschriebenen Eigenschaften im Grundglas LiAS1822 dargestellt. Die Verminderung der Anzahl an OH-Gruppen beruht wahrscheinlich auf der Reaktion von Fluoriden mit OH-Gruppen, wodurch HF gebildet wird, welches dann über die Gasphase abtransportiert werden kann. Dieser Mechanismus wurde ebenso in Phosphatgläsern diskutiert [43]. In Abbildung 4.18b ist, zur Verdeutlichung der Verschiebung der Bandenenergien, die jeweilige OH-Bande für Gläser mit unterschiedlichem Fluoridzusatz normiert dargestellt. Die Verschiebung der Bandenenergie durch Fluoridzusatz kann mehrere Ursachen haben. Zum einen reagieren Fluoridgruppen möglicherweise bevorzugt mit „freien“ OH-Gruppen deren Schwingungsenergie hoch ist. Das heißt die OH-Gruppen, welche sich in einem großen Hohlraum befinden und in der Summe schwächer gebunden sind, werden leichter aus der Glasstruktur entfernt. Zum anderen ist eine veränderte Schwingungsenergie auch durch die Koordination von OH-Gruppen mit Fluoridionen denkbar ($-\text{OH} \cdots \text{F}-$). In Phosphat- bzw. Fluoridphosphatgläsern wird ein inverser Effekt infolge der Koordination mit Fluorid beobachtet [185], d.h. eine Verschiebung der Schwingungsenergie zu höheren Energien.

Die Verringerung der OH-Schwingungsenergie (Phononen-Energie) führt theoretisch nach Gleichung 3.24 und 3.25 zur Verringerung der Multiphononen-Relaxationsrate und sollte sich demnach positiv auf Fluoreszenzeigenschaften wie die Fluoreszenzlebensdauer auswirken. Die Kombination aus den beiden Gleichungen ergibt folgende Gleichung:

$$k_{MPR}(\Delta E, \hbar\omega, T) = \beta \cdot \exp[-\alpha \cdot (\Delta E - 2\hbar\omega)] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^{-\frac{\Delta E}{\hbar\omega}}$$

Für die Gläser aus Abbildung 4.18 ergeben sich demnach, unter Verwendung der jeweiligen Energie

des Bandenmaximums, theoretische Multiphononen-Relaxationsraten von:

$$\begin{aligned} k_{MPR}(9650\text{ cm}^{-1}, 3520\text{ cm}^{-1}, 293\text{ K}) &= 423\text{ s}^{-1} && \text{LiAS1822 \#2 (0 at\% F, nominell)} \\ k_{MPR}(9650\text{ cm}^{-1}, 3360\text{ cm}^{-1}, 293\text{ K}) &= 94\text{ s}^{-1} && \text{LiAS1822 \#3 (1,73 at\% F, nominell)} \\ k_{MPR}(9650\text{ cm}^{-1}, 3306\text{ cm}^{-1}, 293\text{ K}) &= 57\text{ s}^{-1} && \text{LiAS1822 \#4 (5,10 at\% F, nominell)} \end{aligned}$$

Die verwendete Energiedifferenz ΔE entstammt den aus Tieftemperaturmessungen bestimmten Energieniveaus aus Anhang A.6. Die Parameter α und β betragen für Silicatgläser $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-3}$ cm bzw. $\beta = 9 \cdot 10^7$ s⁻¹ [151].

Je geringer die Bandenenergie ist, desto geringer ist die vorhergesagte Relaxationsrate. Bei dieser Betrachtung muss allerdings folgendes berücksichtigt werden. Es liegt eine breite Bande vor und ein gewisser Anteil der OH-Schwingungen besitzt auch höhere Energien, deshalb können diese Werte nur als grobe Abschätzung gewertet werden.

Die Relaxationsrate durch OH-Schwingungen sollte sich in nullter Näherung allein durch Zusatz von Fluorid verringern. Jedoch konnte durch den alleinigen Zusatz von Fluorid der OH-Gehalt nur in gewissen Grenzen verringert werden.

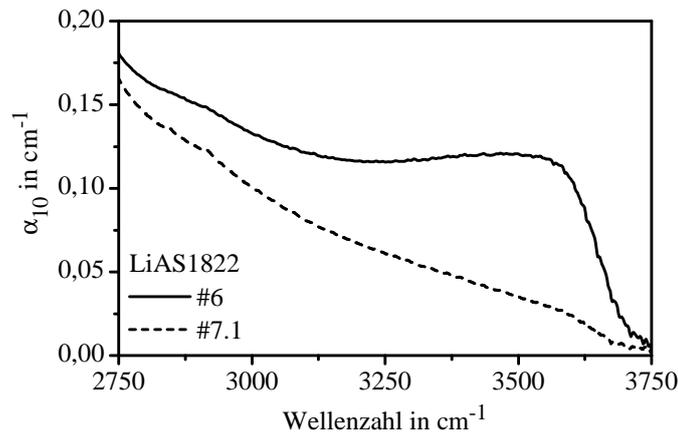


Abbildung 4.19: Auswirkung des Fluoridzusatzes (#7.1) auf die OH-Bande unter sehr trockenen Schmelzbedingungen (#6, #7.1) in LiAS1822, gezeigte Gläser enthalten jeweils $6 \cdot 10^{20}$ Yb³⁺ cm⁻³

Ein Schmelzvorgang unter Argon-Atmosphäre und gleichzeitigem *Bubbling* mit trockenen Gasen (Herstellungsrouten #6) führt zu sehr geringen OH-Gehalten bzw. OH-Bandenhöhen (siehe Abbildung 4.19). Jedoch verblieb in jedem Falle die OH-Schwingungsbande der „freien“ OH-Gruppen (ca. 3520 cm⁻¹). Die Verwendung von YbF₃ als Dotierungsrohstoff, anstelle von Yb₂O₃, führte bei ähnlich trockenen Schmelzbedingungen (#7.1) zur zusätzlichen Eliminierung „freier“ OH-Gruppen und damit zur weiteren Verminderung des OH-Gehalts (siehe Tabelle 4.12). Das heißt, eine Kombination von Fluoridzusatz und einem sehr trockenen Schmelzregime führt dazu, dass die absolute OH-Konzentration stark verringert wird (insbesondere die Konzentration an OH-Gruppen mit relativ hoher Phononen-Energie) und deshalb die Gesamt-OH-Phononen-Energie gesenkt wird. Die absolute OH-Konzentration in den Gläsern war jedoch auch im Falle relativ hoher OH-Konzentrationen etwas mehr als eine Größenordnung geringer als die Yb-Konzentration. Dennoch konnte eine Abhängigkeit der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer von der OH-Konzentration festgestellt werden. Auf die Gründe dieses Zusammenhangs wird im Folgenden eingegangen.

4.3.2 Energiemigration in den untersuchten Yb³⁺-dotierten Gläsern

Grundlage der Berechnung der Energieübertragungsrate zwischen einem Donor und einem Akzeptor, P_{DA} , ist der Überlapp von Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Im Falle der Energiemigration kann Anregungsenergie von einem angeregten Yb³⁺-Ion auf ein nicht angeregtes Yb³⁺-Ion übertragen werden. Donor und Akzeptor sind also von derselben Spezies und die Energieübertragungsrate bzw. -migrationsrate wird im folgenden P_{Yb-Yb} genannt. Aus den Absorptions- und Emissionsspektren aus den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.6.2 wurden die Parameter für Energiemigration unter der Annahme, dass diese über einen elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsprozess stattfindet, berechnet. Die zugrundeliegende Dexter-Gleichung (Gleichung 2.18) ist im Folgenden noch einmal aufgeführt:

$$P_{Yb-Yb} = \frac{C_{Yb-Yb}}{R^6} = \frac{3 \cdot \hbar^4 \cdot c^4 \cdot Q_{abs}^{Yb}}{4\pi \cdot R^6 \cdot n^4 \cdot \tau_R} \cdot \int \frac{f_{em}^{Yb}(E) \cdot f_{abs}^{Yb}(E)}{E^4} dE$$

Die jeweiligen Parameter wurden bereits in Abschnitt 2.3.2.2 eingeführt. Der einzige Unterschied zu Gleichung 2.18 besteht im Grunde genommen darin, dass Donor und Akzeptor ein und dasselbe Ion sind. Für die Brechzahl n wurde jeweils der Fluoridgehalt berücksichtigt und für Gläser, welche mit YbF₃ hergestellt wurden der Yb-Einfluss nach Gleichung 4.3 abgezogen. Als radiative Fluoreszenzlebensdauer τ_R wurde der im folgenden Abschnitt 4.3.3 ermittelte Wert für das jeweilige Grundglas verwendet. Aufgrund der Tatsache, dass der Abstand R der jeweiligen Ionen zueinander im Allgemeinen unbekannt ist, ist es sinnvoller den Mikroparameter für Energiemigration C_{Yb-Yb} mittels Dexter-Gleichung zu bestimmen.

Für die verschiedenen Gläser sind die sich ergebenden Werte für C_{Yb-Yb} in Tabelle 4.13 aufgelistet. Unter der Annahme einer Gleichverteilung der Yb³⁺-Ionen im Material, kann der Abstand der Ionen zueinander mit Hilfe des Wigner-Seitz-Radius aus der Dotierungskonzentration N_{Yb} abgeschätzt werden:

$$R_{Yb} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi \cdot N_{Yb}}}$$

Für eine Dotierungskonzentration von $6 \cdot 10^{20}$ Yb³⁺ cm⁻³ ergibt sich ein Wigner-Seitz-Radius von 0,74 nm. Dieser wurde dazu verwendet um die Energiemigrationsrate P_{Yb-Yb} in Tabelle 4.13 abzuschätzen. Für den Mikroparameter für Energiemigration C_{Yb-Yb} wurde ein Fehler von 5 % angesetzt, da hier der Energieüberlapp bei der Null-Phononen-Linie (ZPL) um 976 nm einen großen Einfluss hat und diese wiederum aufgrund der sehr starken Absorption möglicherweise fehlerbehaftet ist.

Multipliziert man P_{Yb-Yb} mit der radiativen Fluoreszenzlebensdauer τ_R , so ergibt sich die mittlere Anzahl an Energietransfers ET während der Fluoreszenzlebensdauer. Die währenddessen im Material im Mittel zurückgelegte Wegstrecke bzw. Migrationsreichweite RW ergibt sich aus dem Produkt von ET und dem Wigner-Seitz-Radius. Die jeweiligen Fehlerangaben wurden mittels Fehlerfortpflanzung aus dem Fehler von C_{Yb-Yb} und τ_R (Tabelle 4.14) bestimmt. Die hierüber ermittelten Werte für die untersuchten Gläser sowie für FP-Glas und CaF₂ sind Tabelle 4.13 aufgeführt.

Tabelle 4.13: Gegenüberstellung der Mikroparameter für Energiemigration C_{Yb-Yb} (Fehlerabschätzung mit jeweils 5 %), angenommene Teilchendichte N_{Yb} verwendeter Materialien, Energiemigrationsrate P_{Yb-Yb} bei N_{Yb} , radiative Fluoreszenzlebensdauer τ_R aus Tabelle 4.14, Abschätzung der Anzahl der Energietransfers während der Fluoreszenzlebensdauer $ET = P_{Yb-Yb} \cdot \tau_R$, abgeschätzte Reichweite des Energietransfers $RW = ET \cdot R$; für verschiedene Materialien und Herstellungsrouten (#)

Material (Route)	C_{Yb-Yb} in $10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	N_{Yb} in 10^{20} cm^{-3}	P_{Yb-Yb} in s^{-1}	τ_R in ms	ET	RW in nm
LiAS1822 (#2)	$1,358 \pm 0,068$	6	85779 ± 4289	1.007	86 ± 9	64 ± 7
LiAS1822 (#3)	$1,294 \pm 0,065$	6	81767 ± 4088	1.007	82 ± 8	61 ± 6
LiAS1822 (#4)	$1,259 \pm 0,063$	6	79527 ± 3976	1.007	80 ± 8	59 ± 6
LiAS1822 (#7.1)	$1,383 \pm 0,069$	6	87346 ± 4367	1.007	88 ± 9	65 ± 7
LiAS2020 (#2)	$1,166 \pm 0,058$	6	73663 ± 3683	1.068	79 ± 6	58 ± 4
LiAS2020 (#7.2)	$1,222 \pm 0,061$	6	77188 ± 3859	1.068	82 ± 6	61 ± 4
LiZnAS101020 (#2)	$1,353 \pm 0,068$	6	85440 ± 4272	1,045	89 ± 11	66 ± 8
LiZnAS101020 (#7.3)	$1,215 \pm 0,061$	6	76750 ± 3837	1,045	80 ± 10	59 ± 7
ZnAS2020 (#2)	$1,603 \pm 0,080$	6	101271 ± 5064	0,935	95 ± 8	70 ± 6
ZnAS2020 (#7.3)	$1,411 \pm 0,071$	6	89109 ± 4455	0,935	83 ± 7	61 ± 5
FP-Glas	$0,844 \pm 0,042$	6	53342 ± 2667	1,4	75 ± 4	55 ± 3
CaF ₂	$0,357 \pm 0,018$	4,9	15061 ± 753	1,9	29 ± 1	23 ± 1

Aus Tabelle 4.13 ist zu erkennen, dass die Alumosilicatgläser höhere Migrationsraten bzw. Mikroparameter für Energiemigration als FP-Glas bzw. CaF₂ aufweisen. Unter diesen zeigt das Glas ZnAS2020 (#2) den höchsten ($C_{Yb-Yb} = 1,603 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$) und LiAS2020 (#2) den niedrigsten Wert ($C_{Yb-Yb} = 1,166 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$). CaF₂ weist unter allen, hier aufgeführten Materialien die geringsten Werte auf. Der in Abbildung 2.3 auf Seite 10 gezeigte Yb:YAG Kristall besitzt sogar einen noch geringeren Wert für C_{Yb-Yb} von $0,182 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, was auf die, verglichen mit dem Rest des Spektrums, schwache Null-Phononen-Linie zurückzuführen ist. Andere Materialien wie z.B. ZBLAN ($C_{Yb-Yb} = 0,84 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$) [186] oder ein Alkali-Erdalkali-Borosilicatglas (K₂O-BaO-Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂; $C_{Yb-Yb} = 1,43 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$) [187] zeigen ähnliche Werte wie für die hier gemessenen Gläser. Das ZBLAN ähnelt dem FP-Glas und das Alkali-Erdalkali-Borosilicatglas dem LiZnAS101020-Glas. Es muss jedoch gesagt werden, dass die Silicatgläser im Allgemeinen hohe Werte für den Mikroparameter für Energiemigration C_{Yb-Yb} aufweisen und somit ein schneller Energietransport vorliegt.

Anhand der hier gemessenen Daten kann gesagt werden, dass für die Gläser (inkl. FP) bei einer Dotierungskonzentration von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ über 70 Energietransfers (ET) zwischen Yb³⁺-Ionen während der Fluoreszenzlebensdauer stattfinden und die Anregungsenergie somit (bei Vernachlässigung von Rücktransfers) über mehr als 50 nm transportiert wird. Auf diesem Weg kann die Energie auf ein Yb³⁺-Ion, welches mit einem Quenchezentrum (z.B. OH) koordiniert ist, übertragen und strahlungslos deaktiviert werden. Die Anzahl der Energietransfers ET kann mit Hilfe folgender Gleichung, unter Verwendung des Wigner-Seitz-Radius als Funktion der Dotierungskonzentration N_{Yb} und der Fluoreszenzlebensdauer, berechnet werden:

$$ET = P_{Yb-Yb} \cdot \tau_R = \frac{C_{Yb-Yb}}{R^6} \cdot \tau_R = \frac{C_{Yb-Yb}}{\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi \cdot N_{Yb}}}\right)^6} \cdot \tau_R = \frac{C_{Yb-Yb} \cdot 16\pi^2 \cdot N_{Yb}^2}{9} \cdot \tau_R \quad (4.6)$$

Die Anzahl der Energietransfers hängt demnach vom Quadrat der Dotierungskonzentration ab und der Anstieg der sich ergebenden Parabel wird durch die Parameter $C_{\text{Yb}-\text{Yb}}$ und τ_R skaliert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Materialien untereinander, ist in Abbildung 4.20 eine doppellogarithmische Darstellung gewählt worden. Gezeigt sind hier die Alumosilicatgläser mit den größten (ZnAS2020 #2) und geringsten (LiAS2020 #2) $C_{\text{Yb}-\text{Yb}}$ -Werten und zum Vergleich die entsprechenden Kurven für FP-Glas sowie für CaF_2 .

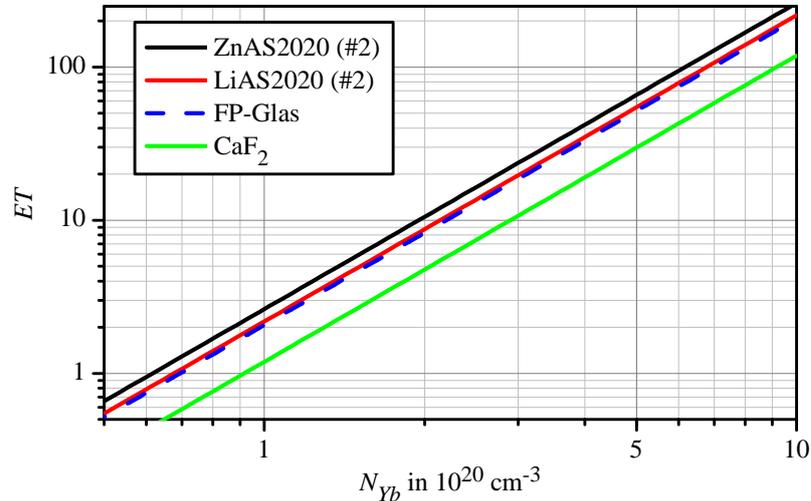


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der Anzahl der Energietransfers ET pro Fluoreszenzlebensdauer von der Dotierungskonzentration für verschiedene Materialien; doppellogarithmische Darstellung

Die Kurven verlaufen jeweils parallel und besitzen einen Kurvenanstieg von 2 (wegen N_{Yb}^2). Durch $C_{\text{Yb}-\text{Yb}}$ und τ_R wird die jeweilige Kurve in y-Richtung parallelverschoben. Das Glas ZnAS2020 weist für jede gegebene Dotierungskonzentration die höchste Anzahl an Energietransfers auf, was sich auf die hohen Wirkungsquerschnitte für Absorption und Emission zurückführen lässt. LiAS2020 und FP-Glas zeigen vergleichbare Werte. LiAS2020 besitzt zwar ein größeres $C_{\text{Yb}-\text{Yb}}$, aber auch eine geringere Fluoreszenzlebensdauer als FP-Glas. Durch die lange Verweildauer im angeregten Zustand bei FP-Glas wird dies wiederum aufgehoben. Die übrigen untersuchten Alumosilicatgläser liegen zwischen ZnAS2020 (schwarze Gerade) und LiAS2020 (rote Gerade). CaF_2 weist die geringste Anzahl an Energietransfer während der Fluoreszenzlebensdauer auf. Hier diktieren die geringen Wirkungsquerschnitte das Verhalten. Die Grenzkonzentration (1 ET) liegt für die untersuchten Alumosilicatgläser zwischen $6,2 \cdot 10^{19} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ (ZnAS2020 #2) und $6,8 \cdot 10^{19} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$ (LiAS2020 #2). Für CaF_2 liegt dieser Wert bei $9,2 \cdot 10^{19} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$. Ab dieser Konzentration hängt das Quenchverhalten nicht mehr nur von der statischen Umgebung (Koordination) der Yb^{3+} -Ionen ab, sondern der dynamische Anteil durch den Transport der Anregungsenergie, gewinnt immer mehr an Einfluss. Das heißt, für geringe Dotierungskonzentrationen ist sowohl die Wahrscheinlichkeit der Koordination mit Quenchzentren aber auch die Wahrscheinlichkeit, dass Anregungsenergie zu einem Quenchzentrum transportiert wird geringer. Eine höhere Energiemigrationsrate und damit eine höhere Anzahl an Energietransfers bedeutet natürlich für ein hochdotiertes Verstärkermaterial, dass sich vorhandene Spurenverunreinigungen stärker auf das Quenchverhalten auswirken als im Falle von geringen Energiemigrationsraten bzw. Dotierungskonzentrationen.

4.3.3 Fluoreszenzquenching

Ein starker Einfluss des OH-Gehalts auf die Fluoreszenzlebensdauer konnte bereits während der Präsentation der Ergebnisse (Abschnitt 4.2) bemerkt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer nahm für jedes gezeigte Glas mit steigender OH-Konzentration ab. Die Abnahme war umso stärker, je höher der Yb-Gehalt der Proben war.

Die Relaxationsrate (inverse Fluoreszenzlebensdauer) der Yb-Ionen setzt sich somit, bei Vernachlässigung anderer Wechselwirkungen, zusammen aus der radiativen (ungestörten) Relaxationsrate k_R und der Relaxationsrate infolge Multiphononen-Relaxation durch OH-Gruppen k_{OH} .

$$k = k_R + k_{OH}$$

Zur quantitativen Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Yb³⁺ und OH⁻ ist in Abbildung 4.21 (in Analogie zu [77]) die inverse Fluoreszenzlebensdauer (spontane Emissionsrate k) über dem Produkt aus Yb- und OH-Konzentration ($N_{Yb} \cdot N_{OH}$) zunächst für das Glas LiAS1822 gezeigt.

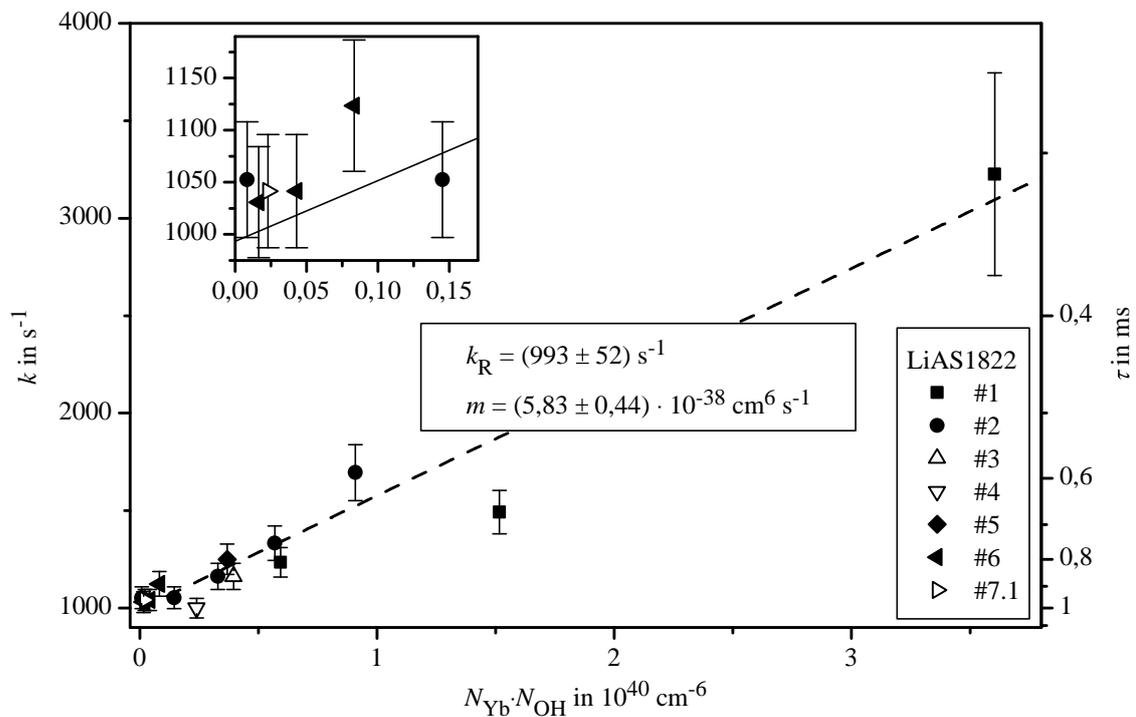


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der spontanen Emissionsrate k vom Produkt aus Yb- und OH-Konzentration für das Glas LiAS1822; nach [188], verändert

Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit dem Geradenantrieb $m = (5,83 \pm 0,44) \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und einer radiativen Emissionsrate $k_R = (993 \pm 52) \text{ s}^{-1}$ bzw. einer radiativen Fluoreszenzlebensdauer von $(1,007 \pm 0,053) \text{ ms}$. Die Gesamtrelaxationsrate nimmt folgende Form an:

$$k = k_R + m \cdot N_{Yb} \cdot N_{OH}$$

Der Ausschnitt in Abbildung 4.21 zeigt den Bereich geringer $N_{Yb} \cdot N_{OH}$ -Produkte (Yb- und/oder OH-Konzentration klein) bzw. geringer spontaner Emissionsraten. Hierbei zeigt sich eine leichte

Abweichung in Richtung höherer spontaner Emissionsraten für Gläser nach Herstellungsrouten #6 und #7.1. Für das Glas nach #6 bei $N_{Yb} \cdot N_{OH} \approx 0,1 \cdot 10^{40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Yb-Gehalt von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) ist das am deutlichsten zu sehen. Es findet also trotz des geringen OH-Gehalts ein gewissermaßen verstärktes Quenching statt, was möglicherweise auf die inerten Bedingungen am Ende des Schmelzvorganges in den jeweiligen Herstellungsrouten zurückzuführen ist. Mögliche Ursache ist die Reduktion von Eisenverunreinigungen von Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Auf diesen Zusammenhang wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Die Fluorid-haltigen Gläser (LiAS1822 #3, #4 und #7.1 - weiße Symbole) wurden in dem linearen Fit nicht berücksichtigt, da hier möglicherweise eine vergleichbare Bestimmung der OH-Konzentration aufgrund der veränderten Bandenform nicht möglich war. Zudem scheint bei einem hohen Fluorid-Gehalt (z.B. LiAS1822 #4) die Fluoreszenzlebensdauer deutlich erhöht bzw. die spontane Emissionsrate deutlich verringert zu sein. Dies führt möglicherweise dazu, dass die Aussagen des linearen Fits verfälscht würden. In den Abbildungen 4.22 bis 4.24 ist eine analoge Darstellung der spontanen Emissionsrate über dem Produkt aus Yb- und OH-Konzentration für die Gläser LiAS2020, LiZnAS101020 und ZnAS2020 gezeigt.

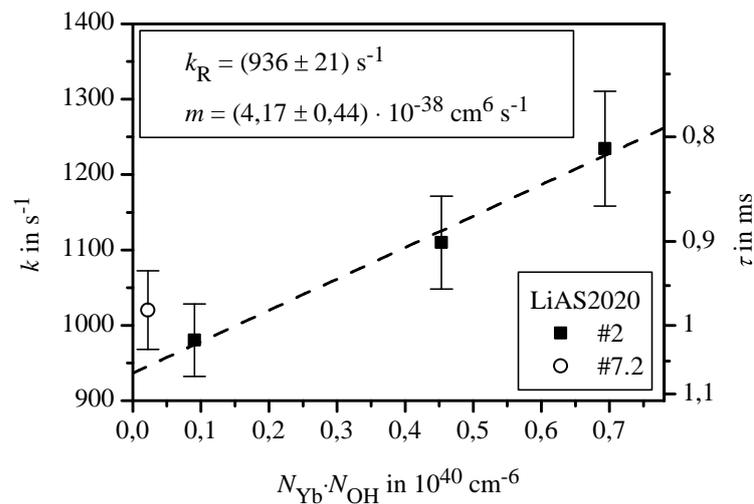


Abbildung 4.22: Abhängigkeit der spontanen Emissionsrate k vom Produkt aus Yb- und OH-Konzentration für das Glas LiAS2020

Für LiAS2020, hergestellt nach Route #2, zeigt sich hier ein eindeutig linearer Zusammenhang. Das gleiche Grundglas hergestellt nach Route #7.2 weicht jedoch stark von der Linearität ab und wurde deshalb und aufgrund der Tatsache das hierbei Fluorid zugesetzt wurde beim linearen Fit nicht berücksichtigt. Des Weiteren zeigte dieses Glas eine deutliche Braunfärbung (siehe Abbildung 4.15). Grund für die Abweichung sind möglicherweise wiederum die inerten Bedingungen am Ende des Schmelzvorganges. Für die Gläser LiZnAS101020 (Abbildung 4.23) und ZnAS2020 (Abbildung 4.24) konnte für die Herstellungsrouten #7.3 keine Abweichung von der Linearität gefunden werden. Die jeweiligen Messpunkte wurden jedoch aufgrund des Zusatzes von Fluorid im linearen Fit ebenso nicht berücksichtigt.

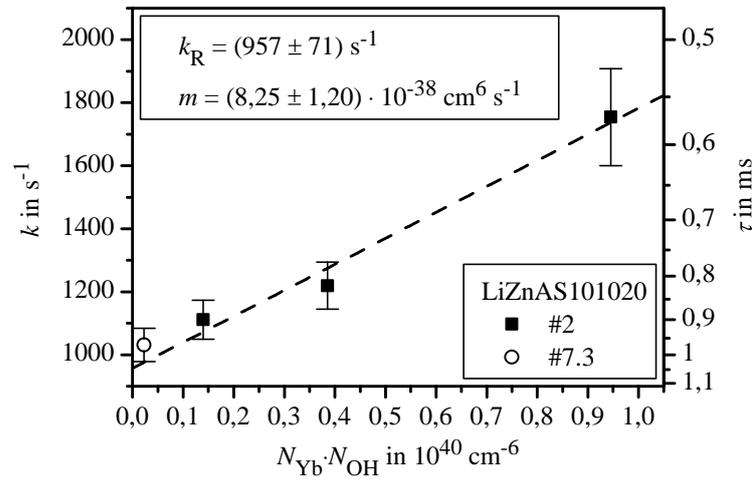


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der spontanen Emissionsrate k vom Produkt aus Yb- und OH-Konzentration für das Glas LiZnAS101020

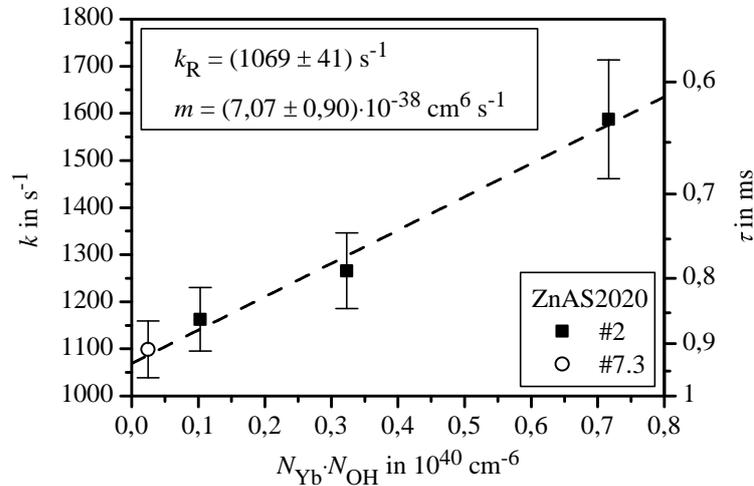


Abbildung 4.24: Abhängigkeit der spontanen Emissionsrate k vom Produkt aus Yb- und OH-Konzentration für das Glas ZnAS2020

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Produkt $N_{Yb} \cdot N_{OH}$ und der spontanen Emissionsrate k für jedes Glas weist auf den großen Einfluss der Multiphononen-Relaxation durch OH-Gruppen in den hier untersuchten Yb-dotierten Alumosilicaten hin. Ein sehr kritisch zu betrachtender Punkt ist die Bestimmung der absoluten OH-Konzentration in den hier gezeigten Gläsern. Ist der hierfür benötigte praktische molare Extinktionskoeffizient ε_{prak} fehlerbehaftet, so sind es auch die ermittelten OH-Konzentrationen. Der hier verwendete Wert $\varepsilon_{prak} = 52 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erscheint jedoch, wie oben beschrieben, als recht gute Näherung anwendbar zu sein.

H. Ebdorff-Heidepriem und D. Ehrt sehen die quantitative OH-Bestimmung aus IR-Absorptionsspektren als generell sehr fehlerbehaftet an und favorisieren eher die Verwendung der Bandenmaxima der OH-Absorptionsbande (Absorptionskoeffizient α_{10}) als relative Messgröße für den OH-Gehalt [185]. Hiermit ist es dann jedoch nur möglich die OH-Gehalte innerhalb eines Glassystems zu vergleichen. Ein systemübergreifender Vergleich (Silicate, Phosphate, Borate, ...) ist somit nicht möglich. Der Einfluss auf den Anstieg m der Geraden $k = f(N_{Yb} \cdot \alpha_{10})$ sollte jedoch vergleichbar sein, da dieser nur den relativen Einfluss charakterisiert. In Tabelle 4.14 sind die sich ergebenden

Geradenanstiege m_{abs} (absolute OH-Konzentration N_{OH}) und m_{rel} (relative OH-Konzentration, Bandenmaximum α_{10}) und die radiativen Emissionsraten k_R (Achsenabschnitt k -Achse) bzw. die hieraus errechneten Fluoreszenzlebensdauern aufgelistet. Die Anstiege m_{abs} und m_{rel} können hierbei unter Verwendung des praktischen molaren Extinktionskoeffizienten ε_{prak} und der Avogadro Konstante N_A ineinander umgerechnet werden.

Tabelle 4.14: Vergleich der Geradenanstiege für absolute OH-Konzentrationen m_{abs} , relative OH-Konzentrationen (Absorptionskoeffizienten) m_{rel} , über linearen Fit bestimmte radiativen Emissionsraten k_R bzw. Fluoreszenzlebensdauern τ_R ; χ bezeichnet die über Gleichung 4.8 bestimmten Anteile an quenchenden OH-Gruppen

Grundglas	m_{abs} in $10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	m_{rel} in $10^{-19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$	k_R in s^{-1}	τ_R in ms	χ in %
LiAS1822	$5,83 \pm 0,44$	$6,73 \pm 0,48$	993 ± 52	$1,007 \pm 0,053$	17 ± 2
LiAS2020	$4,17 \pm 0,44$	$4,83 \pm 0,51$	936 ± 21	$1,068 \pm 0,024$	14 ± 2
LiZnAS101020	$8,25 \pm 1,20$	$9,56 \pm 1,38$	957 ± 71	$1,045 \pm 0,078$	24 ± 5
ZnAS2020	$7,07 \pm 0,90$	$8,19 \pm 1,00$	1069 ± 41	$0,935 \pm 0,036$	18 ± 3

Die Anstiege m_i steigen in der Reihe LiAS2020<LiAS1822<ZnAS2020<LiZnAS101020 und die radiativen Emissionsrate k_R in der Reihe LiAS2020<LiZnAS101020<LiAS1822<ZnAS2020. Das Glas LiZnAS101020 zeigt in beiden Fällen ein von der Erwartung abweichendes Verhalten. Es besitzt eine relativ hohe Fluoreszenzlebensdauer (relativ geringe spontane Emissionsrate) wie auch bereits für die Dotierung mit Sm³⁺ gefunden wurde (vgl. Abbildung 3.15 auf Seite 52). Des Weiteren ist der Einfluss von OH-Gruppen auf die Yb-Fluoreszenz (m_{abs} , m_{rel}) größer als bei allen anderen untersuchten Gläsern. Zum Vergleich fanden Zhang und Hu [189] in Yb³⁺-dotierten Tetraphosphatgläsern einen Wert für $m_{rel} = 9,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$. Dieser ist vergleichbar mit dem Glas LiZnAS101020.

Der Anstieg charakterisiert bereits die Wechselwirkung zwischen Yb³⁺ und OH⁻, was die Energiemigration und die anschließende Desaktivierung eines mit OH koordinierten Yb³⁺-Ions einschließt. Mit Hilfe des in Abschnitt 4.3.2 berechneten Mikroparameter für Energieübertragung zwischen Yb³⁺-Ionen C_{Yb-Yb} kann der Anteil an desaktivierenden OH-Gruppen χ berechnet werden. Nach Snoeks et al. [190] kann der Quenchprozess durch OH-Gruppen nach vorangegangener Energiemigration mittels Gleichung 4.7 beschrieben werden [191]. Diese Autoren fanden diesen Zusammenhang für Er³⁺-dotierte Gläser und den Übergang $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$), welcher dem hier betrachteten Übergang in Yb³⁺ sehr ähnlich ist.

$$k_{OH} = 8\pi \cdot C_{Yb-Yb} \cdot N_{Yb} \cdot N_q \quad (4.7)$$

Hierbei bezeichnen k_{OH} die Quenchrage durch OH-Gruppen, N_{Yb} die Yb-Konzentration und N_q die Konzentration der quenchenden Spezies. Unter der Annahme das N_q ein Bruchteil (χ) der OH-Konzentration N_{OH} ist ($N_q = \chi \cdot N_{OH}$), kann die aktive OH-Konzentration für OH-Quenching berechnet werden [160, 183]:

$$k_{OH} = 8\pi \cdot C_{Yb-Yb} \cdot N_{Yb} \cdot \chi \cdot N_{OH} \quad (4.8)$$

Das heißt, der ermittelte Anstieg m_{abs} aus Tabelle 4.14 wird zur Berechnung von χ verwendet. Die

jeweiligen χ -Werte sind für die verschiedenen Gläser in Tabelle 4.14 aufgelistet. Hiernach führen abhängig von der Glaszusammensetzung (im Mittel) 14 bis 24 % der vorhandenen OH-Gruppen (nach vorangegangener Energiemigration) zur strahlungslosen Relaxation angeregter Yb³⁺-Ionen. Unter Berücksichtigung des Fehlers steigt χ in der Reihe LiAS2020 < LiAS1822 < ZnAS2020 < LiZnAS101020. Die Migration des angeregten Zustandes ist in diesen Werten bereits inbegriffen (siehe Gleichung 4.8) und die Koordination der OH-Gruppen mit Yb³⁺-Ionen ist in LiZnAS101020 anscheinend bevorzugter als in den anderen Gläsern. Der Grund hierfür ist jedoch unklar.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass für die Gläser LiAS2020, LiZnAS101020 und ZnAS2020 lediglich drei Punkte für den linearen Fit verwendet wurden, wodurch die Aussagekraft natürlich sehr eingeschränkt ist. Um noch genauere Aussagen über die jeweiligen Zusammenhänge zu bekommen, müssten weitere Gläser mit einer höheren Variation an OH und Yb-Konzentrationen hergestellt und untersucht werden. Für LiAS1822 wurde eine relativ große Anzahl an verschiedenen Yb- und OH-Konzentrationen realisiert und die gemachten Angaben scheinen hier am zuverlässigsten. Jedoch wurden hierfür auch teils relativ große Abweichungen bemerkt. Nichtsdestotrotz muss der Messfehler der Yb-Fluoreszenzlebensdauer, aufgrund von Reabsorptionseffekten berücksichtigt werden. Im Rahmen der Messungenauigkeit kann gesagt werden, dass die radiative Fluoreszenzlebensdauer für LiAS2020 im Bereich von 1,1 ms und für LiAS1822 und LiZnAS101020 im Bereich von 1,0 ms liegt. Für das Glas ZnAS2020 beträgt dieser Wert etwa 0,9 ms. Für die hier untersuchten Alumosilicatgläser ist es also von entscheidender Bedeutung OH-Gruppen aus der Glasstruktur zu entfernen, da diese eine große Auswirkung auf die Quanteneffizienz haben.

4.3.4 Verunreinigungen und deren Auswirkungen auf das Quenchverhalten

Neben OH-Gruppen spielen natürlich auch andere Verunreinigungen in Gläsern eine wichtige Rolle. Vor allem Fe²⁺ ist hier für den Wellenlängenbereich von 1 μm zu nennen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass selbst relativ geringe OH-Konzentrationen von z.B. $6,2 \cdot 10^{18}$ OH cm^{-3} (ca. 76 wtppm, LiAS1822 #5) einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer ausüben ($\tau_{exp} = 0,8$ ms vgl. mit $\tau_R \approx 1$ ms). Nach Hehlen et al. [186] besitzt Fe²⁺ in deutlich geringeren Konzentrationen einen ähnlich starken Einfluss auf die Fluoreszenz bzw. die Quanteneffizienz. Befinden sich Eisenverunreinigungen in der Glasschmelze, so liegt bei hohen Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen den Spezies Fe³⁺ und Fe²⁺ vor [192], welches sich mit steigender Temperatur in Richtung Fe²⁺ verschiebt [193]. Wird der Schmelzvorgang zudem unter inerten Bedingungen durchgeführt, so sollte es zu einer verstärkten Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ kommen und das Gleichgewicht sollte sich weiter in Richtung Fe²⁺ verschieben. Letzteres besitzt, wie bereits erwähnt, im Bereich von $\lambda \approx 1$ μm eine breite Absorptionsbande [192], was wiederum dazu führen kann, dass die Anregungsenergie von einem Yb³⁺-Ion auf ein Fe²⁺-Ion übertragen werden kann. Letzteres relaxiert dann strahlungslos in seinen Grundzustand, wodurch Wärme frei wird. Fe²⁺ und Fe³⁺ besitzen im Wellenlängenbereich von $\lambda < 300$ nm, nahe der UV-Absorptionskante der hergestellten Gläser, weitere, intensitätsreiche Übergänge mit deren Hilfe selbst geringe Fe-Verunreinigungen nachweisbar sind.

Der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die UV-Absorptionskante der Gläser wurde bereits in den Abschnitten 4.2.5 und 4.2.8 betrachtet. Der Einfluss der Herstellungsrouten auf die UV-Kante in

LiAS1822 wurde noch einmal anhand von Dünnschliffen ($d = 0,5 \text{ mm}$) detaillierter untersucht und ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Sowohl ein undotiertes Glas (Herstellungsrouten #2) als auch zwei dotierte Gläser ($1 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, Herstellungsrouten #2 und #6) sind dort abgebildet.

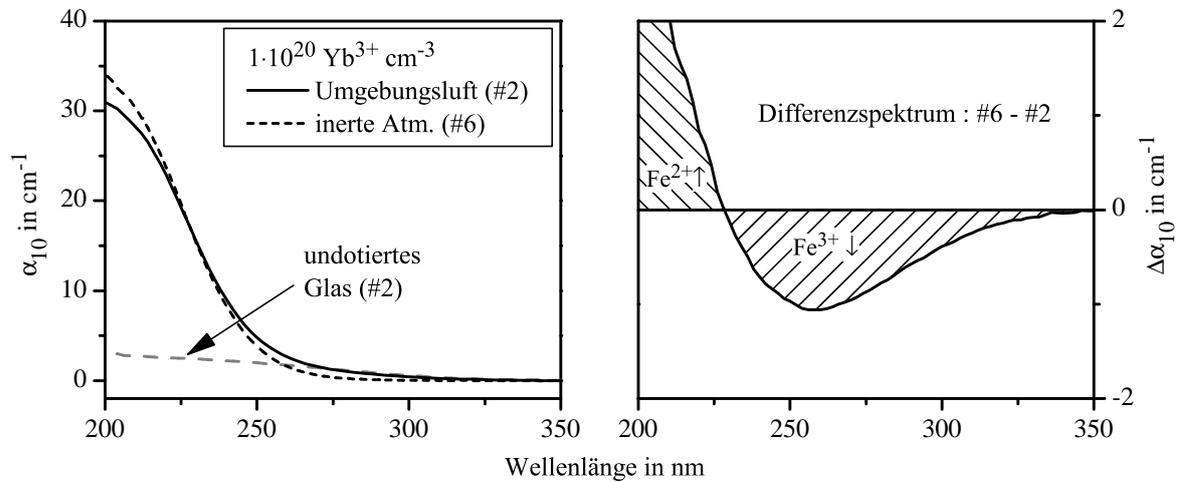


Abbildung 4.25: (links) Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die UV-Kante im dotierten und undotierten Glas LiAS1822; (rechts) Differenzspektrum zwischen den Herstellungsbedingungen #6 und #2; nach [188], verändert

Es ist deutlich zu erkennen, dass zwischen dem undotierten und dem dotierten Glas, hergestellt nach #2, ein Absorptionsunterschied zwischen 200 und 275 nm durch den Yb³⁺-Charge-Transfer-Übergang auftritt. Die Yb-dotierten Gläser nach #2 und #6 zeigen ein ähnliches Absorptionsspektrum, unterscheiden sich aber zwischen 200 und 225 nm bzw. 225 und 350 nm voneinander. Um die Unterschiede der Herstellungsrouten #2 und #6 deutlicher hervorzuheben, ist auf der rechten Seite der Abbildung 4.25 ein Differenzspektrum von #6 und #2 gezeigt. Unter inerten Bedingungen (#6) tritt eine geringere Absorption um 250 nm und höhere Absorption um 200 nm auf. Nach Ehrhart und Seeber [176] ist im Bereich von 250 nm ein Charge-Transfer-Übergang von Fe³⁺ und bei 200 nm ein Charge-Transfer-Übergang von Fe²⁺ zu beobachten. Ähnliches finden auch Cook und Mader [194]. Die Form der UV-Kante liefert also möglicherweise Hinweise darauf, dass unter inerten Bedingungen ein großer Teil der vorhandenen Fe³⁺-Ionen zu Fe²⁺ reduziert wird. Letzteres kann, wie bereits beschrieben, zu einem zusätzlichen Quenching der Yb³⁺-Fluoreszenz führen. Die beobachteten Veränderungen der UV-Kante können jedoch nur als Indiz für die Umwandlung von Fe³⁺ in Fe²⁺ angesehen werden, denn im Bereich zwischen 200 und 300 nm zeigen viele Ionen (z.B. andere polyvalente 3d-Ionen [194, 195] oder Seltenerd-Ionen [194]) ebenso Charge-Transfer-Übergänge, die hier überlagert sein können. Aber auch im Glas gelöstes Platin (Pt²⁺, Pt⁴⁺) zeigt in diesem Bereich Übergänge [194]. Aufgrund dieser Tatsachen wird auch keine Abschätzung über die Verunreinigungskonzentration vorgenommen. Hierzu sollten weitere Untersuchungen mittels beispielsweise ICP-OES bzw. ICP-MS folgen, welche Spurenverunreinigung bis in den ppm-Bereich nachweisen können [196].

Yang et al. [197] haben einen ähnlichen Effekt inerten Herstellungsbedingungen auf die Fluoreszenzlebensdauer in Yb:YAG gefunden. Wird der Yb:YAG-Kristall unter inerten Bedingungen gezüchtet, so findet man Konzentrationsquenching der Yb-Fluoreszenz. Eine Nachbehandlung unter oxidierender Atmosphäre führte zu einer starken Verminderung dieses Quenchings. Die Autoren führen das auf den

Einfluss von Yb²⁺ zurück. Der Einfluss von Fe-Verunreinigungen wird jedoch nicht ausgeschlossen. Unabhängig vom genauen Mechanismus ist eine negative Beeinflussung der Yb³⁺-Fluoreszenz durch einen inerten Schmelzvorgang beobachtet worden. Diese Beobachtungen werden ebenso für Yb:YAG-Kristalle gemacht. Somit sollte bei der Herstellung der Gläser künftig auf eine möglichst oxidierende Atmosphäre bzw. möglichst oxidierende Bedingungen geachtet werden. Jedoch kann zu diesem Zeitpunkt nicht gesagt werden, welcher Anteil bzw. ob überhaupt vorhandene Fe²⁺-Ionen durch oxidierende Bedingungen in diesen Gläser tatsächlich in Fe³⁺ umgewandelt werden. Hierzu sollten weitere Untersuchungen z.B. mittels ESR-Spektroskopie folgen. Campbell et al. [180] konnten ferner zeigen, dass sich im Glas (Phosphatglas) befindliche, metallische Platineinschlüsse unter oxidierenden Schmelzbedingungen wieder auflösen lassen, was sich ebenso positiv auf den Einsatz in Hochleistungslasern auswirken sollte (vgl. Abschnitt 2.4).

4.3.5 Stokes-Shift und Verstärkungsspektren

4.3.5.1 Stokes-Shift

Wie bereits beschrieben, erfolgt die Erwärmung eines Verstärkermaterials durch einerseits eine von 100 % abweichende Quanteneffizienz und andererseits durch den *Stokes-Shift*. Die Quanteneffizienz wird in Yb³⁺-dotierten Materialien hauptsächlich durch die Konzentration von Verunreinigungen (z.B. OH-Gruppen) bestimmt.

Eine Wärmequelle, welche man nicht im Laserprozess umgehen kann, ist der *Stokes-Shift* (Energiedifferenz zwischen Anregungs- und Emissionsenergie). Wie bereits beschrieben, liegt die Anregungswellenlänge im hier betrachteten Fall (POLARIS) bei 940 nm. Der zu verstärkende Laserpuls besitzt eine Wellenlänge von 1030 nm, jedoch geht der Hauptanteil der radiativen Übergänge nach Körner et al. [168] in Form von spontaner Emission vonstatten, wodurch letztere den Haupteinfluss auf die Erwärmung durch den *Stokes-Shift* ausüben sollte.

Zur Charakterisierung der mittleren Emissionswellenlänge bei spontaner Emission wird der Kurvenschwerpunkt der Emissionsintensität, auch effektive Emissionswellenlänge λ_{eff} genannt, verwendet.

$$\lambda_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda} \quad (4.9)$$

Hierbei bezeichnet $I(\lambda)$ die Emissionsintensität bei Wellenlänge λ . Bei den in den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.6.2 gezeigten Kurven handelt es sich jedoch um berechnete Emissionswirkungsquerschnitte $\sigma_{em}(\lambda)$, welche unter anderem aus der Emissionsintensität (Füchtbauer-Ladenburg-Gleichung - Gleichung 4.2) berechnet wurden. Die Berechnung von $I(\lambda)$ aus $\sigma_{em}(\lambda)$ kann mittels folgender Gleichung erfolgen [168]:

$$I(\lambda) = const. \cdot \frac{\sigma_{em}(\lambda)}{\lambda^5}$$

Hieraus folgt die Gleichung zur Ermittlung der effektiven Emissionswellenlänge [165]:

$$\lambda_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{em}(\lambda)}{\lambda^4} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{em}(\lambda)}{\lambda^5} d\lambda} \quad (4.10)$$

Aus der effektiven Emissionswellenlänge kann der *Stokes-Shift*, bezogen auf die Anregungswellenlänge von 940 nm, mit Hilfe folgender Beziehung berechnet werden.

$$Stokes - Shift = \left(1 - \frac{940 \text{ nm}}{\lambda_{eff}}\right) \cdot 100 \%$$

Für die untersuchten Gläser und für Vergleichsmaterialien sind die ermittelten Werte für λ_{eff} und den *Stokes-Shift* in Tabelle 4.15 aufgelistet.

Tabelle 4.15: Einfluss des Wirtsmaterials (Herstellungsrouten) auf effektive Emissionswellenlänge und *Stokes-Shift* bezogen auf die Anregungswellenlänge 940 nm, Fehlerabschätzung: $\Delta\lambda_{eff} = \pm 2$ nm, $\Delta(Stokes - Shift) = \pm 0,2$ %

Material (Route)	λ_{eff} in nm	<i>Stokes - Shift</i> in %
LiAS1822 (#2)	1005	6,5
LiAS1822 (#3)	1005	6,5
LiAS1822 (#4)	1003	6,3
LiAS1822 (#7.1)	1003	6,3
LiAS2020 (#2)	1006	6,6
LiAS2020 (#7.2)	1003	6,3
LiZnAS101020 (#2)	1004	6,4
LiZnAS101020 (#7.3)	1004	6,3
ZnAS2020 (#2)	1003	6,3
ZnAS2020 (#7.3)	1003	6,3
FP-Glas	996	5,6
CaF ₂	1000	6,0

Im Rahmen des geschätzten Fehlers von ± 2 nm sind alle λ_{eff} -Werte für die Alumosilicatgläser sehr ähnlich. Tendenziell steigen sie aber in der Reihe ZnAS2020, LiZnAS101020, LiAS1822, LiAS2020 (nach Herstellungsrouten #2). Für andere Herstellungsrouten ändern sich die Werte geringfügig. Unterschiede können aber im Vergleich mit FP-Glas und CaF₂ festgestellt werden. FP-Glas zeigt den geringsten Wert für λ_{eff} und damit auch den geringsten *Stokes-Shift* von nur 5,6% (bezogen auf die Anregungswellenlänge 940 nm). CaF₂ liegt zwischen den Alumosilicaten und FP-Glas.

Für den Einsatz im POLARIS bedeutet das, dass die Alumosilicatgläser eine höhere Wärmerwicklung als FP-Glas und CaF₂ zeigen würden. Die geringere thermische Ausdehnung dieser Gläser, verglichen mit FP-Glas und CaF₂, steht somit einer höheren Wärmerwicklung durch den *Stokes-Shift* gegenüber. Dies gilt auch im Falle einer anderen Anregungswellenlänge wie z.B. 976 nm (Null-Phononen-Linie). Hierfür ist allerdings dann der Absolutbetrag des *Stokes-Shifts*

geringer. Den größeren Einfluss auf die Erwärmung des Verstärkermaterials besitzt allerdings die Quanteneffizienz, die einen Wert von nahezu 100 % besitzen sollte. Das heißt, wenn eine von 100 % verschiedene Quanteneffizienz vorliegt, ist die Erwärmung des Materials viel höher und der Einfluss des *Stokes-Shifts* kann vernachlässigt werden (vgl. Gleichung 2.11).

4.3.5.2 Verstärkungsspektren (*gain*)

Für die Verstärkung eines Laserpulses spielt sowohl die spektrale Form von Emissions- und Absorptionswirkungsquerschnitt als auch der Anteil angeregter Ionen (Inversion β) eine entscheidende Rolle. Aus diesen Größen kann das sogenannte Verstärkungsspektrum (engl. *gain spectrum*) nach Gleichung 2.4 berechnet werden. Diese ist nachfolgend noch einmal gezeigt:

$$G(\lambda, d) = \frac{I(\lambda, d)}{I_0(\lambda)} = \exp[\{\beta \cdot \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \cdot \sigma_{abs}(\lambda)\} \cdot N_{ges} \cdot d] = \exp[g(\lambda) \cdot N_{ges} \cdot d]$$

Für die Gläser LiAS1822, LiAS2020, LiZnAS101020 und ZnAS2020, hergestellt nach #7.*, sind die nach Gleichung 2.4 berechneten Verstärkungsspektren $g(\lambda)$ für Inversionen von 0 (kein Yb³⁺-Ion angeregt) bis 1 (alle Yb³⁺-Ionen angeregt) in Abbildung 4.26 dargestellt. Zum Vergleich werden die Spektren von FP-Glas und CaF₂ ebenfalls gezeigt. Im Hintergrund (graue Fläche) ist der zu verstärkende Ti:Sa *seed pulse* des POLARIS abgebildet.

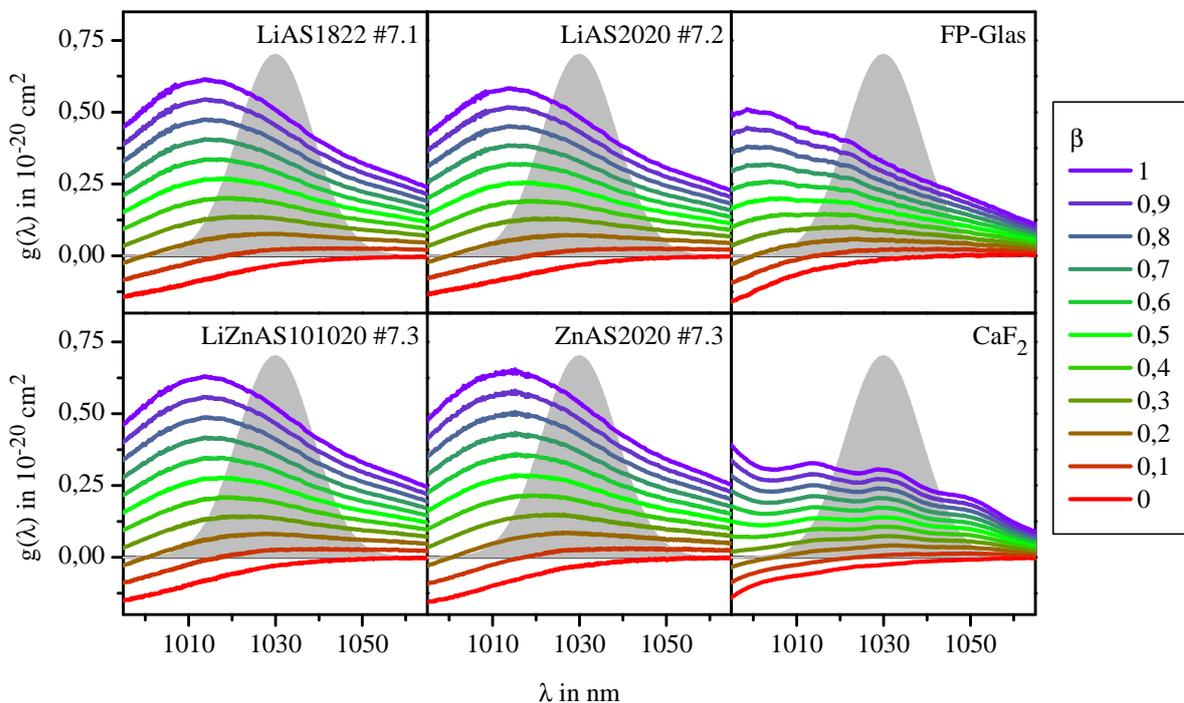


Abbildung 4.26: Berechnete Verstärkungsspektren $g(\lambda)$ für die Gläser LiAS1822, LiAS2020, LiZnAS101020, ZnAS2020 nach Herstellungsrute #7.* im Vergleich mit FP-Glas und CaF₂; Inversion β von 0 bis 1; zu verstärkender *seed pulse* im Hintergrund grau hinterlegt (willkürliche Skalierung)

Alle gezeigten Materialien weisen ein breites Verstärkungsprofil im Bereich des *seed pulse* auf. Die Alumosilicate zeigen tendenziell höhere Werte für $g(\lambda)$ verglichen mit FP-Glas und CaF₂, sind

aber spektral vergleichbar mit FP-Glas. Um die einzelnen Gläser direkt miteinander vergleichen zu können, sind in Abbildung 4.27 die Verstärkungsspektren für eine Inversion von $\beta = 0,3$ dargestellt. Dies ist nach [165] ein realistischer Wert für den hier behandelten Anwendungsfall.

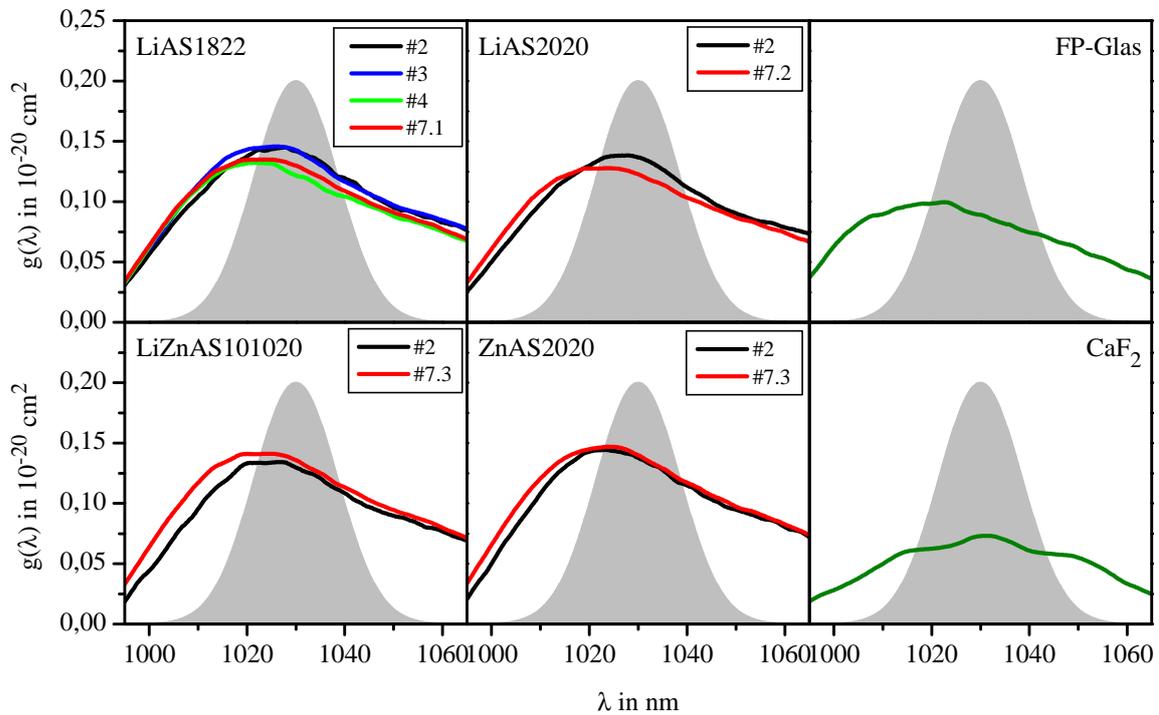


Abbildung 4.27: Verstärkungsspektren verschiedener Gläser nach unterschiedlichen Herstellungsrouten hergestellt; (rechts) Verstärkungsspektren von FP-Glas und CaF_2 ; jeweils für eine Inversion von $\beta=0,3$; zu verstärkender *seed pulse* im Hintergrund grau hinterlegt (willkürliche Skalierung)

Diese Kurven sollen hierbei lediglich Tendenzen aufzeigen. Im tatsächlichen Verstärker ist die Situation aufgrund der Dynamik des Verstärkungsprozesses sehr viel komplexer. Das statische Verstärkungsprofil kann somit nur als Anhaltspunkt für weitere Berechnungen und Simulationen dienen.

Die Gläser sind, wie bereits bemerkt, untereinander sehr ähnlich. Was jedoch tendenziell auffällt, ist eine leichte Verschiebung des Verstärkungsspektrums bzw. des Maximums zu kleineren Wellenlängen durch den Zusatz von Fluorid (LiAS1822; Herstellungsrouten #3, #4 und #7.x). In Silicatgläsern (darunter auch Alumosilicatgläser, jeweils dotiert mit Er^{3+}) führt nach Peters und Houde-Walter [198, 199] ein Fluoridzusatz zu einer höheren Koordinationszahl der Seltenerd-Ionen mit O^{2-} und F^- -Ionen, was zu einer geringfügigen, kurzwelligen Verschiebung und einer leichten Verbreiterung der Emission mit steigendem Fluoridgehalt führt. In den hier untersuchten Yb^{3+} -dotierten Alumosilicatgläsern sind beide Effekte eher schwach ausgeprägt. Die kurzwellige Verschiebung mit steigendem Fluoridgehalt ist jedoch in Ansätzen anhand der in Tabelle 4.15 aufgelisteten effektiven Emissionswellenlängen zu beobachten. Für unterschiedliche Grundglaszusammensetzungen kann ein analoges Verhalten festgestellt werden. So sinkt die effektive Emissionswellenlänge in der Reihe $\text{LiAS2020} > \text{LiAS1822} > \text{LiZnAS101020} > \text{ZnAS2020}$.

Prinzipiell unterscheiden sich aber die für den Verstärkungsprozess entscheidenden Verstärkungsspektren der Alumosilicatgläser kaum voneinander und bezogen auf den abgeschätzten Fehler verhalten

sich die Gläser sehr ähnlich. Durch die leicht höheren Verstärkungskoeffizienten der Alumosilicate verglichen mit FP-Glas ist potenziell eine höhere Verstärkung pro Verstärkungsdurchlauf und Materialdicke möglich. Bezogen auf CaF₂ ergibt sich fast die doppelte Verstärkung, wodurch der Puls in einer geringeren Anzahl an Verstärkerdurchläufen in einer ähnlichen Höhe verstärkt werden kann.

4.3.6 Photoakustische Spektroskopie und Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz kann mit Hilfe der Fluoreszenzlebensdauer bzw. der spontanen Emissionsrate abgeschätzt werden, indem man das Verhältnis aus dem experimentell ermittelten Wert und dem radiativen (ungestörten) Wert berechnet. In Formeln ausgedrückt (Gleichung 2.14):

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} = \frac{k_R}{k_{exp}}$$

Mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie ist es jedoch möglich (nach vorheriger Kalibration) die Quanteneffizienz aus der Wärmeentwicklung nach Anregung der Probe direkt zu ermitteln. Die gemessene Signalamplitude SA ist für den hier betrachteten Fall jeweils proportional zum (natürlichen) Absorptionskoeffizienten α_e und der thermischen Diffusionslänge μ_P (vgl. Abschnitt 2.7). Des Weiteren besteht eine Abhängigkeit von *Stokes-Shift* und der Quanteneffizienz. Die sich ergebende Gleichung ist Gleichung 4.11, die eine leichte Abwandlung der bereits eingeführten Gleichung 2.37 darstellt.

$$SA = C \cdot \underbrace{\left[\alpha_e \cdot \mu_P \cdot \left(1 - \eta \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}} \right) \right]}_X \quad (4.11)$$

mit $\alpha_e = \sigma_{abs} \cdot N_{Yb}$

C ist hierbei eine zu bestimmende Systemkonstante. Zur Messung einer Wärmeentwicklung muss die Probe angeregt werden. Dies erfolgte wie bereits beschrieben mit einem Diodenlaser bei der Wellenlänge $\lambda_0 = 980$ nm (FWHM = 5,5 nm), welche sich allerdings genau auf der Flanke der Null-Phononen-Linie um 976 nm befindet. Somit musste ein Schätzwert für den wirksamen Absorptionskoeffizienten α_e bzw. den wirksamen Absorptionsquerschnitt σ_{abs} verwendet werden. Hierzu wurde das auf 1 normierte Diodenlaserspektrum mit $\sigma_{abs}(\lambda)$ des jeweiligen Glases multipliziert und der effektive Absorptionskoeffizient α_e über die jeweilige Yb-Konzentration N_{Yb} gemäß $\alpha_e = \sigma_{abs}^{max} \cdot N_{Yb}$ bestimmt. σ_{abs}^{max} ist hierbei das Maximum des so gewichteten Absorptionswirkungsquerschnittspektrums. Die Vorgehensweise ist am Beispiel des Glases LiAS1822 (Herstellungsrouten #2) in Abbildung 4.28 gezeigt.

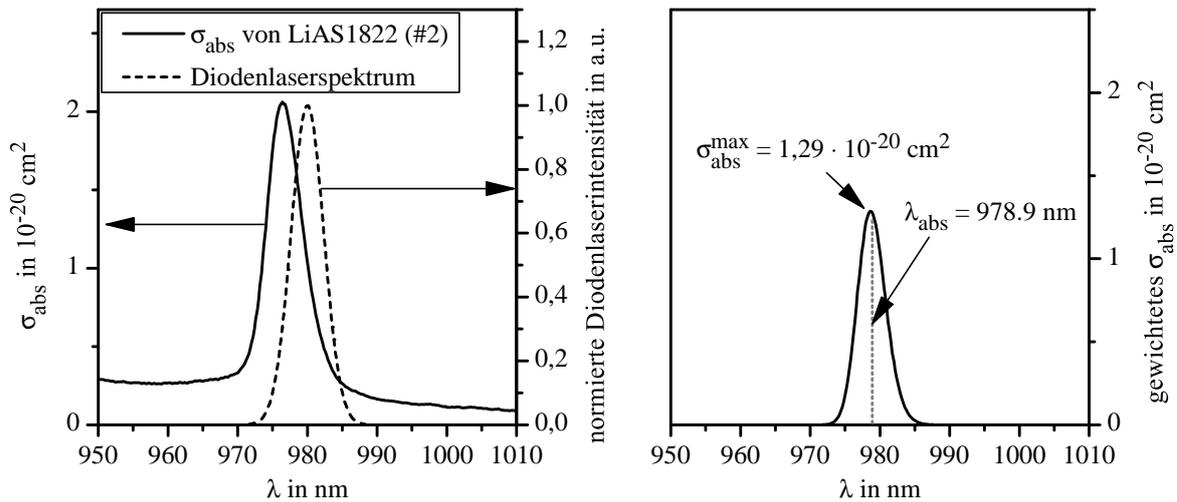


Abbildung 4.28: Ermittlung des effektiven Absorptionswirkungsquerschnitts bei der Anregung durch den verwendeten Diodenlaser am Beispiel des Glases LiAS1822 (#2); (links) Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum des Glases LiAS1822 (#2) und Emissionsspektrum des Diodenlasers; (rechts) berechnetes effektives Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum

Als effektive Absorptionswellenlänge λ_{abs} diene der Schwerpunkt des gewichteten $\sigma_{abs}(\lambda)$ -Spektrums (Abbildung 4.28 rechts). Der Fehler für σ_{abs}^{max} wurde über einen geschätzten Fehler des Absorptionsquerschnitts mit $\Delta\sigma_{abs}^{max} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ verwendet.

Die thermische Diffusionslänge μ_P wurde für die hier untersuchten Gläser nach Gleichung 2.36 (Seite 29):

$$\mu_P = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\omega \cdot \rho \cdot c_P}}$$

unter Verwendung der Wärmeleitfähigkeit $\kappa = 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ berechnet. Nach Weber [103] ist dieser Wert zwar ein guter Schätzwert, allerdings wird ein Fehler von $\Delta\kappa = \pm 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen, da für verschiedene Gläser in dieser Quelle die Werte in diesem Bereich streuen. Als c_P wurde für die Alumosilicatgläser ein Wert von $0,7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ verwendet, welcher als guter Näherungswert, verglichen mit anderen optischen Gläsern aus [103], festgelegt wurde. Der Fehler hierbei wird mit $\pm 0,1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Da es sich bei den Werten für κ und c_P lediglich um Schätzungen handelt, muss ein relativ großer Fehler angenommen werden. Der Fehler der Dichte wird mit $\Delta\rho = \pm 0,005 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen. Die für die Berechnung nach Gleichung 4.11 verwendeten Werte sind in Tabelle 4.16 aufgelistet:

Tabelle 4.16: Ausgangsdaten für die Auswertung der PAS-Ergebnisse

Material (Route)	σ_{abs}^{max} in 10^{-20} cm ²	μ_P in cm	λ_{abs} in nm
LiAS1822 (#1, #2, #5, #6)	1,29	0,0114	978,9
LiAS1822 (#3)	1,19	0,0114	978,9
LiAS1822 (#4)	1,05	0,0114	978,9
LiAS1822 (#7.1)	1,24	0,0114	978,9
LiAS2020 (#2)	1,15	0,0114	978,9
LiAS2020 (#7.2)	1,18	0,0114	978,9
LiZnAS101020 (#2)	1,32	0,0109	978,9
LiZnAS101020 (#7.3)	1,19	0,0109	978,9
ZnAS2020 (#2)	1,40	0,0105	978,8
ZnAS2020 (#7.3)	1,25	0,0105	978,9
CaF ₂	0,51	0,0271*	979,8

*berechnet nach Werten aus [103]

Zur Bestimmung der Systemkonstante sind die in Abschnitt 4.2.4 und 4.2.6.3 ermittelten PAS-Signalamplituden SA über dem dimensionslosen Parameter X aus Gleichung 4.11 in Abbildung 4.29 aufgetragen. Der Wert für SA wurde jeweils um 0,024 mV verringert, da bereits ein undotiertes LiAS1822-Glas dieses Null-Signal liefert (vergleiche Tabelle 4.4). Die gezeigten Fehlerbalken entstammen der Fehlerfortpflanzung des Parameters X bezüglich α_e , μ_P , τ_{exp} , τ_R und λ_{em} . Die Fehlerbalken für SA (y-Fehler) sind in etwa so groß wie die gezeigten Messpunkte und wurden deshalb weggelassen.

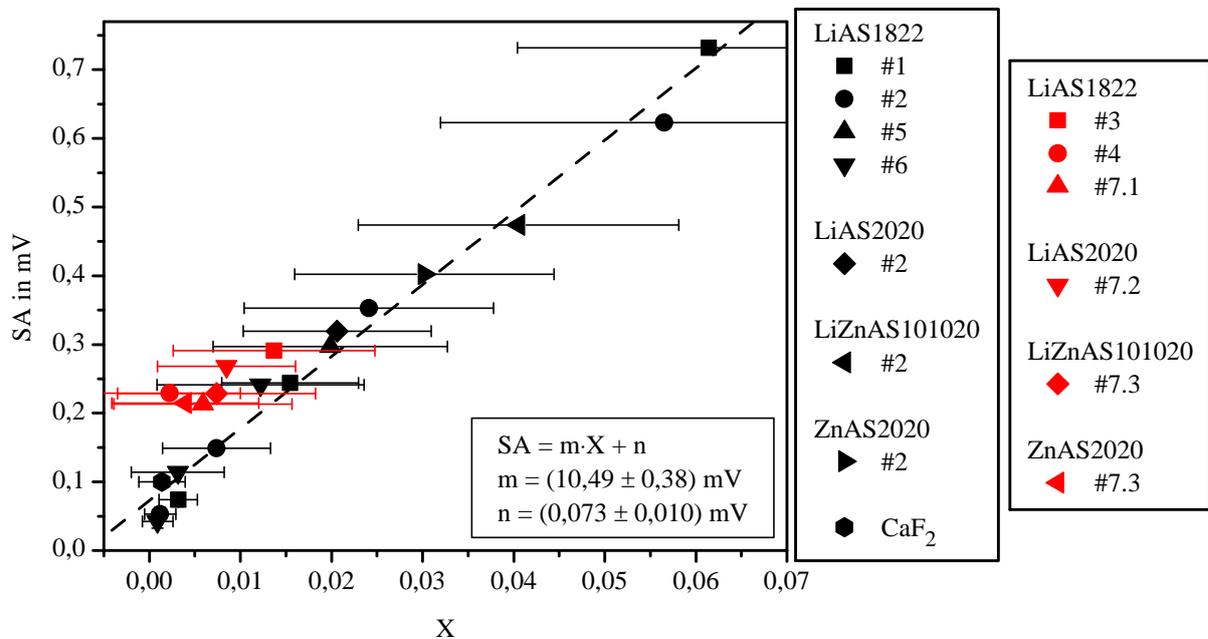


Abbildung 4.29: Abhängigkeit der PAS-Signalamplitude SA vom Parameter X ; jeweilige Herstellungsrouten mit # angegeben; schwarze Symbole – Gläser ohne Fluoridzusatz bzw. CaF₂; rote Symbole – Gläser mit Fluoridzusatz; linearer Fit bezieht sich nur auf schwarze Symbole

Die in Abbildung 4.29 schwarz dargestellten Gläser wurden ohne Zusatz von Fluorid hergestellt und es ergibt sich ein eindeutig linearer Zusammenhang von Parameter X und SA . Für diese Gläser erfolgte ein linearer Fit (angepasstes $R^2 = 0,98$) und der Zusammenhang genügt folgender Gleichung:

$$SA = m \cdot \underbrace{\left[\alpha_e \cdot \mu_P \cdot \left(1 - \eta \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}} \right) \right]}_X + n \quad (4.12)$$

mit den Fit-Parametern $m = (10,49 \pm 0,38)$ mV und $n = (0,073 \pm 0,010)$ mV.

Die Abweichung von der Proportionalität aus Gleichung 4.11 durch den offset n resultiert hierbei wahrscheinlich aus parasitären Effekten während der Messung.

Selbst das CaF₂, welches als Kristall eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Gläser und damit ein höheres μ_P aufweist, fügt sich sehr gut in den Graph ein. Für Gläser, welchen Fluorid zugesetzt wurde (rote Symbole), zeigt sich eine systematische Abweichung von der Linearität. Deshalb wurden diese nicht für den linearen Fit berücksichtigt. Die Gläser zeigen also für die angenommenen Werte von α_e , μ_P und η bzw. τ_R eine zu hohe Wärmeentwicklung (zu hohe SA). Die angenommenen radiativen Fluoreszenzlebensdauern der Grundgläser (vgl. Tabelle 4.14), aus der η in Gleichung 4.12 jeweils bestimmt wurde, ist möglicherweise für die fluoridhaltigen Gläser als zu gering angenommen. Durch Fluorid wird im Allgemeinen eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer (z.B. durch die Verringerung der Brechzahl des Glases) beobachtet. Wie jedoch anhand der gezeigten Fehlerbalken ersichtlich ist, muss dieses Ergebnis mit der nötigen Vorsicht betrachtet werden, jedoch ist diese teils deutliche Abweichung von der Geraden für jedes fluoridhaltige Glas beobachtet worden. Nun verknüpfen die in Abbildung 4.28 bzw. Gleichung 4.12 bestimmten Systemparameter (m und n) ein gemessenes PAS-Signal mit der Quanteneffizienz über den Parameter X . Für die von der Geraden abweichenden fluoridhaltigen Gläser kann nun umgekehrt eine Quanteneffizienz aus den Systemparametern ermittelt werden. Wichtig hierbei ist die Abschätzung der jeweiligen Parameterfehler.

Gleichung 4.12, umgestellt nach η erhält folgende Form:

$$\eta = \frac{\lambda_{em}}{\lambda_{abs}} \cdot \left(1 - \frac{SA - n}{m \cdot \alpha_e \cdot \mu_P} \right) \rightarrow \tau_R = \frac{\tau_{exp}}{\eta} \quad (4.13)$$

Die hierüber ermittelten Quanteneffizienzen bzw. radiativen Fluoreszenzlebensdauern τ_R sind zusammen mit den über die Fehlerfortpflanzung ($\Delta\tau_{exp}$, Δn , Δm , $\Delta\alpha_e$, $\Delta\mu_P$, $\Delta\lambda_{em}$) bestimmten Fehlern für fluoridhaltige Gläser, dotiert mit $6 \cdot 10^{20}$ Yb³⁺ cm⁻³, in Tabelle 4.17 aufgelistet. Zum Vergleich sind ebenso die hierüber ermittelten Werte für nicht-fluoridhaltige LiAS1822-Gläser und CaF₂ gezeigt.

Tabelle 4.17: mittels PAS bestimmte Quanteneffizienzen und radiative Fluoreszenzlebensdauern fluoridhaltiger (links) und nicht-fluoridhaltiger Gläser (rechts) jeweils dotiert mit $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, sowie Referenzmaterial CaF₂ dotiert mit $4,9 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; Herstellungsrouten in Klammern

Fluoridhaltige Gläser			Nicht-fluoridhaltige Gläser		
Material (Route)	η	τ_R in ms	Material (Route)	η	τ_R in ms
LiAS1822 (#3)	$0,76 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,20$	LiAS1822 (#2)	$0,71 \pm 0,10$	$1,05 \pm 0,22$
LiAS1822 (#4)	$0,81 \pm 0,08$	$1,23 \pm 0,18$	LiAS1822 (#5)	$0,78 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,18$
LiAS1822 (#7.1)	$0,86 \pm 0,06$	$1,11 \pm 0,14$	LiAS1822 (#6)	$0,84 \pm 0,07$	$1,06 \pm 0,14$
LiAS2020 (#7.2)	$0,79 \pm 0,08$	$1,24 \pm 0,19$	Referenzmaterial CaF ₂		
LiZnAS101020 (#7.3)	$0,83 \pm 0,07$	$1,17 \pm 0,16$			
ZnAS2020 (#7.3)	$0,85 \pm 0,07$	$1,07 \pm 0,14$	CaF ₂	$0,98 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,11$

Die Fluorid-haltigen LiAS1822-Gläser, welche ohne *Bubbling* hergestellt wurden (#3, #4), zeigen Quanteneffizienzen von etwa 80 %, welche mit steigendem Fluoridgehalt (#3 < #4) zunimmt. Der ermittelte Fehler beträgt jeweils etwa 10 %. Für Gläser, welche mittels *Bubbling* hergestellt wurden, ergeben sich leicht höhere Quanteneffizienzen, jedoch liegen diese lediglich bei ca. 85 % und wären damit immer noch einem gewissen Quenching unterworfen. Verglichen damit weist das nicht-fluoridhaltige Glas LiAS1822 (#6) eine ähnliche Quanteneffizienz von ca. 84 % auf. Die OH-Konzentration dieses Glases ist geringfügig höher als die der Gläser, hergestellt nach den Routen #7.x (vgl. Tabelle 4.12). Zum Vergleich liefert der Quotient aus gemessener ($\tau_{exp} = 0,89$ ms, vgl. Tabelle 4.3) und radiativer Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_R = 1,01$ ms, vgl. Tabelle 4.14) für das Glas LiAS1822 (#6) eine Quanteneffizienz von 88 % (vgl. Gleichung 2.14). Dieser Wert ist also geringfügig höher als der mittels PAS bestimmte Wert, liegt aber im Bereich des in Tabelle 4.17 angegebenen Fehlers.

Möglicherweise ist das in den Gläsern vermutete Eisen (Fe²⁺) ausschlaggebend für diese zusätzlichen Quencheffekte. Es kann jedoch nur vermutet werden, was hierfür der Grund ist. Nach Hehlen et al. [186] führen bereits 10 ppm Fe²⁺ zu einer ähnlichen Verminderung der Quanteneffizienz wie 100 ppm OH. Indizien auf leichte Eisenverunreinigungen wurden anhand der UV-Absorptionskante gefunden. Die genaue Verunreinigungskonzentration konnte allerdings nicht bestimmt werden. Inerte Bedingungen am Ende des Schmelzvorganges führen zu einer deutlichen Verminderung an Fe³⁺ und möglicherweise zur Bildung von Fe²⁺. Jedoch kann im Umkehrschluss nicht gesagt werden, dass sich unter oxidierenden Bedingungen auch ein Großteil der Fe²⁺-Ionen in Fe³⁺ umwandelt, zumal bei relativ hohen, Fe²⁺ begünstigenden Temperaturen [193] geschmolzen wurde. Anscheinend muss zur Realisierung einer Quanteneffizienz von 100 % bei relativ hohen Dotierungskonzentrationen ($6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$), die Reinheit der Rohstoffe noch weiter erhöht werden, denn im Bereich hoher Quanteneffizienzen und Dotierungskonzentrationen spielen selbst kleinste Verunreinigungen der Rohstoffe eine große Rolle. Grund hierfür ist die mit steigender Konzentration zunehmende Energiemigration bzw. -transport.

Die in Abschnitt 4.2.8 gefundene Braunfärbung des Glases LiAS2020 bzw. das dort vermutete Platin ist möglicherweise der Grund für dessen vergleichsweise geringe Quanteneffizienz von nur 79 ± 8 %. Das hier untersuchte CaF₂ besitzt, anhand von Tabelle 4.17, eine Quanteneffizienz von nahezu 100 %,

wie auch vermutet wurde.

Bezüglich der radiativen Fluoreszenzlebensdauern der Fluorid-haltigen Gläser, welche auf Grundlage von η und der für das jeweilige Glas gemessenen Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} ermittelt wurden, zeigt sich (im Rahmen des Fehlers) eine Abweichung von den Werten der Grundgläser aus Tabelle 4.14. Die über die Photoakustische Spektroskopie ermittelten Werte liegen höher als die Werte des Grundglases, was möglicherweise auch auf den Einfluss des eingebauten Fluorids zurückgeführt werden kann. Die in Tabelle 4.14 gefundene Abfolge der Fluoreszenzlebensdauer von der Grundglaszusammensetzung bleibt jedoch erhalten. Für das Glas LiAS1822 kann sogar eine Abschätzung des Fluorideinflusses erfolgen. Dem Glas LiAS1822 (#4) wurde der höchste Anteil an Fluorid zugesetzt und der im Glas verbliebene Anteil ist anhand der Brechzahlabschätzung nach Tabelle 4.6 ebenso der höchste (ca. 3 at%). Dieses Glas besitzt anhand von Tabelle 4.17 auch die höchste radiative Fluoreszenzlebensdauer der LiAS1822-Gläser. Verglichen damit ergaben sich anhand der Brechzahlen ähnliche, im Glas verbliebene Fluoridanteile für LiAS1822 (#3) und LiAS1822 (#7.1), welche im Bereich von ca. 1 at% lagen (vgl. Tabellen 4.6 und 4.10). Für beide Gläser kann mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie eine fast identische radiative Fluoreszenzlebensdauer ermittelt werden. Jedoch muss hierbei auch der relativ große Fehler berücksichtigt werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass sich die Photoakustische Spektroskopie, nach vorangegangener Kalibration (Bestimmung der Abhängigkeit von PAS-Signalamplitude SA und Parameter X) sehr gut eignet, um die Quanteneffizienz zu charakterisieren. Fluoreszenzlebensdauererlängernde Effekte durch z.B. Fluorid-Zusatz können einen Quenchingeffekt maskieren. Bei der Photoakustischen Spektroskopie wird jedoch direkt die Wärmeentwicklung gemessen und kann bei Kenntnis der stoffspezifischen Absorptions- und Emissionsspektren, sowie anderer Materialkenngrößen (z.B. κ , c_P , etc.) einen Hinweis auf weitere Quencheffekte liefern. Hierzu muss jedoch gesagt werden, dass diese Parameter ebenso gemessen werden müssen. Sind sie bekannt, kann die Quanteneffizienz sehr leicht abgeschätzt werden. Da in der obigen Betrachtung allerdings auf Literaturwerte zurückgegriffen werden musste, sind die berechneten Größen zusätzlich mit einem Fehler behaftet. Zur genaueren Bestimmung der Quanteneffizienz sollte also zum einen die Kalibration mit Materialien durchgeführt werden, deren Materialkenngrößen relativ genau bekannt sind und zum anderen sollten diese Daten für gemessene Proben ebenso vorliegen. Nichtsdestotrotz zeichnen die ermittelten Werte unter Berücksichtigung der gemachten Annahmen und im Bereich des Fehlers ein relativ eindeutiges Bild. Der für die Messung der Fluoreszenzlebensdauer problematische Effekt der Reabsorption scheint im Falle der Photoakustischen Spektroskopie nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, denn für Gläser mit steigender Yb-Konzentration konnte im Rahmen des Fehlers keine Abweichung vom linearen Zusammenhang in Abbildung 4.29 gefunden werden.

5 Abschließender Vergleich, Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, Gläser auf Alumosilicatbasis auf ihre Eignung für den Einsatz als Hochleistungslasermaterial zur Verstärkung von kurzen Pulsen (ns-Bereich) zu untersuchen. Der spezielle Anwendungsfall ist hierbei das POLARIS-System. Die geringe thermische Ausdehnung und die damit verbundene höhere Thermoschockresistenz sind bei den untersuchten Gläsern, verglichen mit den derzeit verwendeten Materialien FP-Glas und CaF_2 -Einkristall, für den Einsatzfall vorteilhafter. Die thermische Ausdehnung wird u.a. durch den Vernetzungsgrad des Glases bestimmt, weshalb die Glaszusammensetzung zumeist so gewählt wurde, dass aus theoretischen Gesichtspunkten eine maximale Verknüpfung vorlag. Das hat natürlich zur Folge, dass ein hoher Anteil an hochenergetischen Si-O-Si-Phononen auftritt und die maximale Phononen-Energie des Glasnetzwerkes relativ hoch ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Phononen-Energie der Si-O-Si-Schwingungen die untersuchten Übergänge im Testion Sm^{3+} und dem im POLARIS verwendeten laseraktiven Ion Yb^{3+} nicht messbar beeinflusst.

Es wurde eine große Bandbreite an Glaszusammensetzungen erschmolzen. Hierunter befanden sich Lithium-, Natrium-, Calcium-, Zink-, Yttrium- und Lanthan-Alumosilicatgläser. Unter den genannten Gläsern wiesen Zink-Alumosilicatgläser die geringsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Lithium-Alumosilicatgläser die höchsten Fluoreszenzlebensdauern auf. Eine teilweise Substitution beider Gläser ist prinzipiell möglich und führt im Prinzip zu einer linearen Anpassung beider Eigenschaften. Die Feldstärke des jeweiligen Metallions in den untersuchten Alumosilicatgläsern beeinflusst nicht nur die Struktur (untersucht mittels FTIR-Reflexionsspektroskopie) sondern auch die thermische Ausdehnung des Glases. Ionen mit hoher Feldstärke führen zu einer geringeren thermischen Ausdehnung, wie die zuvor genannten Zink-Alumosilicatgläser zeigen.

Der Einfluss der Glaszusammensetzung auf die Fluoreszenzlebensdauer wurde umfassend mit Hilfe des Testions Sm^{3+} untersucht. Es konnte der Schluss gezogen werden, dass die Brechzahl des umgebenden Glases einen großen Einfluss auf die radiative Fluoreszenzlebensdauer ausübt. Je höher die Brechzahl in diesem Fall ist, umso geringer ist die Fluoreszenzlebensdauer und umgekehrt, was auch mit Ergebnissen anderer Autoren und theoretischen Überlegungen übereinstimmt. Aufgrund der Tatsache, dass die Brechzahl mit der mittleren Atommasse korreliert, kann ebenso eine Korrelation von mittlerer Atommasse und Fluoreszenzlebensdauer gefunden werden. Erhöht man die Dotierkonzentration in Sm^{3+} -dotierten Gläsern, so findet man eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer aufgrund eines strahlungslosen Relaxationsprozesses, welcher auf einem strahlungslosen Energieaustausch und anschließender Multiphononen-Relaxation beruht (Konzentrationsquenching durch Kreuzrelaxation). Die Rate dieses Prozesses konnte anhand von nicht-linearen Kurvenfits an die Fluor-

reszenzabklingkurven der Sm^{3+} -dotierten Gläser ermittelt werden. Die gefundene Größenordnung ist für die untersuchten Gläser jeweils vergleichbar.

Die mittels Sm^{3+} gefunden Abhängigkeiten wurden anschließend auf Yb^{3+} übertragen, wobei eine ähnliche Abhängigkeit der radiativen Fluoreszenzlebensdauer von der Glaszusammensetzung (Brechzahl) gefunden werden konnte. Anders als in Sm^{3+} findet in Yb^{3+} keine Kreuzrelaxation statt und der Prozess des Konzentrationsquenchings beruht auf der Energieübertragung auf andere Ionen bzw. Verunreinigungen (z.B. OH^- , Fe^{2+}). Der Einfluss von OH auf das Quenching in Yb^{3+} -dotierten Materialien wurde durch die Variation von sowohl der OH- als auch der Yb-Konzentration untersucht und es konnte eine deutliche Verringerung des Quenching durch die Verringerung beider Konzentrationen gefunden werden. Nun ist für den Einsatz als Verstärkermaterial (im POLARIS) eine relativ hohe Yb-Konzentration wünschenswert, also muss die Konzentration an quencheden Ionen so gering wie möglich gehalten werden. Der OH-Gehalt in den Proben konnte durch die Wahl geeigneter Schmelzbedingungen (Zusatz von Fluorid, Argon-Atmosphäre, *Bubbling* mit trockenen Gasen) sehr stark vermindert und das Quenching durch OH-Gruppen (OH-Multiphononen-Relaxation) deutlich reduziert werden. Jedoch konnten anhand der UV-Absorptionskante der jeweiligen Gläser Hinweise auf Eisenverunreinigungen in den Proben gefunden werden. Ferner konnten hierbei Hinweise auf eine teilweise Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} durch inerte Bedingungen am Ende des Schmelzprozesses gewonnen werden. Anhand von Messungen der Fluoreszenzlebensdauer und der Photoakustischen Spektroskopie konnten Rückschlüsse auf die vorliegende Quanteneffizienz gezogen werden. Hierbei konnten, vor allem durch die Kombination beider Methoden, Rückschlüsse auf den Fluoreszenzlebensdauer-erhöhenden Einfluss von Fluorid und einen immer noch vorhandenen, negativen Einfluss auf die Fluoreszenz der Proben, trotz eines sehr geringen OH-Gehalts, gezogen werden. Die höchste Quanteneffizienz η unter den relativ hochdotierten Gläsern ($6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) beträgt 88 % (LiAS1822, Herstellungsrute #6, berechnet nach Gleichung 2.14). Um Klarheit über den zusätzlichen Quenchmechanismus zu erlangen, sollten die hier untersuchten Gläser noch einmal mit Rohstoffen höherer Reinheit reproduziert und sowohl mittels Photoakustischer Spektroskopie als auch mittels Messung der Fluoreszenzlebensdauer untersucht werden. Derzeit kann nur vermutet werden, dass Fe^{2+} Verunreinigungen für das zusätzliche Quenching verantwortlich sind.

Bezüglich der thermischen Ausdehnung und der ermittelten Thermoschockresistenz sind die hier untersuchten Gläser den Referenzmaterialien FP-Glas und CaF_2 überlegen. Gemessene Absorptions- und Emissionsspektren der Alumosilicatgläser weisen außerdem auf eine potenziell höhere Verstärkung der Laserstrahlung (*gain*) pro Materialdicke und Dotierungskonzentration hin, als sie in CaF_2 bzw. FP-Glas vorliegt. Das bedeutet eine möglicherweise geringere Anzahl an benötigten Verstärkerdurchläufen für eine vergleichbare Verstärkung. Das Verstärkungsspektrum der untersuchten Gläser ähnelt dem des FP-Glas, wodurch der resultierende verstärkte Laserpuls eine ähnliche spektrale Form aufweisen sollte. Die Verstärkung pro Durchlauf ist für die Alumosilicatgläser jedoch höher.

Die nicht-lineare Brechzahl n_2 , welche bei hohen Laserintensitäten zur Selbstfokussierung und damit zur Zerstörung des Lasermaterials führen kann, ist über eine Schätzung ermittelt worden. Hier weisen die Alumosilicatgläser etwa den doppelten Wert von FP-Glas bzw. den dreifachen Wert von CaF_2 auf, was bei hohen Intensitäten problematisch sein kann. Ein weiterer fraglicher Aspekt, der in Zukunft näher beleuchtet werden sollte, ist die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl dn/dT , da

es in Folge des Laserprozesses zwangsläufig zur Erwärmung des Materials kommt und ein positiver Wert für dn/dT somit ebenso zur Selbstfokussierung führen kann. FP-Glas [40] und CaF_2 [103] weisen hierfür sogar negative Werte auf und führen somit nicht zu einer Fokussierung sondern eher zu einer Defokussierung bei Materialerwärmung, was bezogen auf die Selbstfokussierungsproblematik prinzipiell Vorteile bringt. Ebenso könnten Zerstörschwellentests an den Gläsern durchgeführt werden, um die Einflüsse von z.B. n_2 und dn/dT in den Gläsern abschätzen zu können.

Die radiative Yb^{3+} -Fluoreszenzlebensdauer der untersuchten Alumosilicatgläser ist mit etwa 1 ms geringer als im Falle von FP-Glas (1,4 ms) bzw. CaF_2 (1,9 ms). Jedoch sagt das zunächst nichts über die Eignung der Materialien als Verstärkermaterial aus, denn gleichzeitig zeigen sie höhere Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Wirkungsquerschnitte, wodurch verglichen mit FP-Glas und CaF_2 zum einen weniger Energie in das Material eingebracht werden muss (kürzere Pumpdauern aufgrund höherer Absorption) und die Materialien zum anderen eine höhere Verstärkung pro Durchgang aufweisen (höhere Werte des Verstärkungsspektrums). Hierdurch ist möglicherweise sogar eine Effizienzsteigerung des Verstärkers möglich. Diese Effizienzsteigerung beruht auf der Tatsache, dass die Energieextraktion aus einem angeregten Lasermaterial nahe der Sättigungsfluenz am effizientesten ist. Da die Sättigungsfluenz nach Gleichung 2.5 umgekehrt proportional zum Emissionswirkungsquerschnitt ist, wird mit einem höheren Emissionswirkungsquerschnitt die Sättigungsfluenz gesenkt und die Extraktionseffizienz erhöht [52]. Diese höheren Wirkungsquerschnitte führen für die gezeigten Alumosilicatgläser jedoch zu dem Nachteil, dass aufgrund der starken Überlappung von Absorption und Emission eine hohe Wahrscheinlichkeit für eine Migration der Anregungsenergie vorliegt und bei einer hohen Dotierungskonzentration (z.B. $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) die Energie über weite Strecken (z.B. mehr als 50 nm) transportiert werden kann. Liegen also Verunreinigungen vor, so ist eine strahlungslose Relaxation im Falle der Alumosilicatgläser wahrscheinlicher als z.B. in CaF_2 . FP-Glas weist hierfür ähnliche Werte wie die Alumosilicatgläser auf.

Eine Erhöhung der radiativen Fluoreszenzlebensdauer ist durch den Zusatz von Fluorid zum Glas möglich. Der Brechzahl-reduzierende Effekt des Fluors spielt hier möglicherweise eine Rolle, aber auch die Änderung der Koordination um die Seltenerd-Ionen. Des Weiteren führt der Fluoridzusatz zur Verringerung des OH-Gehalts. Hierdurch werden vor allem „freie“ OH-Gruppen, welche hohe Schwingungsenergien ausweisen, entfernt bzw. die Schwingungsenergie durch F-Koordination verringert und die strahlungslose Relaxation vermindert. Jedoch muss beim Zusatz von Fluorid auf die Bildung von Schlieren geachtet werden, denn durch ständiges Verdampfen Fluorid-haltiger Verbindungen kommt es immer wieder zu Konzentrationsunterschieden an der Oberfläche der Schmelze, wodurch Schlieren entstehen können [200]. Die optische Homogenität der Gläser wurde in der hier vorliegenden Arbeit jedoch nicht näher untersucht und muss in einer folgenden Untersuchung weiter verbessert werden. Dies gilt auch für die Blasenbildung infolge des *Bubbling*-Prozesses.

In ersten vorläufigen Untersuchungen im Rahmen einer am Institut für Optik und Quantenelektronik der Universität Jena (IOQ) durchgeführten Bachelorarbeit von Joachim Buldt [201] wurden CaF_2 , FP-Glas und das Glas LiAS1822 (Herstellungsrouten #7.1) auf ihre Lasertätigkeit untersucht. Für alle Materialien wurde Lasertätigkeit nachgewiesen und das Alumosilicatglas besaß sogar einen breiteren Anschlagbereich als die Referenzmaterialien.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Einflüsse auf das Quenchverhalten (speziell durch OH-Gruppen) umfassend untersucht wurden, jedoch ein Material mit 100 % Quanteneffizienz bei einer relativ hohen Dotierungskonzentration von $6 \cdot 10^{20} \text{ Yb}^{3+} \text{ cm}^{-3}$, aufgrund einer bisher möglicherweise noch nicht ausreichenden Reinheit der Rohstoffe, noch nicht hergestellt werden konnte. Am Ende muss ein ausgewähltes Alumosilicatglas (z.B. LiAS1822) in ausreichend hoher optischer Qualität (Schlieren- und Blasenfreiheit) und Reinheit (geringe OH-, Eisen- und Kupfergehalte) hergestellt werden und im POLARIS selbst auf seine Eignung getestet werden, denn der Verstärkungsprozess ist dynamisch und möglicherweise treten zusätzlich bisher nicht bedachte Effekte währenddessen auf.

A Anhang

A.1 Rohstoffe

Tabelle A.1: Verwendete Rohstoffe

Rohstoff	Rohstoffbezeichnung
SiO ₂	Sipur A1, Schott, Deutschland
Al ₂ O ₃	Ceralox, Condea Chemie, Deutschland PM-4N, Hebei Pengda New Material Tech., Co., Ltd., China
Al(OH) ₃	Sumitomo Chemical, Japan
Li ₂ CO ₃	Chemapol, Tschechien
LiF	VEB Chemiewerk Nünchritz, Deutschland
Na ₂ CO ₃	Merck, Deutschland
CaCO ₃	Merck, Deutschland
ZnO	Merck, Deutschland
Y ₂ O ₃	Sigma-Alrich, Deutschland
La ₂ O ₃	99,999%; ABCR, Deutschland
La ₂ O ₃ ·H ₂ O	VEB Laborchemie Apolda, Deutschland
Sm ₂ O ₃	Ferak, Deutschland
Sm ₂ (C ₂ O ₄) ₃	Alfa Aesar GmbH & Co, KG, Deutschland
Yb ₂ O ₃	Alfa Aesar GmbH & Co, KG, Deutschland
YbF ₃	Alfa Aesar GmbH & Co, KG, Deutschland

Gase	
Ar	99,998%, ≤5ppm H ₂ O, Linde AG, Deutschland
N ₂	99,999%, ≤5ppm H ₂ O, Linde AG, Deutschland
O ₂	99,95%, Linde AG, Deutschland

A.2 Verwendete Matrixelemente zur Judd-Ofelt-Berechnung

Im Folgenden sind die quadrierten, reduzierten Matrixelemente für verschiedene Übergänge aus [75] gezeigt, Hierbei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit folgende Abkürzungen eingeführt worden: $U_\lambda := \left| \langle l^N SLJ | U^{(\lambda)} | l^N S' L' J' \rangle \right|^2$ und $L + gS := \left| \langle l^N SLJ | L + gS | l^N S' L' J' \rangle \right|^2$

Tabelle A.2: Quadrierte, reduzierte Matrixelemente für die Absorption aus den Grundniveau ${}^6\text{H}_{5/2}$; nach [75]

${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	U_2	U_4	U_6	$L + gS$
${}^6\text{F}_{1/2}$	0,19344	0,00000	0,00000	0,00000
${}^6\text{F}_{3/2}$	0,14448	0,13593	0,00000	0,00375
${}^6\text{F}_{5/2}$	0,03292	0,2847	0,00000	0,00101
${}^6\text{F}_{7/2}$	0,00194	0,14427	0,42876	0,0019
${}^6\text{F}_{9/2}$	0,00002	0,02103	0,33963	0,00000
${}^6\text{F}_{11/2}$	0,00000	0,00062	0,05134	0,00000
${}^6\text{H}_{5/2}$	0,38808	0,05559	0,00000	213,53934
${}^6\text{H}_{7/2}$	0,20545	0,19408	0,09648	25,39378
${}^6\text{H}_{9/2}$	0,02588	0,13885	0,32808	0,00000
${}^6\text{H}_{11/2}$	0,00000	0,02385	0,26547	0,00000
${}^6\text{H}_{13/2}$	0,00000	0,00062	0,06676	0,00000
${}^6\text{H}_{15/2}$	0,00000	0,00000	0,00447	0,00000
${}^4\text{F}(3)_{3/2}$	0,00038	0,00001	0,00000	0,00081
${}^4\text{G}(4)_{5/2}$	0,0003	0,00108	0,00000	0,0863

Tabelle A.3: Quadrierte, reduzierte Matrixelemente für die Emission aus den Niveau ${}^4\text{G}(4)_{5/2}$; nach [75]

${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow$	U_2	U_4	U_6	$L + gS$
${}^6\text{F}_{1/2}$	0,00136	0,00000	0,00000	0,00000
${}^6\text{F}_{3/2}$	0,00094	0,00000	0,00000	0,31765
${}^6\text{F}_{5/2}$	0,00497	0,00053	0,00000	0,53188
${}^6\text{F}_{7/2}$	0,00032	0,00091	0,00002	0,16211
${}^6\text{F}_{9/2}$	0,00106	0,00015	0,00039	0,00000
${}^6\text{F}_{11/2}$	0,00000	0,00002	0,00029	0,00000
${}^6\text{H}_{5/2}$	0,00030	0,00108	0,00000	0,08630
${}^6\text{H}_{7/2}$	0,00000	0,01114	0,0065	0,27220
${}^6\text{H}_{9/2}$	0,00802	0,00683	0,00158	0,00000
${}^6\text{H}_{11/2}$	0,00000	0,00309	0,00122	0,00000
${}^6\text{H}_{13/2}$	0,00000	0,00022	0,00093	0,00000
${}^6\text{H}_{15/2}$	0,00000	0,00000	0,00010	0,00000

A.3 Weiterführende Berechnungen mittels Judd-Ofelt

Aus den in Kapitel 3 bestimmten Judd-Ofelt-Parametern Ω_λ lassen sich nicht nur Aussagen über die Struktur treffen, sondern auch Werte für spontane Emissionsraten bestimmen. Damit ist es möglich die theoretische (radiative) Fluoreszenzlebensdauer zu berechnen. Die Übergangsraten für elektrische ($A_{ED}^{SLJ \rightarrow S'L'J'}$) und magnetische ($A_{MD}^{SLJ \rightarrow S'L'J'}$) Dipolübergänge, sowie die totale Übergangsrate A_{Total}^{SLJ} , die Fluoreszenzlebensdauer τ^{SLJ} und die *branching ratios* $\beta^{SLJ \rightarrow S'L'J'}$, zwischen der Ausgangskonfiguration $l^N SLJ$ und der Endkonfiguration $l^N S'L'J'$, können mit folgenden Gleichungen berechnet werden [72, 75]:

$$A_{ED}^{SLJ \rightarrow S'L'J'} = \frac{16 \cdot \pi^3 \cdot e^2 \cdot (100 \cdot \bar{\nu})^3}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot h \cdot (2J+1)} \cdot \frac{\chi_{ED}^{em}}{n} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{(\lambda)} \cdot \left| \langle l^N SLJ | U^{(\lambda)} | l^N S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (\text{A.1})$$

$$A_{MD}^{SLJ \rightarrow S'L'J'} = \frac{\pi \cdot h \cdot e^2 \cdot (100 \cdot \bar{\nu})^3}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot c^2 \cdot m_e \cdot (2J+1)} \cdot \chi_{MD}^{em} \cdot \left| \langle l^N SLJ | L + gS | l^N S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (\text{A.2})$$

$$A_{Total}^{SLJ} = \sum_{S,L,J} \left(A_{Total}^{SLJ \rightarrow S'L'J'} \right) = \sum_{S,L,J} \left(A_{ED}^{SLJ \rightarrow S'L'J'} + A_{MD}^{SLJ \rightarrow S'L'J'} \right) \quad (\text{A.3})$$

$$\tau^{SLJ} = \frac{1}{A_{Total}^{SLJ}} \quad (\text{A.4})$$

$$\beta^{SLJ \rightarrow S'L'J'} = \frac{A_{Total}^{SLJ \rightarrow S'L'J'}}{A_{Total}^{SLJ}} \quad (\text{A.5})$$

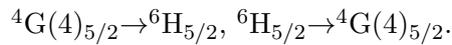
Hierbei bezeichnen e die Elementarladung, $\bar{\nu}$ die Wellenzahl, ε_0 die Vakuum-Permittivität, h das Plancksche Wirkungsquantum, J der Gesamtdrehimpuls des Startterms $2S+1L_J$, n die Brechzahl, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, m_e die Masse eines Elektrons, $\chi_{ED}^{em} = n^2 \cdot (n^2 + 2)^2 / 9$, $\chi_{MD}^{em} = n^3$ und $\left| \langle l^N SLJ | U^{(\lambda)} | l^N S'L'J' \rangle \right|$ und $\left| \langle l^N SLJ | L + gS | l^N S'L'J' \rangle \right|$ die Matrixelemente (ED, MD) für den jeweiligen Übergang, Die radiative Lebensdauer des Energieniveaus SLJ ist die inverse Summe der einzelnen Übergangsraten, und die *branching ratios* $\beta^{SLJ \rightarrow S'L'J'}$ spiegeln die Intensitätsverhältnisse der Übergänge zueinander wider. Tabelle A.4 beinhaltet die jeweiligen Werte für die Sm³⁺-dotierten Gläser LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624, LaAS2525.

Tabelle A.4: Berechnete Übergangsraten für spontane Emission A_i (gerundet), branching ratios β_i (gerundet) und radiative Fluoreszenzlebensdauer τ_R , experimentell bestimmte Fluoreszenzlebensdauern τ_{exp} bei $1 \cdot 10^{19} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$; nach [75], erweitert um LiAS2020

$4G(4)_{5/2} \rightarrow$	E_{calc} in cm^{-1}	LaAS0921			LaAS1624			LaAS2525			LiAS2020						
		A_{ED}	A_{MD}	A_{Total}	β_{calc} in %	A_{ED}	A_{MD}	A_{Total}	β_{calc} in %	A_{ED}	A_{MD}	A_{Total}	β_{calc} in %	A_{ED}	A_{MD}	A_{Total}	β_{calc} in %
$6H_{5/2}$	17479	18	9	27	7	19	10	29	7	20	11	31	7	13	7	21	7
$6H_{7/2}$	16423	163	23	186	48	177	25	202	49	191	29	220	50	118	19	138	46
$6H_{9/2}$	15197	109	0	109	28	113	0	113	27	115	0	115	26	86	0	86	29
$6H_{11/2}$	13854	26	0	26	7	28	0	28	7	30	0	30	7	19	0	19	6
$6H_{13/2}$	12437	3	0	3	1	3	0	3	1	3	0	3	1	2	0	2	1
$6H_{15/2}$	10983	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$6F_{1/2}$	10914	2	0	2	1	2	0	2	1	2	0	2	0	2	0	2	1
$6F_{3/2}$	10673	2	7	9	2	1	8	10	2	1	9	11	2	1	6	8	3
$6F_{5/2}$	10188	9	11	19	5	8	12	20	5	8	13	21	5	8	9	17	6
$6F_{7/2}$	9349	2	2	5	1	3	3	5	1	3	3	6	1	2	2	4	1
$6F_{9/2}$	8198	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
$6F_{11/2}$	6819	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Σ		335	52	386	100	355	57	413	100	375	66	441	100	253	44	297	100
$(\Sigma A_{Total})^{-1} = \tau_R$ in ms				2,588				2,422				2,27				3,367	
τ_{exp} in ms				2,745				2,469				2,255				3,25	

A.4 Bestimmung der Mikroparameter für Energiemigration in Sm^{3+}

Die einzig relevante Möglichkeit für einen Energiemigrationsprozess in Sm^{3+} -dotierten Gläsern ist der betrachtete Übergang



Um die Mikroparameter für die Energieübertragung zu ermitteln, wurden die Photolumineszenz- ($1 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) und Absorptionsspektren ($3 \cdot 10^{20} \text{ Sm}^{3+} \text{ cm}^{-3}$) aus Kapitel 3 verwendet. Die Bestimmung der Mikroparameter für Energiemigration für den oben genannten Übergang erfolgte nach Dexter [83] (vgl. Gleichung 2.18 und Abschnitt 2.3.2.2).

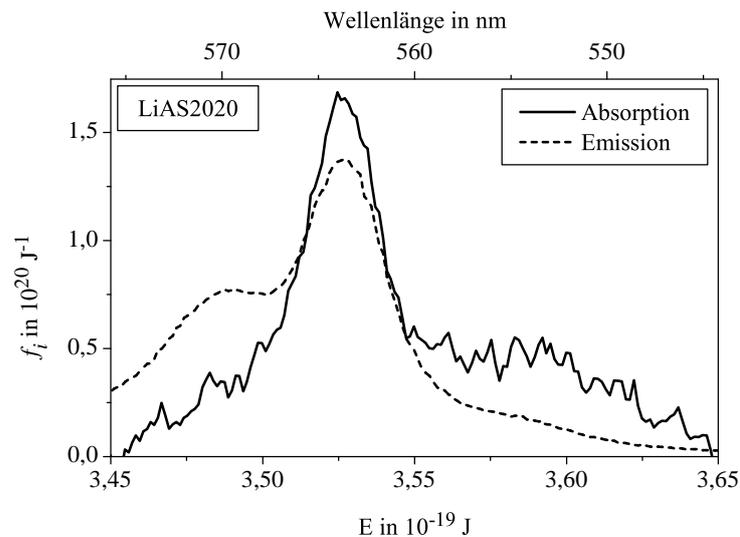


Abbildung A.1: Überlappende Banden der Emission (${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$) und der Absorption (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}(4)_{5/2}$) im Glas LiAS2020; Banden sind gemäß $\int f_i(E) dE = 1$ auf die Fläche unter der Kurve normiert (vgl. Gleichung 2.18 auf Seite 17)

Tabelle A.5: Mikroparameter für den Energieaustausch des Übergangs (${}^4\text{G}(4)_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}(4)_{5/2}$) und kritische Radien für Sm^{3+} -Ionen in den Gläsern LiAS2020, LaAS0921, LaAS1624, LaAS2525

Grundglas	$C_{\text{Sm-Sm}}$ in $10^{-42} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$	$R_{0,\text{Sm-Sm}}$ in nm
LiAS2020	3,87	0,482
LaAS0921	4,43	0,480
LaAS1624	4,04	0,464
LaAS2525	3,43	0,445

A.5 Brechzahlen der Gläser aus Abschnitt 4.2.7

Tabelle A.6: Gemessene Brechzahlen der Gläser LiAS1822 (#7.1), LiAS2020 (#7.2), LiZnAS101020 (#7.3) und ZnAS2020 (#7.3); berechnete Brechzahlen von FP-Glas, CaF₂ und Kieselglas

Material (Herstellungsrouten)	n_g	$n_{F'}$	n_e	n_D	$n_{C'}$	ν_e
LiAS1822 (#7.1)	1,5464	1,5422	1,5377	1,5345	1,5334	61,1
LiAS2020 (#7.2)	1,54573	1,54146	1,53698	1,53489	1,53262	60,7
LiZnAS101020 (#7.3)	1,56208	1,55756	1,55277	1,55056	1,54818	58,9
ZnAS2020 (#7.3)	1,58146	1,57661	1,57147	1,5691	1,56655	56,8
FP-Glas [40]*	1,51603	1,51290	1,50960	1,50803	1,50649	79,57
CaF ₂ [103]*	1,43949	1,43728	1,43494	1,43381	1,43268	94,48
Kieselglas [179]*	1,46670	1,46350	1,46008	1,45840	1,45671	67,69
*berechnet						

A.6 Energieniveaus verschiedener Yb³⁺-dotierter Gläser

Tieftemperaturmessungen von sowohl Absorption (α_e) als auch Emission (I_{em}) wurden in Prag, Tschechien (Institute of Physics ASCR – HiLASE Project) von V. Jambunathan bei 10 K durchgeführt. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung A.2 für die Gläser LiAS2020 und ZnAS2020 gezeigt.

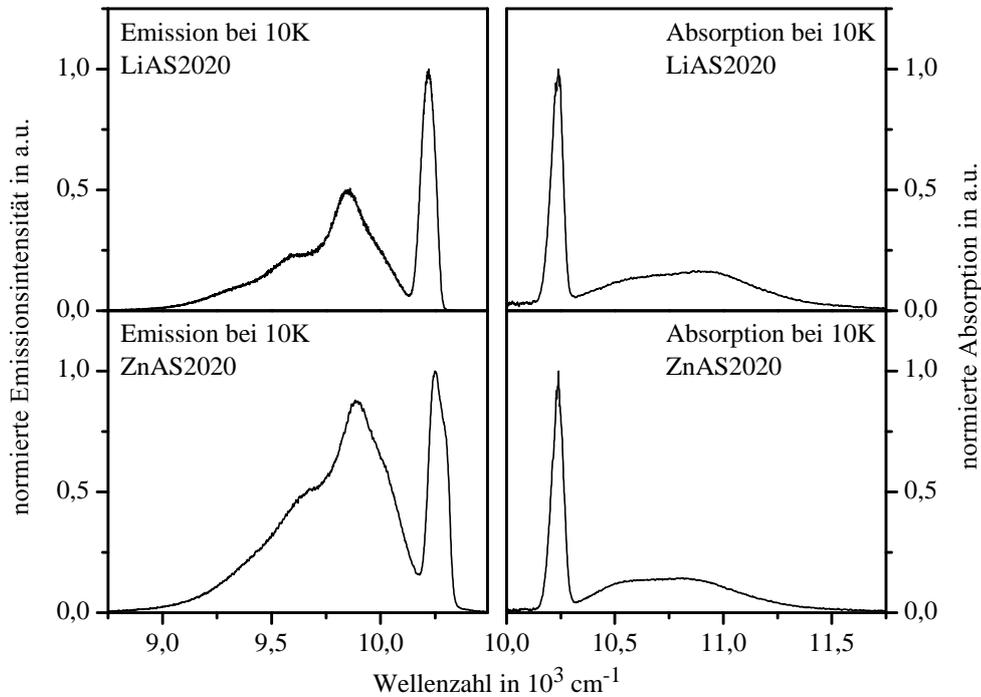


Abbildung A.2: normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der Gläser LiAS2020 (oben) und ZnAS2020 (unten), gemessen bei 10 K

Zur Bestimmung der Energieniveaus wurden jeweils (analog zu [40]) Pseudo-Voigt-Profile verwendet. Die Berechnungen hierzu wurden von Dr. Jörg Körner (IOQ Jena) durchgeführt.

Tabelle A.7: Energieniveaus für LiAS2020 und ZnAS2020 aus Tieftemperaturmessungen der Absorption und Emission, Z_u/Z_o – errechnetes Verhältnis der Zustandssummen nach Abschnitt 4.1.2; Herstellungsrouten jeweils #2

Glas	$^2F_{7/2}$				$^2F_{5/2}$			Z_u/Z_o
	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	
	in cm^{-1}							
LiAS2020	0	212	364	586	10233	10545	10893	1,26
ZnAS2020	0	204	356	586	10235	10522	10820	1,23

Literaturverzeichnis

- [1] J. Gordon, H. Zeiger, C. Townes, *Phys. Rev.* **95** (1954), 282.
- [2] J. Gordon, H. Zeiger, C. Townes, *Phys. Rev.* **99** (1955), 1264.
- [3] A. Schawlow, C. Townes, *Phys. Rev.* **112** (1958), 1940.
- [4] T. H. Maiman, *Nature* **187** (1960), 493.
- [5] F. J. McClung, R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* **33** (1962), 828.
- [6] L. E. Hargrove, R. L. Fork, M. A. Pollack, *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964), 4.
- [7] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.* **56** (1985), 219.
- [8] M. D. Perry, G. Mourou, *Science* **264** (1994), 917.
- [9] J. Hein, M. C. Kaluza, R. Bödefeld, et al., *Lect. Notes Phys.* **694** (2006), 47.
- [10] J. Hein, M. Hornung, R. Bödefeld, et al., *AIP Conf. Proc.* **1228** (2010), 159.
- [11] J. Hein, S. Podleska, M. Siebold, et al., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **79** (2004), 419.
- [12] M. Hornung, S. Keppler, R. Bödefeld, et al., *Opt. Lett.* **38** (2013), 718.
- [13] E. L. Clark, K. Krushelnick, M. Zepf, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 1654.
- [14] R. Snavely, M. Key, S. Hatchett, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 2945.
- [15] M. Kaluza, J. Schreiber, M. Santala, et al., *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), 045003.
- [16] W. P. Levin, H. Kooy, J. S. Loeffler, et al., *Br. J. Cancer* **93** (2005), 849.
- [17] M. Tabak, J. Hammer, M. E. Glinsky, et al., *Phys. Plasmas* **1** (1994), 1626.
- [18] J. D. Lindl, P. Amendt, R. L. Berger, et al., *Phys. Plasmas* **11** (2004), 339.
- [19] A. L'Huillier, P. Balcou, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 774.
- [20] P. Sprangle, E. Esarey, A. Ting, et al., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988), 2146.
- [21] M. D. Perry, D. Pennington, B. C. Stuart, et al., *Opt. Lett.* **24** (1999), 160.
- [22] M. Siebold, F. Roeser, M. Loeser, et al., *Proc. SPIE* **8780** (2013), 878005.
- [23] T. Gonçalves-Novo, D. Albach, B. Vincent, et al., *Opt. Express* **21** (2013), 855.
- [24] S. Banerjee, K. Ertel, P. D. Mason, et al., *Opt. Lett.* **37** (2012), 2175.
- [25] M. Sawicka, M. Divoky, J. Novak, et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **29** (2012), 1270.
- [26] A. Bayramian, P. Armstrong, E. Ault, et al., *Fusion Sci. Technol.* **52** (2007), 383.

- [27] J. Kawanaka, K. Yamakawa, K. Tsubakimoto, et al., *Rev. Laser. Eng.* **36** (2008), 1056.
- [28] J. Kawanaka, N. Miyanaga, T. Kawashima, et al., *J. Phys: Conf. Ser.* **112** (2008), 032058.
- [29] B. Rus, F. Batysta, J. Čáp, et al., *Proc. SPIE* **8080** (2011), 808010.
- [30] A. V. Bashinov, A. A. Gonoskov, A. V. Kim, et al., *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **223** (2014), 1105.
- [31] C. Hernandez-Gomez, S. P. Blake, O. Chekhlov, et al., *J. Phys: Conf. Ser.* **244** (2010), 032006.
- [32] D. Litzkendorf, S. Grimm, K. Schuster, et al., *Int. J. Appl. Glass Sci.* **3** (2012), 321.
- [33] M. Loeser, F. Röser, A. Reichelt, et al., *Opt. Lett.* **37** (2012), 4029.
- [34] D. F. Hotz, *Appl. Opt.* **4** (1965), 527.
- [35] D. Möncke, D. Ehrt, L. L. Velli, et al., *Phys. Chem. Glasses B* **46** (2005), 67.
- [36] D. Ehrt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7** (2003), 135.
- [37] A. Aronne, S. Esposito, P. Pernice, *Mater. Chem. Phys.* **51** (1997), 163.
- [38] F. Gervais, A. Blin, D. Massiot, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987), 384.
- [39] C. Huang, E. C. Behrman, *J. Non-Cryst. Solids* **128** (1991), 310.
- [40] T. Töpfer, *Lasermaterialen, Pumplaserdioden und Verstärker für den POLARIS-Laser*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2001).
- [41] C. Jacinto, S. L. Oliveira, L. A. O. Nuñez, et al., *J. Appl. Phys.* **100** (2006), 113103.
- [42] M. Dittmer, M. Müller, C. Rüssel, *Mater. Chem. Phys.* **124** (2010), 1083.
- [43] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* **163** (1993), 74.
- [44] M. Hornung, *Mosaik-Gitter-Kompressor für Femtosekunden-Laserimpulse hoher Energie*, Der Andere Verlag Uelvesbüll (2010).
- [45] O. Martinez, *IEEE J. Quantum. Electron.* **23** (1987), 1385.
- [46] M. Pessot, P. Maine, G. Mourou, *Opt. Commun.* **62** (1987), 419.
- [47] E. Treacy, *IEEE J. Quantum. Electron.* **5** (1969), 454.
- [48] J. Eichler, H.-J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, 6. Auflage, Springer Berlin (2006).
- [49] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, 6. Auflage, Springer New York (2006).
- [50] H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996), 681.
- [51] M. Siebold, M. Hornung, S. Bock, et al., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **89** (2007), 543.
- [52] M. Siebold, J. Hein, M. Hornung, et al., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **90** (2008), 431.
- [53] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press New York (1989).
- [54] M. Weber, J. Lynch, D. Blackburn, et al., *IEEE J. Quantum. Electron.* **19** (1983), 1600.

- [55] S. Wang, F. Lou, C. Yu, et al., *J. Mater. Chem. C* **2** (2014), 4406.
- [56] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1. Auflage, Springer Berlin Heidelberg (1994).
- [57] C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, *Spectral Intensities of f-f Transitions*, in: K. A. Gschneidner, L. Eyring (Hg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **25**, Elsevier Heidelberg Amsterdam New York (1998), 101.
- [58] M. Engholm, L. Norin, *Opt. Express* **16** (2008), 1260.
- [59] S. Jetschke, S. Unger, U. Röpke, et al., *Opt. Express* **15** (2007), 14838.
- [60] C. Xia, G. Zhou, Y. Han, et al., *Opt. Mater.* **34** (2012), 769.
- [61] J. Koerner, C. Vorholt, H. Liebetrau, et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **29** (2012), 2493.
- [62] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004), 1501.
- [63] H. Kühn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kränkel, et al., *Opt. Lett.* **32** (2007), 1908.
- [64] W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 4424.
- [65] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory, Report ANL-78-XX-95 (1978).
- [66] V. Venkatramu, P. Babu, C. K. Jayasankar, et al., *Opt. Mater.* **29** (2007), 1429.
- [67] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, *Excited State Phenomena in Vitreous Materials*, in: K. A. Gschneidner, L. Eyring (Hg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **9**, Elsevier Heidelberg Amsterdam New York (1987), 1.
- [68] B. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962), 750.
- [69] M. Crenshaw, C. Bowden, *Phys. Rev. A* **63** (2000), 013801.
- [70] P. W. Milonni, *Am. J. Phys.* **52** (1984), 340.
- [71] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962), 511.
- [72] M. P. Hehlen, M. G. Brik, K. W. Krämer, *J. Lumin.* **136** (2013), 221.
- [73] R. D. Peacock, *The Intensities of Lanthanide f ↔ f Transitions*, in: E. Nieboer, C. K. Jørgensen, R. D. Peacock, et al. (Hg.), *Rare Earths*, aus der Serie: Structure and Bonding, Volume **22**, Springer Berlin Heidelberg (1975), 83–122.
- [74] C. K. Jørgensen, R. Reisfeld, *J. Less. Common Met.* **93** (1983), 107.
- [75] S. Kuhn, A. Herrmann, C. Rüssel, *J. Lumin.* **157** (2015), 390.
- [76] A. S. Yasyukevich, V. G. Shcherbitskii, V. É. Kisel', et al., *J. Appl. Spectrosc.* **71** (2004), 202.
- [77] P. R. Ehrmann, J. H. Campbell, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002), 1061.
- [78] L. Riseberg, H. Moos, *Phys. Rev.* **174** (1968), 429.
- [79] D. J. Richardson, J. Nilsson, W. A. Clarkson, *J. Opt. Soc. Am. B* **27** (2010), B63.

- [80] M. Ito, G. Boulon, A. Bensalah, et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **24** (2007), 3023.
- [81] B. Schaudel, P. Goldner, M. Prassas, et al., *J. Alloys Compd.* **300-301** (2000), 443.
- [82] T. Förster, *Ann. Phys.* **2** (1948), 55.
- [83] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 836.
- [84] M. Weber, *Phys. Rev. B* **4** (1971), 2932.
- [85] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 1978.
- [86] A. D. Sontakke, K. Biswas, A. K. Mandal, et al., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **101** (2010), 235.
- [87] M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** (1967), 779.
- [88] F. H. Jagosich, L. Gomes, L. V. Tarelho, et al., *J. Appl. Phys.* **91** (2002), 624.
- [89] I. R. Martín, V. D. Rodríguez, U. R. Rodríguez-Mendoza, et al., *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 1191.
- [90] A. I. Burshtein, *Sov. J. Exp. Theor. Phys.* **35** (1972), 882.
- [91] L. D. Merkle, M. Dubinskii, K. L. Schepler, et al., *Opt. Express* **14** (2006), 3893.
- [92] R. M. Wood, *Laser-Induced Damage of Optical Materials*, IOP Publishing Bristol (2003).
- [93] B. Stuart, M. Feit, A. Rubenchik, et al., *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 2248.
- [94] J. H. Campbell, F. Rainer, M. Kozlowski, et al., *Proc. SPIE* **1441** (1991), 444.
- [95] N. Bloembergen, *Appl. Opt.* **12** (1973), 661.
- [96] J. H. Campbell, J. S. Hayden, A. Marker, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2** (2011), 3.
- [97] N. Boling, A. Glass, A. Owyong, *IEEE J. Quantum. Electron.* **14** (1978), 601.
- [98] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press Boston (1994).
- [99] D. Hasselman, *Ceramurgia Int.* **4** (1978), 147.
- [100] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik*, 7. Auflage, Springer Berlin New York (2007).
- [101] J. E. Marion, *J. Appl. Phys.* **60** (1986), 69.
- [102] W. F. Krupke, M. D. Shinn, J. E. Marion, et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **3** (1986), 102.
- [103] M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC Press Boca Raton (2003).
- [104] M. Siebold, M. Hornung, R. Boedefeld, et al., *Opt. Lett.* **33** (2008), 2770.
- [105] H. Blumenauer, *Werkstoffprüfung*, 6. Auflage, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart (1994).
- [106] A. G. Evans, *Int. J. Fract.* **16** (1980), 485.
- [107] R. H. Doremus, *J. Appl. Phys.* **54** (1983), 193.
- [108] M. Tiegel, A. Herrmann, C. Rüssel, et al., *J. Mater. Chem. C* **1** (2013), 5031.
- [109] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. Auflage, Springer Berlin Heidelberg New York (1988).

- [110] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Auflage, Springer Berlin Heidelberg New York (1992).
- [111] F. Galeener, A. Leadbetter, M. Stringfellow, *Phys. Rev. B* **27** (1983), 1052.
- [112] M. Handke, W. Mozgawa, M. Nocuń, *J. Mol. Struct.* **325** (1994), 129.
- [113] P. McMillan, B. Piriou, A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982), 2021.
- [114] P. Tarte, *Spectrochim. Acta, Part A* **23** (1967), 2127.
- [115] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **39** (1954), 92.
- [116] B. d. Jong, C. M. Schramm, V. E. Parziale, *Geochim. Cosmochim. Acta* **47** (1983), 1223.
- [117] J. M. Jewell, J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992), 878.
- [118] H. Scholze, *Glastech. Ber.* **32** (1959), 142.
- [119] A. G. Bell, *Am. J. Sci.* **s3-20** (1880), 305.
- [120] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH Weinheim (2000).
- [121] F. A. McDonald, G. C. Wetsel, *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 2313.
- [122] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley Chichester (2005).
- [123] A. Rosencwaig, *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977), 1133.
- [124] A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47** (1976), 64.
- [125] A. Rosencwaig, E. Hildum, *Phys. Rev. B* **23** (1981), 3301.
- [126] G. Nölle, *Technik der Glasherstellung*, 3. Auflage, Wiley-VCH Stuttgart (2001).
- [127] C. Bocker, *Untersuchungen zur Nanokristallisation von BaF₂ aus einem Oxyfluoridglas*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2009).
- [128] J. Krautkrämer, H. Krautkrämer, *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*, Springer Berlin Heidelberg (1986).
- [129] A. Herrmann, *Dynamisches Fluoreszenzverhalten von Seltenerdionen in Gläsern im visuellen Spektralbereich*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2008).
- [130] K. B. Eisenthal, S. Siegel, *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 652.
- [131] S. Iftekhhar, J. Grins, P. N. Gunawidjaja, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011), 2429.
- [132] S. Kuhn, A. Herrmann, J. Hein, et al., *J. Mater. Sci.* **48** (2013), 8014.
- [133] A. M. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids* **203** (1996), 1.
- [134] M. Tiegel, *Mechanische und spektroskopische Eigenschaften von seltenerd-dotierten Alumino-silicatgläsern*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2015).
- [135] A. Herrmann, S. Kuhn, M. Tiegel, et al., *J. Mater. Chem. C* **2** (2014), 4328.
- [136] J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 5885.

- [137] M. Wojdyr, *J. Appl. Crystallogr.* **43** (2010), 1126.
- [138] S. Kuhn, A. Herrmann, C. Rüssel, *J. Lumin.* **158** (2015), 333.
- [139] N. J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **258** (1999), 11.
- [140] B. O. Mysen, M. J. Toplis, *Am. Mineral.* **92** (2007), 933.
- [141] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Acta* **68** (2004), 5071.
- [142] E. Yablonoitch, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 2059.
- [143] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69** (1946), 681.
- [144] D. Topygin, *J. Fluoresc.* **13** (2003), 201.
- [145] R. Glauber, M. Lewenstein, *Phys. Rev. A* **43** (1991), 467.
- [146] G. Rikken, Y. Kessener, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 880.
- [147] C.-K. Duan, M. F. Reid, Z. Wang, *Phys. Lett. A* **343** (2005), 474.
- [148] R. Meltzer, S. Feofilov, B. Tissue, et al., *Phys. Rev. B* **60** (1999), R14012.
- [149] G. M. Kumar, D. N. Rao, *Opt. Mater.* **31** (2009), 1343.
- [150] G. Kumar, D. Rao, G. Agarwal, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), 203903.
- [151] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 5317.
- [152] M. Hehlen, N. Cockroft, T. Gosnell, et al., *Phys. Rev. B* **56** (1997), 9302.
- [153] H. Scholze, *Glastech. Ber.* **32** (1959), 81.
- [154] U. Harder, H. Geißler, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **361** (1998), 585.
- [155] L. Nemeč, J. Götz, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970), 526.
- [156] J. Götz, E. Vosahlova, *Glastech. Ber.* **41** (1968), 47.
- [157] T. Suzuki, J. Konishi, K. Yamamoto, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **382** (2013), 66.
- [158] J. E. Shelby, J. T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990), 39.
- [159] V. D. Rodríguez, I. R. Martín, R. Alcalá, et al., *J. Lumin.* **54** (1992), 231.
- [160] S. Dai, C. Yu, G. Zhou, et al., *J. Lumin.* **117** (2006), 39.
- [161] R. Wurth, F. Muñoz, M. Müller, et al., *Mater. Chem. Phys.* **116** (2009), 433.
- [162] S. Fujita, A. Sakamoto, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* **320** (2003), 56.
- [163] P. Richet, A.-M. Lejeune, F. Holtz, et al., *Chem. Geol.* **128** (1996), 185.
- [164] A. Whittington, P. Richet, F. Holtz, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (2000), 3725.
- [165] J. Körner, *Effizienzsteigerung Yb³⁺-basierter Kurzpuls-Laserverstärker*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2014).
- [166] D. McCumber, *Phys. Rev.* **136** (1964), A954.
- [167] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, et al., *IEEE J. Quantum. Electron.* **28** (1992), 2619.

- [168] J. Körner, V. Jambunathan, J. Hein, et al., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **116** (2014), 75.
- [169] R. M. Martin, R. S. Quimby, *J. Opt. Soc. Am. B* **23** (2006), 1770.
- [170] C. Wenisch, *Untersuchungen zum Einfluss optischer Anregung auf das photoakustische Verhalten optisch aktiver Gläser und Halbleiter*, Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2014).
- [171] J. Kirchhof, S. Unger, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008), 540.
- [172] J. Kirchhof, S. Unger, B. Knappe, *Adv. Mater. Res.* **39-40** (2008), 265.
- [173] J. Kirchhof, S. Unger, A. Schwuchow, et al., *Proc. SPIE* **5723** (2005), 261.
- [174] M. M. Bubnov, A. N. Gur'yanov, K. V. Zotov, et al., *Quantum Electron.* **39** (2009), 857.
- [175] J. W. Fleming, D. L. Wood, *Appl. Opt.* **22** (1983), 3102.
- [176] D. Ehrt, W. Seeber, *J. Non-Cryst. Solids* **129** (1991), 19.
- [177] Y. Guyot, A. Steimacher, M. P. Belançon, et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **28** (2011), 2510.
- [178] G. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995), 2828.
- [179] I. H. Malitson, *J. Opt. Soc. Am.* **55** (1965), 1205.
- [180] J. H. Campbell, Wallerstein E.P., J. S. Hayden, et al., *Elimination of Platinum Inclusions in Phosphate Laser Glasses*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-53932 (1989).
- [181] M. J. F. Digonnet, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers And Amplifiers*, 2. Auflage, Marcel Dekker New York (2001).
- [182] U. Harder, H. Geißler, M. Gaber, et al., *Glastech. Ber.* **71** (1998), 12.
- [183] S. N. Houde-Walter, P. M. Peters, J. F. Stebbins, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **286** (2001), 118.
- [184] P. F. McMillan, R. L. Remmele, *Am. Mineral.* **71** (1986), 772.
- [185] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *Glass Sci. Technol. Glastech. Ber.* **68** (1995), 139.
- [186] M. P. Hehlen, R. I. Epstein, H. Inoue, *Phys. Rev. B* **75** (2007), 144302.
- [187] Z. Burshtein, Y. Kalisky, S. Z. Levy, et al., *IEEE J. Quantum. Electron.* **36** (2000), 1000.
- [188] S. Kuhn, M. Tiegel, A. Herrmann, et al., *Opt. Mater. Express* **5** (2015), 430.
- [189] L. Zhang, H. Hu, *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002), 575.
- [190] E. Snoeks, P. G. Kik, A. Polman, *Opt. Mater.* **5** (1996), 159.
- [191] H. Hayashi, N. Sugimoto, S. Tanabe, et al., *J. Appl. Phys.* **99** (2006), 093105.
- [192] R. Carl, S. Gerlach, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007), 244.
- [193] C. Rüssel, A. Wiedenroth, *Chem. Geol.* **213** (2004), 125.
- [194] L. E. Cook, K.-H. Mader, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982), 597.
- [195] R. S. Singh, S. P. Singh, *J. Mater. Sci.* **36** (2001), 1555.

-
- [196] H. Bach, D. Krause, *Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics*, 2. Auflage, Springer Berlin Heidelberg (1999).
- [197] P. Yang, P. Deng, Z. Yin, *J. Lumin.* **97** (2002), 51.
- [198] P. M. Peters, S. N. Houde-Walter, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), 541.
- [199] P. M. Peters, S. N. Houde-Walter, *J. Non-Cryst. Solids* **239** (1998), 162.
- [200] H. Bach, N. Neuroth, *The Properties of Optical Glass*, 2. Auflage, Springer Berlin Heidelberg (1998).
- [201] J. Buldt, *Charakterisierung Yb³⁺-dotierter Alumosilikatgläser im Laserbetrieb*, Bachelorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2015).

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

.....

Ort, Datum

.....

Stefan Kuhn

Danksagung

Ich möchte nun abschließend allen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Im Speziellen möchte ich mich bei Prof. Dr. Dr. Dr. Rüssel für die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, die Betreuung, die zahlreichen Diskussionen sowie die Erstellung des Erstgutachtens bedanken. Herrn Prof. Dr. Kaluza und Frau Prof. Dr. Ebendorff-Heidepriem danke ich für die Erstellung des Zweit- und Drittgutachtens.

Ich bedanke mich des Weiteren bei Dr. Andreas Herrmann für die vielen produktiven Gespräche und in diesem Zusammenhang auch für viele Denkanstöße sowie für die Messung der Fluoreszenzlebensdauer der Sm^{3+} -dotierten Gläser.

Sebastian Engel und Christoph Wenisch danke ich für die Bereitschaft meine Proben mittels Photoakustischer Spektroskopie zu analysieren. Die hieraus resultierenden, richtungsweisenden Ergebnisse sowie die Diskussionen über Möglichkeiten und Grenzen der Photoakustischen Spektroskopie haben mir sehr geholfen.

Dr. Jörg Körner möchte ich für die zahlreichen Messungen der Fluoreszenzlebensdauern und der Wirkungsquerschnitte Yb^{3+} -dotierter Proben und für die vielen wertvollen Diskussionen danken.

Ohne eine Probenpräparation in ausreichender optischer Qualität wären die gezeigten Messungen und Analysen nicht möglich gewesen, weshalb ich Frau Gabriele Möller für die zahlreiche Polituren und Präparationen der Proben ganz besonders danken möchte.

Ich bedanke mich des Weiteren bei Nadja Buchert und Dittmar Güttler für die vielen Messungen der thermo-mechanischen Eigenschaften der Gläser, bei Maxi Tylkowski und Ulrike Veit für die Messung und Auswertung der E-Moduli meiner Proben und bei Christian Zeidler für die Messung der Brechzahlen der Gläser.

Thomas Kittel möchte ich ebenso für die Brechzahlmessung aber auch für die vielen glastechnologischen Tipps danken, die dazu beigetragen haben, Gläser mit sehr geringen OH-Gehalten herzustellen.

Einen großen Dank richte ich auch an die vielen lieben Kollegen vom Otto-Schott-Institut für die angenehme Arbeitsumgebung. Speziell möchte ich mich hier vor allem bei Dr. Michael Kracker und Dr. Marek Patschger für die vielen Gespräche, Diskussion und die angenehme Zusammenarbeit allgemein bedanken.

Dem Team der Fasertechnologie am Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF in Jena (Volker Reichel, Dr. Ladislav Kido, Christian Hupel und Sigrun Hein) sei für die angenehme Zusammenarbeit während der Schreibphase meiner Dissertation recht herzlich gedankt.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern Bernd und Gabriele Kuhn für die stete Unterstützung auf meinem Weg und während meiner Promotion danken, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.