



seit 1558

Untersuchungen zur Nanokristallisation von BaF_2 aus einem Oxyfluoridglas

Dissertation

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

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

von Diplom-Ingenieur Christian Bocker

geboren am 12.11.1980 in Moskau

Gutachter:

1. Prof. Christian Rüssel
Otto-Schott-Institut, Universität Jena, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena
2. Prof. Thomas Höche
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifikation e.V., Permoserstr. 15,
04318 Leipzig
3. Prof. Joachim Deubener
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität
Clausthal, Zehntnerstr. 2a, 38678 Clausthal-Zellerfeld

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18. November 2009

„Forschen heißt:
sehen, was jeder schon gesehen hat,
aber dazu denken, was noch keiner gedacht hat.“

Mór Jókai von Ásva, ungar. Schriftsteller und Journalist , 1825-1904

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlegende Betrachtungen.....	5
2.1 Glas und Glaskeramik.....	5
2.2 Keimbildung und Kristallisation.....	7
2.3 Röntgendiffraktometrie.....	11
2.3.1 Beugung der Röntgenstrahlung.....	11
2.3.2 Quantitative Phasenanalyse.....	15
2.4 Viskosität.....	16
2.5 Diffusion.....	18
3 Experimentelles.....	21
3.1 Röntgendiffraktometrie.....	23
3.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA).....	24
3.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	24
3.4 Dilatometrie.....	25
3.5 Dichtebestimmung.....	25
3.6 Elektronenmikroskopie.....	25
3.7 Viskosimetrie.....	27
3.8 Brechzahlbestimmung.....	27
3.9 Fluoreszenz- und Transmissionsspektroskopie.....	27
3.10 Fluoridanalyse.....	28
3.11 Kernspinresonanzspektroskopie (MAS-NMR).....	28
4 Ergebnisse.....	30
4.1 Charakterisierung des Glassystems A.....	30
4.1.1 T_g als Funktion der BaF ₂ -Konzentration.....	30
4.1.2 Brechzahl als Funktion der BaF ₂ -Konzentration.....	31
4.1.3 Dichte als Funktion der BaF ₂ -Konzentration.....	31
4.1.4 Temperaturbehandlung.....	32

4.1.5 Bestimmung der Fluoridkonzentration.....	34
4.2 Charakterisierung des Glassystems B.....	35
4.2.1 T_g als Funktion der BaF_2 -Konzentration.....	36
4.2.2 Brechzahl als Funktion der BaF_2 -Konzentration.....	36
4.2.3 Dichte als Funktion der BaF_2 -Konzentration.....	37
4.2.4 Temperaturbehandlung.....	37
4.2.5 Bestimmung der Fluoridkonzentration.....	42
4.2.6 Transmissionsspektroskopie.....	43
4.2.7 E-Modul.....	44
4.2.8 Homogenität der Glasproben.....	44
4.2.9 Elektronenmikroskopie.....	45
4.2.10 MAS-NMR Spektroskopie.....	53
4.2.11 Neutronenstreuung.....	56
4.2.12 Viskosimetrie.....	57
4.2.13 Diffusionsexperimente.....	60
4.3 Kristallisation einer Hochdruckphase.....	62
4.4 Variation der Alkalikonzentration.....	64
4.5 Dotierung mit Seltenen Erden.....	70
5 Diskussion.....	80
6 Zusammenfassung.....	120
Literaturverzeichnis.....	124
Abbildungsverzeichnis.....	129
Tabellenverzeichnis.....	134

1 Einleitung

Unter Glaskeramiken versteht man Materialien, die amorphe und kristalline Bereiche besitzen. Besteht die kristalline Phase aus Kristalliten von nur wenigen Nanometern Größe (<100 nm) spricht man von Nano-Glaskeramiken. Diese Materialien sind für viele Anwendungen aufgrund ihrer besonderen mechanischen sowie optischen Eigenschaften interessant.

Eine wichtige kommerzielle Nano-Glaskeramik profitiert von ihrem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizient gekoppelt mit hoher thermischer Stabilität und Temperaturwechselbeständigkeit. Solche Materialien basieren meist auf Lithium-alumosilicatgläsern mit Hoch-Quarz Mischkristallen. Sie werden bspw. für große Teleskopspiegel und als Herdkochfelder, Kochgeschirr, Kaminfenster oder Feuerschutztüren angewendet [1].

Transparente Glaskeramiken sind für die optische Industrie vor allem als Lichtverstärker, Lumineszenz-Solarkollektoren oder Lasermaterialien aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften und des „upconversion“-Effektes von Interesse [2]. Unter „upconversion“ versteht man den Effekt, dass ein Medium in der Lage ist, Strahlung mit geringer Energie in Strahlung höherer Energie umzuwandeln. Für die Erzeugung eines Photons hoher Energie werden mindestens zwei Photonen niedrigerer Energie benötigt. Die Voraussetzung ist das Vorhandensein von mindestens zwei metastabilen Energiezuständen und eine geringe Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge durch Wechselwirkung der Elektronen mit Gitterschwingungen (Phononen). Besonders Elemente der Seltenen Erden zeigen diese Eigenschaften. Häufig werden Fluoridgläser wie Fluoroaluminat [3] oder ZBLAN ($\text{ZrF}_4/\text{BaF}_2/\text{LaF}_3/\text{AlF}_3/\text{NaF}$) [4] mit Seltenenerdionen dotiert. Eine Besonderheit stellt die Herstellung von transparenten Glaskeramiken aus einem Oxyfluoridglas dar, bei welchem die fluoridische Komponente kristallisiert und mit Seltenen Erden dotiert werden kann [5], [6]. Aufgrund der niedrigen Phononenenergie der Fluoridkristalle wird eine hohe Fluoreszenzintensität sowie lange Fluoreszenzlebensdauer der Seltenenerdionen bzw. der gewünschte „upconversion“-Effekt erzielt. Gleichzeitig

wird im Vergleich zu Fluoridgläsern eine höhere chemische und mechanische Stabilität erreicht [7], [8], [9], [10].

Für eine gute optische Transparenz der Glaskeramiken ist eine geringe Streuung und Absorption notwendig. Die Absorption lässt sich durch die Verwendung hochreiner Rohstoffe beeinflussen, z. B. können geringe Verunreinigungen vor allem an Eisen zu einer erhöhten Absorption im UV- als auch IR-Bereich führen [11]. Die Verringerung der Streuung ist weit schwieriger zu erreichen. Dafür muss nach Ref. [1] eines von zwei Kriterien erfüllt sein: (1) Die Kristall- und Glasphase zeigen nur einen geringen Unterschied in der Brechzahl. In diesem Falle sind auch Glaskeramiken transparent, die Kristalle im μm -Bereich aufweisen [12]. (2) Die Partikel, d. h. die Kristallite, sind sehr viel kleiner als die Hälfte der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Außerdem sollten sie gleichmäßig in der Glasmatrix verteilt sein, keine größeren Cluster (Anhäufungen) bilden und eine schmale Größenverteilung besitzen.

Trotz des großen technologischen Potentials solcher Materialien für neue Anwendungen, ist bis jetzt der Mechanismus der Kristallisation von Nanokristalliten nicht vollkommen verstanden worden. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, solche transparente Glaskeramiken herzustellen und mit Hilfe grundlegender Untersuchungen einen Beitrag zum Verständnis der Bildung von Nanokristalliten zu leisten.

In der Literatur wird häufig nur von der Keimbildung und Kristallisation in isochemischen Glassystemen berichtet [13], [14]. In diesen Systemen besitzt die kristalline Phase die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Glasmatrix. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird als unveränderlich mit der Zeit angesehen. Für die industrielle Anwendung kommen jedoch meist Glassysteme zum Einsatz, die teilweise mehr als 10 Komponenten aufweisen [15], [16]. In solchen Multikomponentensystemen besitzt die Kristallphase häufig eine andere Zusammensetzung als das Glas. Es sind nicht-isochemische Glassysteme. Während der Kristallisation ändert sich die Zusammensetzung der Glasphase in der Nähe der Kristalle und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist von der Zeit abhängig. In hochviskosen Schmelzen

gibt es zwei Möglichkeiten: (1) die Viskosität in der Glasphase sinkt und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit nimmt zu, oder (2) die Viskosität steigt und es bildet sich eine hochviskose Schicht um die Kristalle, die das Wachstum hemmt.

In der Ref. [17] wurde von CaF_2 -Nanokristalliten in einem Oxyfluoridglas berichtet, die mit zunehmender Temperatur oder Haltezeit während der Temperaturbehandlung nicht weiter wachsen. Es wird angenommen, dass die Bildung einer Schicht, angereichert an netzwerkbildenden Komponenten wie SiO_2 , als eine Art Diffusionsbarriere wirkt und deshalb die Kristallite mit der Zeit oder Temperatur nicht weiter wachsen können. In dieser Arbeit wird ein oxyfluoridischen Glassystem untersucht, bei dem BaF_2 während einer Temperaturbehandlung aus der Glasphase kristallisiert. Ebenso wie CaF_2 ist BaF_2 ein guter Wirtskristall für die Dotierung mit Seltenenerdionen [18]. Ein Vorteil von Barium gegenüber Calcium ist der relativ große Unterschied in der Ordnungszahl im Vergleich zu den anderen Glaskomponenten. Dadurch ist ein stärkerer Materialkontrast in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erwarten und die direkte Beobachtung der Nanokristallite möglich.

Während der Kristallisation, die mit einer Änderung des spezifischen Volumens verbunden ist, kann es zu Spannungen kommen, die auf den Keim bzw. Kristallit einwirken. Ist die Relaxationszeit des Glasnetzwerkes und die Viskosität der Glasphase groß genug, bilden sich während der Kristallisation bei Temperaturen oberhalb der Transformationstemperatur Spannungen, welche die Keimbildungsraten und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten stark beeinflussen können. Untersuchungen an isochemischen Systemen und theoretische Ansätze sind in den Refs. [19], [20], [21] und [22] beschrieben. Ein experimenteller Nachweis solcher Spannungen ist allerdings bis jetzt nicht erbracht worden. In dieser Arbeit wird die Entstehung und Relaxation von Spannungen während der Kristallisation in einem nicht-isochemischen System betrachtet.

Das Ziel sind grundlegende Erkenntnisse zu grenzflächenkontrollierter Keimbildung und Kristallisation von Nanopartikeln, die in Untersuchungen im Rahmen des

Projektes INTERCONY (engl.: Interface Controlled Nucleation and Crystallization for Nanoparticle Synthesis) durchgeführt worden. INTERCONY besteht aus einem interdisziplinären Team aus Forschung sowie Industrie und vereint theoretische Betrachtungen mit experimentellen Ergebnissen hinsichtlich der Bildung von Nanokristalliten aus unterschiedlichen Glassystemen.

In dieser Arbeit wird ein BaF_2 -Glassystem untersucht, an welches folgende Anforderungen gestellt wurden: (1) Herstellung eines Glases mit möglichst hohem Anteil an BaF_2 , (2) in einer anschließenden Temperaturbehandlung soll BaF_2 als einzige Kristallphase ausgeschieden werden, (3) die so hergestellten Glaskeramiken sollen transparent bleiben. Hinsichtlich der Anwendung als „upconversion“-Material sind Versuche zur Dotierung mit Seltenenerdionen geplant. Grundlegende Untersuchungen zum Mechanismus der Kristallisation von Nanopartikeln aus einer Glasmatrix sollen durchgeführt werden und auf Theorien zur Bildung von Spannungen und Relaxationsprozessen während der Kristallisation eingegangen werden.

2 Grundlegende Betrachtungen

In den folgenden Ausführungen soll auf grundlegende Betrachtungen ausgewählter Thematiken zur Kristallisation in Gläsern eingegangen werden. Als wichtigste Analysemethode zur Identifizierung, Charakterisierung und auch Quantifizierung ist die Röntgenbeugung im Folgenden näher erläutert. Viskosität und Diffusion spielen während der Kristallisation eine wichtige Rolle und experimentelle Daten dazu dienen als Grundlage zu numerischen Simulationen des Kristallisationsprozesses.

2.1 Glas und Glaskeramik

Für die Definition von Glas gibt es verschiedene Ansätze. Je nachdem wie der Standpunkt des Betrachters ist. Schon aus dem alltäglichen Sprachgebrauch heraus wird deutlich, dass Glas ein vieldeutiger Begriff sein kann. So meint man häufig mit Glas den Gegenstand oder den Werkstoff selbst. Mit glasig kann aber auch der Zustand von Materie beschrieben werden, wie es bspw. bei glasigem Metall, also amorph erstarrten Metall, der Fall ist. In der Wissenschaft wird allgemein definiert: Glas ist ein nicht-kristalliner Festkörper [23]. Damit kann man die große Bandbreite des Stoffes Glas umfassen. Denn es gibt sowohl organisches als auch anorganisches Glas und der Begriff „Festkörper“ wird in Ref. [23] als Materie mit einer Viskosität größer als 10^{13} dPa·s definiert. Weit verbreitet ist auch die thermodynamische Betrachtungsweise. Demnach ist Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit. Oberhalb der Schmelztemperatur T_S befindet sich die Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Beim Abkühlen von Glasschmelzen findet bei T_S keine sprunghafte Änderung in den Zustand des kristallinen Festkörpers statt. Das kann anhand der Änderung spezifischer Kenngrößen wie bspw. spezifisches Volumen oder spezifische Wärme in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden (siehe Abbildung 1). In diesem Zustand bezeichnet man die Flüssigkeit als unterkühlt und wechselt in den thermodynamisch metastabilen Zustand. Mit zunehmender Unterkühlung, d. h. Abweichung der aktuellen Temperatur von der Schmelztemperatur ($\Delta T = T_S - T$), steigt die Viskosität an. Wird eine Viskosität von etwa 10^{13} dPa·s erreicht, spricht man

von einer entsprechenden Transformationstemperatur T_g . Unterhalb dieser Temperatur T_g wird die Beweglichkeit der Bausteine so stark herabgesetzt, dass die Struktur eingefroren wird. Thermodynamisch gesehen ist das Glas unterhalb T_g in einem instabilen Zustand. Somit kann man sagen, dass Gläser - streng genommen - keinen Schmelzpunkt besitzen, sondern sie erweichen bei einer bestimmten Temperatur.

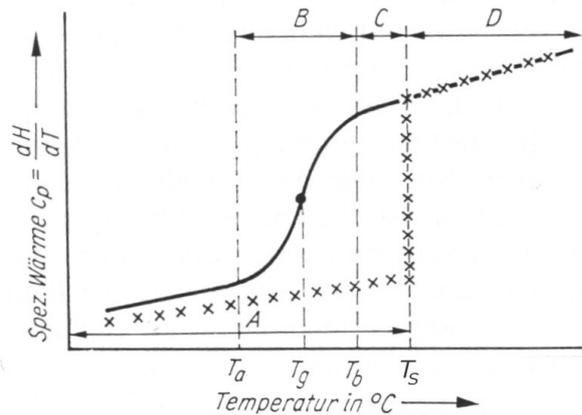


Abbildung 1: Schematischer Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur.

T_s - Schmelztemperatur, T_g - Transformationspunkt, B (T_a - T_b) - Erweichungsintervall, C - unterkühlte Glasschmelze, A - Kristalliner Festkörper, D - Thermodynamisch stabile Schmelze.

Quelle: Ref. [11]

Glaskeramiken sind vor allem auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften und vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten als Werkstoff interessant [24]. Diese Produkte können sowohl Eigenschaften der Gläser wie Transparenz oder Transluzenz, als auch Eigenschaften der Keramiken wie hohe Festigkeit und Zähigkeit besitzen. Glaskeramiken werden als teilkristalline Feststoffe bezeichnet, da sie aus amorphen und kristallinen Bereichen bestehen. Eine weit verbreitete Methode zur Erzeugung von Glaskeramiken nutzt die gesteuerte Kristallisation glasig erstarrter Schmelzen. Das stellt einen wesentlichen Unterschied zu herkömmlichen Keramiken dar, welche meist aus kristallinen Ausgangsstoffen gesintert werden [25]. Der Vorteil von Glaskeramiken besteht vor allem darin, dass zunächst ein Glas in die gewünschte Form gegossen werden kann und anschließend das Material durch eine Temperaturbehandlung keramisiert wird. Dadurch kann die Kristallitgröße sowie die Menge an kristalliner Phase gezielt gesteuert werden. Meist werden noch

Keimbildner eingesetzt, welche homogen im Grundglas gelöst sind. Diese scheiden sich dann bei der Temperaturbehandlung als Kristallisationskeime aus und ermöglichen oftmals erst so die Keimbildung im Volumen der Proben. Die Keimbildung und das Kristallwachstum sollen im anschließenden Kapitel näher betrachtet werden.

2.2 Keimbildung und Kristallisation

Gläser sind interessante Modellsysteme, um die Keimbildung und Kristallisation zu studieren. In der Literatur liegen umfangreiche Arbeiten und Darstellungen vor, in denen verschiedene Theorien zu diesem Thema entwickelt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf die grundlegende Theorie der klassischen Keimbildung und Kristallisation eingegangen werden, die für das weitere Verständnis nötig ist.

Beim Abkühlen von Glasschmelzen auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur kann es zur Bildung von Kristallisationszentren, sogenannten Keimen, und anschließendem Wachstum, d. h. Kristallisation, kommen. Die Kristallisation ist bei der Glasherstellung meist unerwünscht und wird daher auch in der Technologie als „Entglasung“ bezeichnet. Oft unterteilt man die Kristallisation in zwei grundlegende Prozesse die zur Kristallisation führen: Die Keimbildung und das Kristallwachstum.

Ein Zentrum, an dem sich neue Bausteine des Kristalls anlagern können, wird als Kristallisationszentrum oder -keim bezeichnet. Es besteht dabei meist nur aus wenigen hundert Atomen bzw. Molekülen. Die Keimbildung kann in homogenen Schmelzen nach statistischen Prinzipien geschehen (homogene Keimbildung), oder es bilden sich Keime an besonderen Stellen wie Grenzflächen oder Fremdkristallphasen (heterogene Keimbildung). Ob bei der homogenen Keimbildung ein Kristallisationszentrum entsteht, hängt nach Ansätzen der physikalischen Chemie von der freien Enthalpie ΔG ab. Sie setzt sich aus dem Volumenanteil, der freiwerdenden Energie bei der Kristallisation ΔG_V und dem Oberflächenanteil der aufzuwendenden Energie gegen die Oberflächenspannung ΔG_O zusammen:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_o$$

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

mit dem Keimradius r , der Oberflächenspannung σ und der Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang Δg_v .

In Abbildung 2 ist die Abhängigkeit der freien Bildungsenthalpie vom Keimradius entsprechend der Gleichung 2.1 dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf wird deutlich, dass es einen kritischen Keimradius r^* gibt, ab dem die Reaktion freiwillig abläuft, d. h. ab dem der Keim wachsen kann. Kleinere Keime, auch als „Embryonen“ bezeichnet, können wieder in Lösung gehen.

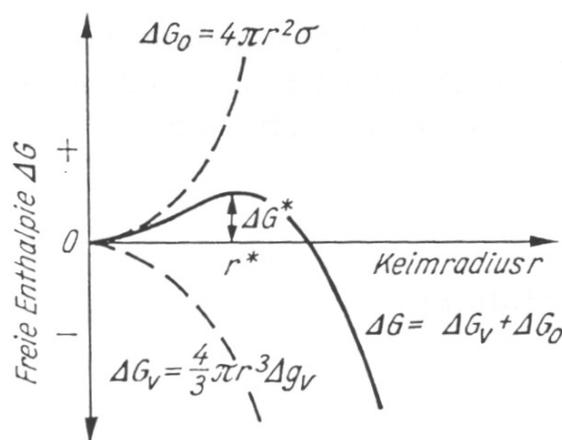


Abbildung 2: Freie Bildungsenthalpie eines Keimes in Abhängigkeit des Keimradius.

Quelle: Ref. [11]

In diesem Zusammenhang ist die Temperaturabhängigkeit des kritischen Keimradius zu beachten. Mit steigender Unterkühlung der Schmelze sinkt der kritische Keimradius. In Ref. [26] wird eine Zusammenfassung über den bisherigen Erkenntnisstand zur homogenen Kristallisation gegeben. Demnach kann ΔG^* auch als thermodynamische Barriere für die Keimbildung betrachtet werden. Nach der klassischen Keimbildungstheorie (CNT, engl.: classical nucleation theory) kann die stationäre homogene Keimbildung durch:

$$I_{st} = I_0 e^{\left(\frac{\Delta G^* + \Delta G_b}{k_b T} \right)} \quad (2.2)$$

ausgedrückt werden. I_{st} ist die Keimbildungsrate, also die Zahl der überkritischen Kristallisationszentren, welche in einer Zeiteinheit und einer Volumeneinheit des

Systems gebildet werden. Der exponentielle Vorfaktor I_0 ist nur schwach von der Temperatur abhängig und variiert für verschiedene Systeme. Die BOLTZMANN-Konstante k_B und die Temperatur T tauchen in der Exponentialfunktion im Nenner auf. ΔG_D wird hier als die Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung einer „Struktureinheit“ der Schmelze zu einem Keim angenommen und stellt die kinetische Barriere zur Keimbildung dar. In erster Näherung wird sie oft durch die Aktivierungsenthalpie des viskosen Fließens ΔG_η ersetzt.

Um nun die Keimbildungsrate und somit den Grad der Kristallisation zu erhöhen, könnte die Unterkühlung ΔT der Schmelze erhöht werden, was die kritische Keimgröße erniedrigt. Für die Kristallisation wird dieser Eingriff allerdings problematisch wenn die Unterkühlung so stark ist, dass die ansteigende kinetische Barriere weitere Keimbildung verhindert, d. h. die Diffusion der entsprechenden Komponenten wird behindert. Es muss also ein Maximum der Keimbildung bei einer bestimmten Temperatur geben. Eine zweite Variante wäre die Verringerung der freien Keimbildungsenthalpie ΔG^* , also der thermodynamischen Barriere. Hierbei spielt die Existenz von Fremdpartikeln und Phasengrenzen in der Schmelze eine wichtige Rolle, an welchen die heterogenen Keimbildung stattfinden kann. Diese führen zu einer Verringerung der Arbeit, die geleistet werden muss, um neue Oberflächen zu schaffen. Voraussetzung dafür ist die Benetzung des Fremdkeimes. Am Beispiel der Kondensation an einer ebenen Fläche soll die Reduzierung der thermodynamischen Barriere verdeutlicht werden [26].

$$\Delta G_{heterogen}^* = \Delta G_{homogen}^* \Phi, \quad \Phi = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \quad (2.3)$$

Abhängig von dem Benetzungskontaktwinkel θ kann Φ Werte zwischen Null und Eins annehmen. Damit wird deutlich, dass $\Delta G_{heterogen}^* < \Delta G_{homogen}^*$ gilt. Die heterogene Keimbildung spielt vor allem bei der gesteuerten Kristallisation eine wichtige Rolle, da häufig Keimbildner wie Edelmetalle, verschiedene Fluoride und Sulfide sowie die Oxide TiO_2 , ZrO_2 und P_2O_5 eingesetzt werden um die Keimbildung einer bestimmten Phase zu fördern, bzw. überhaupt erst zu ermöglichen [27].

Wenn die entstandenen Keime wachsen können spricht man vom Keim- bzw. Kristallwachstum. Mit der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Keimbildung hat sich TAMMANN beschäftigt [28]. Die sogenannten TAMMANN'schen Kurven in Abbildung 3 zeigen den Zusammenhang zwischen Keimbildung KZ, Keimwachstum KG und Viskosität η in Abhängigkeit der Unterkühlung ΔT . Die Viskosität steigt mit sinkender Temperatur, also steigender Unterkühlung, stark an. Beim Abkühlen unter die Schmelztemperatur T_s erreicht man zunächst das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit und gelangt dann mit steigender Unterkühlung zum Maximum der Keimbildungsrate bei tieferen Temperaturen. Je weiter die beiden Maxima voneinander entfernt sind, desto leichter erstarrt die Schmelze glasig. Die gebildeten Keime finden keine optimalen Wachstumsbedingungen vor.

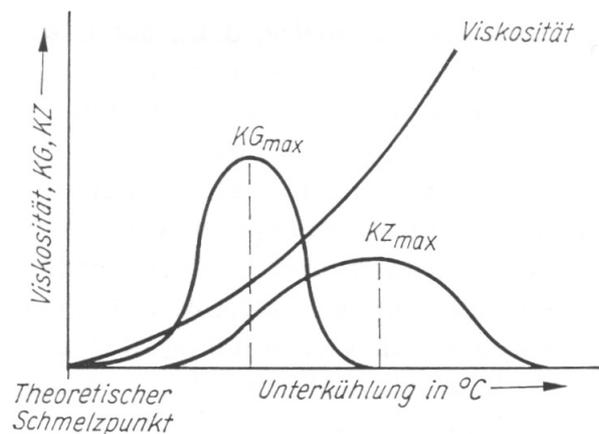


Abbildung 3: Schematischer Verlauf einer TAMMANN'schen Kurve mit der Abhängigkeit der Keimbildung KZ, Keimwachstumsgeschwindigkeit KG und Viskosität von der Unterkühlung bei einer Schmelze, die leicht glasig erstarrt.

Quelle: Ref. [11]

Bei Temperaturen oberhalb von T_s muss die Kristallwachstumsgeschwindigkeit negativ sein und nicht, wie die Abbildung 3 vermuten lässt, gegen Null gehen. Das bedeutet, dass sich bereits gebildete Kristalle auflösen wenn der Schmelzpunkt überschritten wird. Eine bessere Darstellung der Wachstumsgeschwindigkeit liefert Abbildung 4 basierend auf experimentellen Ergebnissen am Beispiel GeO_2 .

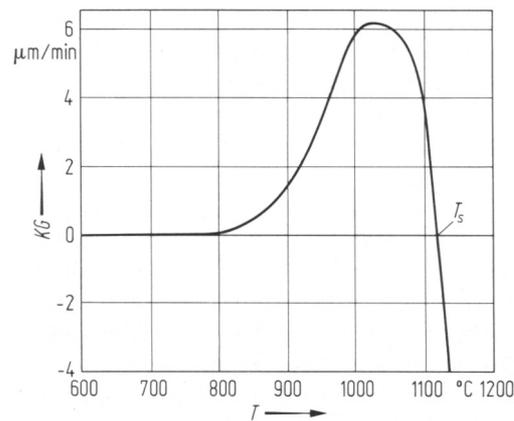


Abbildung 4: Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit KG von GeO_2 .

Quelle: Ref. [27]

2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht es, schnelle und zuverlässige Aussagen über die kristallisierten Phasen einer Probe zu gewinnen. Im Folgenden werden einige theoretische Grundlagen dazu erläutert.

2.3.1 Beugung der Röntgenstrahlung

Die Streuung der kohärenten Röntgenstrahlung am periodischen Gitter eines Kristalls wird als Beugung der Röntgenstrahlen am Kristall bezeichnet. Den Hauptstreubetrag liefert der reziproke Gitterpunkt. Die Ausdehnung der reziproken Gitterpunkte führt zu einer Verbreiterung des Beugungsreflexes bei der experimentellen Registrierung, d. h. die Kristallitgröße beeinflusst die Breite und Form der Beugungsreflexe im Röntgendiffraktogramm. Die Beschreibung erfolgt durch charakteristische Kenngrößen in dem Messintervall L von θ_1 bis θ_2 und ist in Abbildung 5 dargestellt. Wird der Untergrund durch eine Basislinienkorrektur abgezogen ergibt sich eine Intensität $I_0 = I_{max} - I_{U0}$ bei θ_0 . Bei halber Höhe ($I_0/2$) wird die Halbwertsbreite HB , oder auch FWHM (engl.: Full Width at Half Maximum) genannt, definiert.

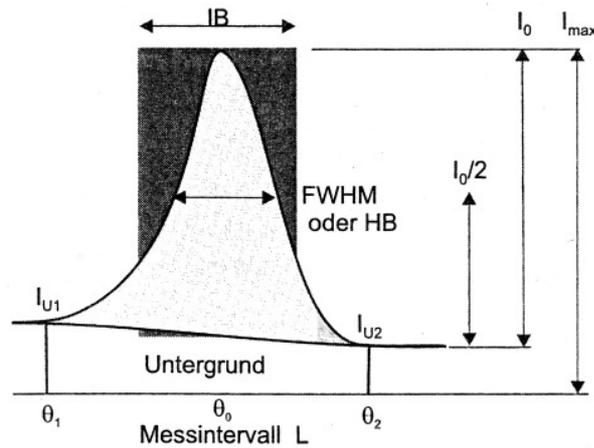


Abbildung 5: Kenngrößen eines Beugungsreflexes.

Quelle: Ref. [29]

Das gemessene Beugungsprofil $Y(2\theta)$ ist durch physikalische Einflüsse $S(2\theta)$ aber auch durch Geräteinflüsse $G(2\theta)$ verbreitert.

$$Y(2\theta) = S(2\theta) \times G(2\theta) \quad (2.4)$$

Eine geometrische Veranschaulichung der Röntgenbeugung liefert die BRAGG-Gleichung 2.5. Hier führt die Reflexion an einer Netzebenenschar mit ihrem Netzebenenabstand d_{hkl} zur Röntgenbeugung. Es kommt nur dann zur Reflexion, wenn der Winkel θ zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene, auch Glanzwinkel genannt, bestimmte Werte annimmt (siehe Abbildung 6).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

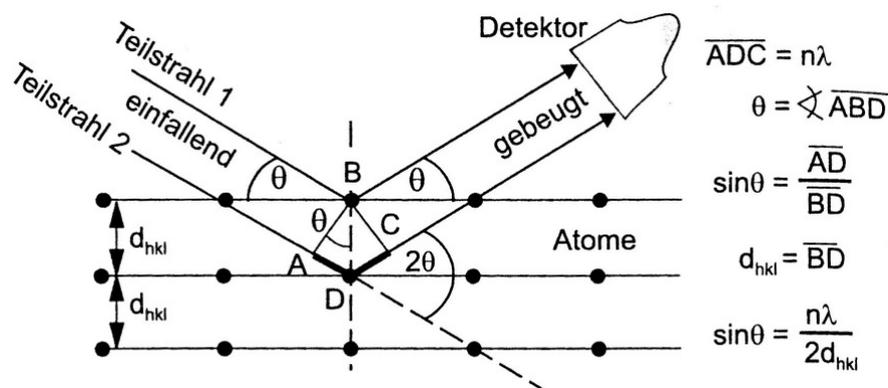


Abbildung 6: Geometrische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen.

Quelle: Ref. [29] (geändert)

Die BRAGG-Gleichung lässt sich in die Vektorform überführen und daraus kann die sogenannte EWALD-Kugel konstruiert werden. Die EWALD-Konstruktion ist eine weitere

geometrische Interpretation der Beugungsbedingungen. Weitere Ausführungen sind dazu in Ref. [29] näher behandelt.

Bei sehr kleinen Kristalliten gilt die BRAGG'sche Gleichung nicht mehr. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung 2.5 sind unendlich viele Netzebenen, an denen Röntgenquanten reflektiert werden und sich nur dann zu einer messbaren Intensität aufaddieren können, wenn der Gangunterschied genau $n\lambda$ beträgt. Sind nur wenige Netzebenen vorhanden, so werden sich die Anteile der Schichten nicht mehr gegenseitig aufheben. Je kleiner der Kristallit ist, desto stärker darf die Abweichung vom Glanzwinkel θ sein [30]. Somit wird der Röntgenreflex verbreitert.

Die mittlere Größe eines zum Beugungsreflex beitragenden Kristalls \tilde{d} kann mittels SCHERRER-Gleichung bestimmt werden [31].

$$\tilde{d} = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.6)$$

λ – verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Mit Gleichung 2.6 kann die mittlere Kristallitgröße aus der Verbreiterung der Reflexe mittels SCHERRER-Gleichung ermittelt werden. Der Faktor K hängt von der verwendeten Methode der Breitenbestimmung des Röntgenreflexes (FWHM oder IB) aber auch von der Form des Kristalls ab. Bei Verwendung der Halbwertsbreite im kubischem Kristallsystem ist $K = 0,89$. Bei der Halbwertsbreite B muss die gerätebedingte Verbreiterung des Röntgenreflexes berücksichtigt werden. Durch Messung eines einkristallinen Standards, z. B. Silicium, kann die entsprechende Halbwertsbreite B_{Si} von der gemessenen B_{Probe} abgezogen werden [32]:

$$B = B_{Probe} - B_{Si} \quad (2.7)$$

Eine Abschätzung des Fehlers liefert die Methode der Größtfehlerabschätzung:

$$\Delta \tilde{d} = \left| \frac{\partial \tilde{d}}{\partial B} \right| \cdot \Delta B + \left| \frac{\partial \tilde{d}}{\partial \theta} \right| \cdot \Delta \theta \quad \text{bzw.} \quad (2.8)$$

$$\Delta \tilde{d} = \left| \frac{K \lambda}{\cos \theta} \cdot -\frac{1}{B^2} \right| \cdot \Delta B + \left| \frac{K \lambda}{B} \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \right) \right| \cdot \Delta \theta \quad ,$$

wobei in diesem Fall nur die Bestimmung der Halbwertsbreite und der Glanzwinkel θ als fehlerbehaftet angenommen werden. Streng genommen sind auch die Wellenlänge λ und der Faktor K mit einem gewissen Fehler behaftet, was aber vernachlässigbar ist. Der Fehler der Halbwertsbreite ΔB setzt sich aus der Berechnung der Standardabweichung $\sigma = \frac{w}{2}$ bei einer Anpassung des Röntgenreflexes durch die GAUSS-Funktion und der Schrittweite bei der Aufnahme des Röntgendiffraktogrammes $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ zu

$$\Delta B = \sqrt{\ln 4} \cdot \Delta w + \Delta 2\theta \quad (2.9)$$

zusammen.

Ein weiterer Effekt, der zur Verbreiterung des Röntgenreflexes beiträgt, sind Gitterspannungen. Sie können z. B. durch mechanische Spannungen hervorgerufen werden und verzerren die Elementarzellen, so dass auch die Netzebenenabstände einer Netzebenenschar variieren und damit die 2θ -Werte der Reflexe verschoben werden. Sind die Spannungen gleichmäßig in Zug- bzw. Druckrichtung verteilt, so beobachtet man eine Verschiebung des Röntgenreflexes zu kleineren bzw. größeren Winkeln (siehe Abbildung 7 b). Ist allerdings eine ungleichmäßige Verteilung von Zug- und Druckspannungen zu verzeichnen, verbreitert sich der Röntgenreflex entsprechend der Verteilung der d_{hkl} -Werte (siehe Abbildung 7 c) und eine Abweichung von der GAUSSform des Reflexes ist zu verzeichnen.

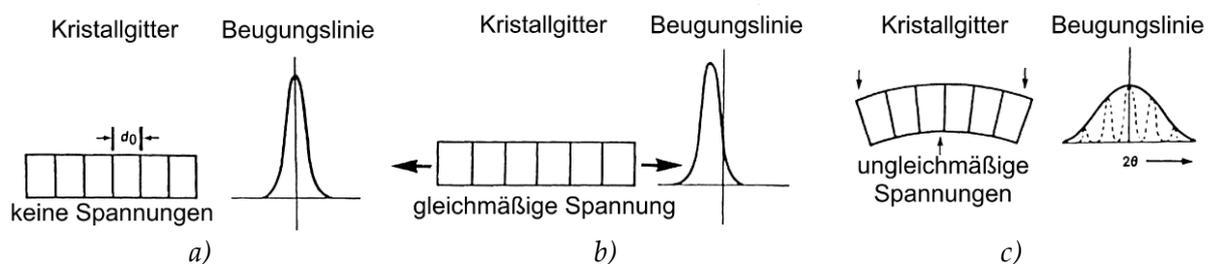


Abbildung 7: Einfluss von Spannungen auf die Elementarzellen und den Röntgenreflex.

Quelle: Ref. [32]

Durch die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kristall- und Restglasphase können Spannungen entstehen [33]. Bei sphärischen oder annähernd sphärischen Partikeln bzw. Kristalliten ist der Druck isostatisch d. h. die

Spannungen sind gleichmäßig verteilt. Daher wird in diesem Fall keine bzw. eine vernachlässigbare Verbreiterung der Röntgenreflexe durch Spannungen zu beobachten sein und die Anwendung der SCHERRER-Gleichung (Gleichung 2.6) zur Bestimmung der mittlere Kristallitgröße ist gerechtfertigt.

2.3.2 Quantitative Phasenanalyse

Ziel der quantitativen Phasenanalyse, auch QXRD (engl.: Quantitative X-ray Diffraction) genannt, ist die Bestimmung der mengenmäßigen Verteilung einer Kristallphase in der Probe. Dazu werden die Intensitäten bzw. Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Röntgenreflexe ausgewertet. Die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung ist stark von der Vorbereitung der Röntgenprobe abhängig. Die zu analysierende Phase sollte gleichmäßig in der Probe verteilt sein. Das bedeutet eine sorgfältige Pulverisierung und Homogenisierung.

Ein Röntgendiffraktogramm kann mittels Fundamentalparameteranalyse (FPA) komplett als Funktion dargestellt werden. Hierbei wird versucht, jeden Messpunkt eines Diffraktogrammes mit einer analytischen Funktion zu beschreiben. Das Beugungsprofil $Y(2\theta)$ wird dabei durch die Faltung des Emissionsprofils W mit den Fundamentalparametern F_i ausgedrückt.

$$Y(2\theta) = W \times F_1(2\theta) \times F_2(2\theta) \times \dots \times F_i(2\theta) \quad (2.10)$$

Die einzelnen Fundamentalparameter sind analytische Funktionen und stehen jeweils für Geräteparameter wie bspw. Blendengeometrien oder Probenkipfung als auch für Probenparameter wie bspw. Korngröße, Absorptionskoeffizient oder Gitterverzerrungen. Durch rechnergestütztes RIETVELD-Verfahren, ursprünglich zur Verfeinerung von Kristallstrukturen entwickelt, wird die Profildfunktion dem experimentell ermittelten Diffraktogramm nach der Methode der kleinsten Quadrate simultan angepasst. Dieses Verfahren ist somit nicht in der Lage eine Kurve zu generieren, sondern verfeinert lediglich ausgewählte Parameter, die bereits vorher bekannt waren bzw. angenommen wurden [34]. Programme wie TOPAS [35] sind in der Lage nicht nur Kristallitgrößen mit der RIETVELD-Methode auszugeben sondern auch die

mengenmäßige Verteilung der kristallinen Phase(n). Bei rein kristallinen Proben ist diese Methode ein standardloses Verfahren. Sind die Proben allerdings partiell glasig muss ein Standard hinzugefügt werden. Nach der Methode des Internen Standards wird der Probe ein Standardmaterial (z. B. α -Al₂O₃) bekannter Konzentration (Optimum zwischen 20 und 30 Gew.-% [36]) hinzugegeben. Die Intensitätsverhältnisse zwischen dem Standard und der zu bestimmenden kristallinen Phase der Probe werden für die Auswertung verwendet.

2.4 Viskosität

Die Viskosität η ist ein Maß dafür, welche Kraft aufgebracht werden muss, um zwei Schichten einer Flüssigkeit gegeneinander zu verschieben. Die Viskosität wird auch als die Zähigkeit einer Flüssigkeit bezeichnet. Bei hoher Viskosität muss eine größere Kraft aufgebracht werden und die Flüssigkeit verhält sich eher zäh. Bei der Darstellung der Temperaturabhängigkeit wählt man häufig die Auftragung von $\lg \eta$ als Funktion von $1/T$ (ARRHENIUS-Darstellung). Durch den BOLTZMANN-Ansatz:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (2.11)$$

mit der universelle Gaskonstante R und η_0 als Konstante erhält man somit direkt aus der Steigung L der Geraden die Aktivierungsenergie der Viskosität E_η :

$$L = \frac{E_\eta}{2,3 R} \quad (2.12)$$

Die Gleichung 2.11 gilt streng genommen nur für eine Flüssigkeit, in der sich kugelförmige Teilchen bewegen bei nicht-gerichteten Bindungen und einer konstanten, temperaturunabhängigen Aktivierungsenergie E_η . Bei Gläsern wird deshalb häufig über ein größeres Temperaturintervall experimentell eine Abweichung von diesem Verhalten beobachtet. Betrachtet man kleine Bereiche, bei sehr hoher oder niedriger Viskosität, ist die Beschreibung mit Gleichung 2.11 gültig. Weitere Überlegungen führten zu Modifikationen der Gleichung 2.11 und der

Einführung zusätzlicher Parameter wie bspw. in der VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung:

$$\eta = A e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (2.13)$$

mit A , B und T_0 als Konstanten oder in dem Ansatz von AVRAMOV in Refs. [37], [38] mit

$$\eta = \eta_0 e^{\left(2,3(13,5 - \lg \eta_0) \left(\frac{T_g}{T}\right)^\alpha\right)} \quad (2.14)$$

Der Parameter η_0 stellt den Viskositätswert bei $T \rightarrow \infty$ dar und α ist ein dimensionsloser Parameter, der die „Länge“ des Glases beschreibt, also die Steilheit oder Flachheit der Viskositätskurve. Dabei kann α Werte ≥ 1 annehmen. Ein langes Glas, hat den Wert 1 (flacher Kurvenverlauf) während in „labileren“ Systemen, d. h. kurzen Gläsern, α ansteigt. Bei Gleichung 2.14 wird eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie $E_\eta(T)$ mit:

$$E_\eta(T) = 2,3(13,5 - \lg \eta_0) \left(\frac{T_g}{T}\right)^\alpha RT \quad (2.15)$$

beschrieben. Die Anpassung der experimentellen Ergebnisse durch Gleichung 2.14 weist im Vergleich zur Gleichung 2.13 geringere Fehler in der Abweichung auf [39].

In der Literatur gibt es keine einheitliche Meinung über den Viskositätswert bei T_g , zumal es sich bei T_g vielmehr um einen Übergangsbereich handelt als um eine konkrete Temperatur. Der dekadische Logarithmus der Viskosität $\lg \eta$ in einem Bereich von 13 bis 14,5 dPa·s wird in Ref. [11] als Wert für den T_g angegeben, welcher sich wiederum auf die DIN 52324 stützt. Der dilatometrische Erweichungspunkt T_d ist mit $\lg \eta = 11,3$ dPa·s angegeben. In Ref. [40] wird für verschiedene Gläser ein T_g im Bereich von $\lg \eta(T_g) = 12,3$ bis 13,8 dPa·s angegeben. AVRAMOV benutzt in Ref. [41] $\lg \eta(T_g) = 13,5$ dPa·s und $\lg \eta(T_d) = 11,3$ dPa·s.

2.5 Diffusion

Als Diffusion kann man allgemein den Materiefluss unter Einwirkung eines chemischen oder elektrochemischen Potentialgradienten verstehen. Das erste

FICK'sche Gesetz beschreibt die Teilchenstromdichte J entlang eines Konzentrationsgradienten dc/dx :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.16)$$

Der Proportionalitätsfaktor D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet und trägt die Einheit $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Um instationäre Vorgänge, d. h. örtlich und zeitlich variable Prozesse,

zu beschreiben, ergibt sich unter Beachtung der Massenerhaltung $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$ aus

Gleichung 2.16 das zweite FICK'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

für konstante Diffusionskoeffizienten und

(2.17)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten.

Mit möglichst einfachen Randbedingungen lassen sich mathematisch überschaubare Lösungen der Differentialgleichung 2.17 finden. Das lässt sich unter anderem dadurch erreichen, dass die betrachteten Systeme groß genug sind, d. h. die Begrenzungen außerhalb der Diffusionszone liegen und man so von „unendlichen Halbräumen“ sprechen kann. Ist bei konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten der Konzentrationsunterschied im reagierenden System klein genug gewählt, kann man mit einem konstanten mittleren D rechnen. Spezielle Lösungen lassen sich mit folgenden Annahmen ermitteln: i) für $x = -\infty$ bis $x = 0$ liegt eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung $c = c_0$ vor und ii) für $x > 0$ ist $c = 0$. Mit Hilfe der Einführung der Fehlerfunktion $\text{erf}(x)$:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz \quad (2.18)$$

lässt sich das zweite FICK'sche Gesetz unter den gegebenen Bedingungen lösen:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.19)$$

Die graphische Darstellung für verschiedene Zeiten t ist in Abbildung 8 eingetragen.

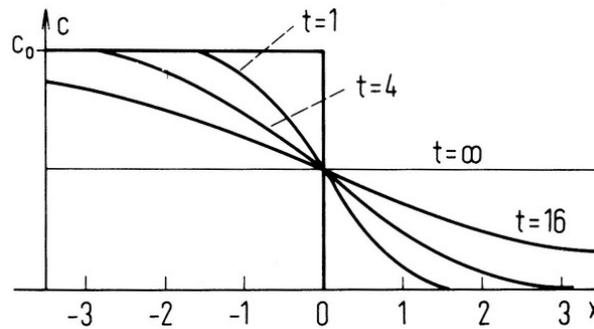


Abbildung 8: Spezielle Lösung des zweiten FICK'schen Gesetzes für $c = c_0$ ($x < 0$) und $c = 0$ ($x > 0$) bei verschiedenen Zeiten.

Quelle: Ref. [42]

Weitere Lösungen der Differentialgleichung 2.17 für spezielle Fälle und Randbedingungen werden in den Refs. [42], [43] und [44] diskutiert.

Unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient von der Konzentration abhängig ist, kann nach der Methode von BOLTZMANN und MATANO $D(c)$ aus einem Diffusionsversuch experimentell bestimmt werden. Randbedingung ist hier die Konzentrationsunabhängigkeit des Molvolumens im betrachteten binären System. Die MATANO-Ebene wird bei $x_m = 0$ definiert (siehe Abbildung 9 b) und kann über

$$\int_0^{c_0} x dc = 0 \quad \text{bzw.} \quad \int_{-\infty}^{x_m} c dx - \int_{x_m}^{+\infty} (1-c) dx = 0 \quad (2.20)$$

bestimmt werden. Da es in der Praxis häufig schwierig ist diesen Punkt experimentell zu markieren bzw. hinterher festzulegen, wird eine Lösung im allgemeinen Koordinatensystem $x = x + \alpha$ angegeben zu:

$$D(c) = \frac{1}{2t \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x} \left[(1-c(x)) \int_{-\infty}^x c dx + c(x) \int_x^{+\infty} (1-c) dx \right] . \quad (2.21)$$

Eine graphische Veranschaulichung der Parameter aus Gleichung 2.21 ist in Abbildung 9 a) zu sehen.

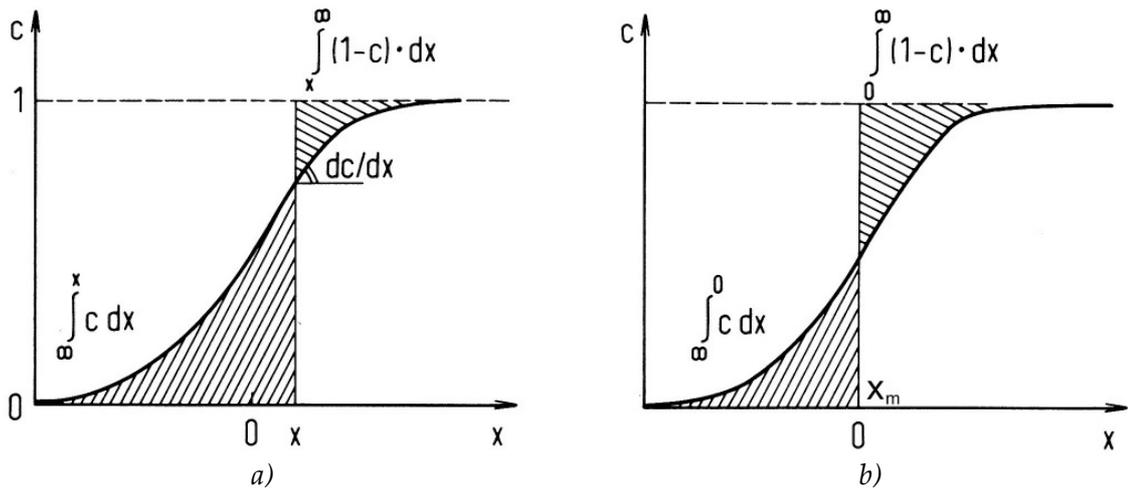


Abbildung 9: a) Auswertung des Konzentrationsprofils und b) Bestimmung der MATANO-Ebene nach BOLTZMANN und MATANO.

Quelle: Ref. [42]

3 Experimentelles

Es wurden Gläser im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mit den fluoridischen Komponenten BaF_2 und KF hergestellt. Als Rohstoffe wurden SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , BaF_2 und KF verwendet. Die genaue Herkunft der Rohstoffe ist im Anhang A-1 aufgeführt.

Nach dem Einwiegen des Gemenges mit einer Genauigkeit von 0,01 g erfolgte die Durchmischung. Eine gute Homogenisierung ist eine wichtige Voraussetzung für die spätere Homogenität und Schlierenfreiheit des Glases [45]. Das Gemenge für 200 g Glasschmelze wurde in einem Platintiegel in den Silitstabofen bei 1360 bis 1390 °C für etwa 30 bis 40 min eingelegt. Um die Verdampfung und den Verlust an leicht flüchtigen Komponenten zu minimieren, wurde der Tiegel abgedeckt. Danach folgte die Umsetzung in einen Superkanthalofen für die Läuterung bei 1590 °C und 1,5 h. Nach dem Läutern wurde die Glasschmelze auf einen Kupfer- oder Messingblock gegossen. Bei einigen Proben war ein Abpressen durch einen Kupferstempel notwendig, um größere Abkühlgeschwindigkeiten zu erreichen und spontane Kristallisation zu verhindern. Das noch glühende Glas wurde dann in einen Kühlofen überführt. Der Kühlofen wurde auf eine Temperatur oberhalb T_g des Glases vorgeheizt. Das heiße Glas kühlte nun mit der gegebenen Abkühlgeschwindigkeit des Ofens langsam bis auf Raumtemperatur ab (siehe Anhang A-2). Durch dieses Vorgehen werden thermische Spannungen im Glas abgebaut, die ansonsten ein anschließendes Bearbeiten wie z. B. Schneiden, Schleifen oder Polieren für die Probenpräparation erschweren würden.

Einige Gläser wurden für eine bessere Homogenität bei 1500 °C wiederaufgeschmolzen und währenddessen gerührt. Dafür wurde ein Induktionsofen gewählt, in dem ein Rührer von oben eingeführt werden kann. Als Rührer kamen ein Flügelrührer oder ein Flaggenrührer aus Platin zum Einsatz (siehe Abbildung 10). Die Rührzeit betrug 10 bis 20 min bei einer Drehzahl von 25 min^{-1} . Der Tiegel wurde mit einem Korunddeckel abgedeckt oder beim Rühren eine Konstruktion eines zweiteiligen Korunddeckels mit einem Loch in der Mitte verwendet.

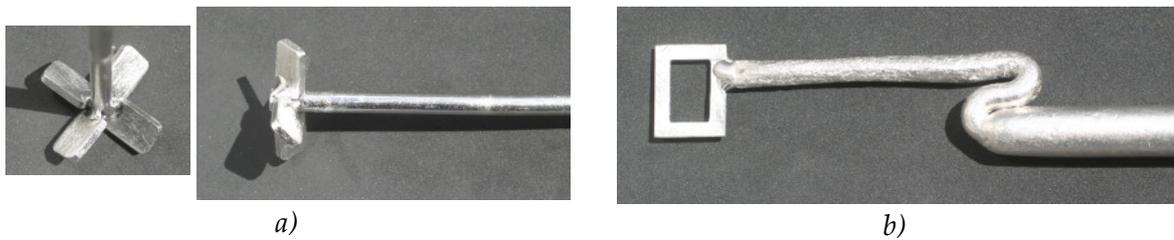


Abbildung 10: Verwendete Typen an Rührern beim Wiederaufschmelzen.
a) Flügelrührer und b) Flaggenrührer

Anschließend wurde das Glas analog dem ersten Einschmelzen gegossen und in einem Kühllofen langsam und spannungsarm bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Gläser wurden im weiteren Verlauf einer einstufigen Temperaturbehandlung im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C für unterschiedliche Haltezeiten von 2 bis 160 h unterzogen. Die Temperaturbehandlung der Proben einer Versuchsreihe wurden immer im selben Ofen durchgeführt. Das diente vor allem der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Als Aufheizrate wurde $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt. Als Temperofen wurde der Nabertherm Modell N 11/H verwendet. Nach Ende der Haltezeit wurde der Ofen abgeschaltet und kühlte mit der entsprechenden Abkühlrate von 1 bis $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf Raumtemperatur ab. Für die spätere Präparation des getemperten Glases zur elektronenmikroskopischen Untersuchung erwies sich eine Abkühlrate von $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ als günstig um thermische Spannungen zu vermeiden, die beim Dimpeln zur Zerstörung der Probe führten. Für die Untersuchung der Aufheiz- und Abkühlraten in Kapitel 4.1.4 wurde der Ofen Programat P80 IVOCLAR verwendet, welcher Aufheizraten von 30 bis $120 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ermöglicht.

Für die Experimente zur Diffusion wurden zwei Quader aus dem Glas B0 (0 Mol-% BaF_2) und B3 (3 Mol-% BaF_2) mit den Maßen von ca. $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ bis $15 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ geschnitten und einseitig poliert. Die polierten Flächen wurden aufeinander gelegt, sodass im Temperofen die Probe B0 unten lag und die Probe B3 oben auf. Zur Beschwerung wurden ca. 70 g beaufschlagt, was einer Kraft von rund 687 N entspricht. Anschließend wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 580 und 680 °C getempert. In Abbildung 11 ist schematisch dargestellt wie die Glasproben aneinandergesetzt, nach der Temperaturbehandlung geschnitten und die Querschnittsfläche analysiert wurde. Für eine sichere Bearbeitung während der Probenpräpa-

ration wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet. Die Querschnittsfläche wurde anschließend poliert und eine Linienanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

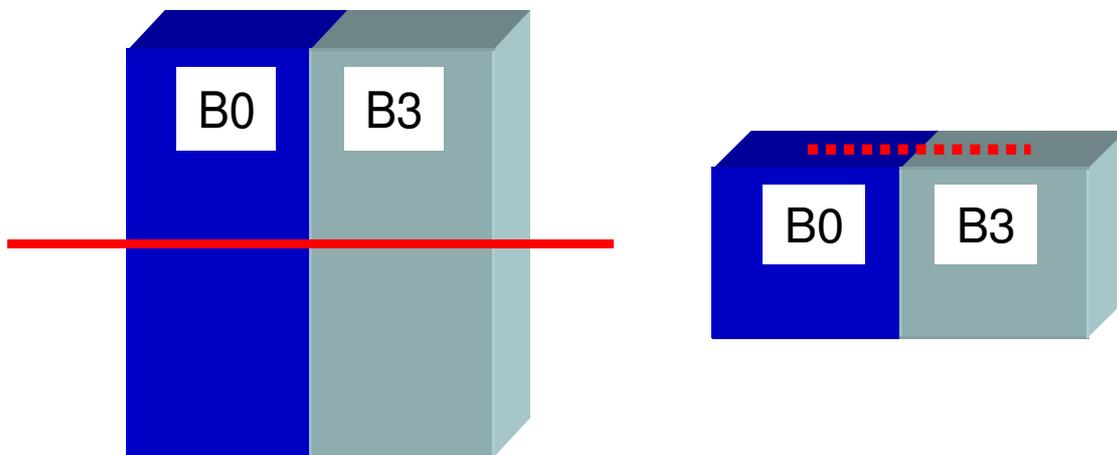


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Probenbereitung für Diffusionsversuche.

3.1 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD, engl.: X-Ray Diffraction) kann das Glas bzw. die Glaskeramik sehr schnell und zuverlässig auf kristalline Phasen untersucht werden. Zum Einsatz kam die Röntgenpulverdiffraktometrie nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren. Die Proben wurden dafür in einem Stahlmörser zerkleinert und anschließend in einer Kugelmühle für 20 bis 30 min fein gemahlen. Das verwendete Gerät Siemens D5000 ist in der BRAGG-BRENTANO-Geometrie angeordnet. Diese Bezeichnung steht für die Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Detektor und entspricht dem Standard für diese Art von Röntgengeräten. Während der Detektor den Streuwinkelbereich von 2θ durchläuft wird der Probenhalter um θ nachgeführt. Diese Arbeitsweise wird als $2\theta - \theta$ Betrieb bezeichnet. Aufgezeichnet wird die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ und schließlich als Röntgendiffraktogramm ausgegeben. Die auftretenden Röntgenreflexe können im Abgleich mit einer JCPDS-Datenbank (engl.: Joint Committee on Powder Diffraction Standards) den entsprechenden Kristallphasen zugeordnet werden.

Für die quantitative Analyse der Kristallphase wurde den Proben 25 Gew.-% Al_2O_3 als Interner Standard hinzugefügt. Die Mischung erfolgte durch Aufschwemmen mit

Aceton in einem Achatmörser. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme wurden durch die Software TOPAS [35] mit der RIETVELD-Methode nach dem Prinzip der Fundamentalparameteranalyse ausgewertet.

3.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Bei der Differenz-Thermoanalyse wird der Temperaturunterschied zwischen der Probe und einer Referenz bei kontrolliertem Aufheizen oder Abkühlen aufgezeichnet. Es können somit Rückschlüsse auf Zustandsänderungen der Probe, bspw. Phasenumwandlungen, gezogen werden. Die DTA eignet sich gut zur Bestimmung der Transformationstemperatur T_g sowie der Kristallisationstemperatur von Gläsern. Etwa 60 mg einer Kornfraktion zwischen 250 und 315 μm wurde in einem Korundtiegel vermessen. Die Aufheizrate der Proben betrug standardmäßig 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. In einer Versuchsreihe des Kapitels 4.1.1, bei der Ergebnisse der DTA und Dilatometrie verglichen wurden, sind bei beiden Methoden Aufheizraten von 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet worden.

3.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Messung der abgegebenen bzw. aufgenommenen Wärmemenge einer Probe im Vergleich zu einer Referenz wird als dynamische Differenzkalorimetrie oder auch DSC (engl.: Differential Scanning Calorimetry) bezeichnet. Den entsprechenden Diagrammen lassen sich, ebenso wie bei der DTA, Erkenntnisse über Transformationstemperatur, Kristallisationstemperatur oder mögliche Phasenumwandlungen entnehmen. Am Otto-Schott-Institut wurde das Mettler Toledo DSC 822 verwendet. Etwa 3 bis 4 mg einer pulverförmigen Probe konnte in einem Aluminium- oder Platintiegel bis zu einer Temperatur von 650 $^{\circ}\text{C}$ vermessen werden. Die DSC-Messung der Firma Schott erfolgte an kompakten Zylinderproben (10 mm Durchmesser und 20 mm Höhe) am Gerät Setaram Multi HTC 96 bis zu einer Temperatur von 1000 $^{\circ}\text{C}$.

3.4 Dilatometrie

Die Messung der thermischen Ausdehnung als Funktion der Temperatur erfolgte im Dilatometer Netzsch DIL 402. Die Volumen- und Längenausdehnung eines Glases ändert sich charakteristisch mit der Temperatur und bietet somit die Möglichkeit zur Bestimmung von T_g . Die dilatometrische Erweichungstemperatur T_d des Glases wird an der Stelle definiert, an der sich die Probe nicht mehr ausdehnt, d. h. die Messkurve beschreibt oberhalb von T_g ein Maximum. Die Aufheizrate betrug standardmäßig $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.5 Dichtebestimmung

Die Dichte wurde in dem Gasverdrängungspyknometer Micromeritics AccuPyc 1330 mit Helium bestimmt. Hier kann das Volumen eines kompakten Körpers oder eines Pulvers vermessen werden und die entsprechende Dichte ermittelt werden. Aus 10 Messungen wird der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Die Genauigkeit beträgt dabei bis zu $\pm 0,0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Aufgrund möglicher Inhomogenitäten in unterschiedlichen Bereichen der Probe wurde der absolute Fehler in den entsprechenden Diagrammen in Kapitel 4 mit mindestens $\pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angegeben.

3.6 Elektronenmikroskopie

Es wurde verschiedene Arten von Elektronenmikroskopen zur Analyse der Proben verwendet. Am Otto-Schott-Institut kam das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Hitachi H-8100 und das Rasterelektronenmikroskop (REM) Jeol JSM 7001F FEM mit energiedispersiver- (EDX) und wellenlängendispersiver (WDX) Röntgenanalyse zum Einsatz. Von Partnern des Projektes INTERCONY wurde am Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) Leipzig das Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) Hitachi H-8100 sowie das TEM Jeol JEM 4010 verwendet. Das TEM am IOM Leipzig besitzt eine Punktauflösung von $1,55 \text{ \AA}$ und eine maximale

Beschleunigungsspannung von 400 keV. Jedoch war es nicht mit einer EDX-Einheit ausgestattet.

Einige Proben wurden mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl.: electron energy loss spectroscopy) untersucht. Bei dieser Methode wird die inelastische Wechselwirkung von beschleunigten Elektronen in einem bestimmten Energiebereich mit der Materie ausgenutzt und der Energieverlust der Primärelektronen in einem Verlustspektrum detektiert. Bei der Wechselwirkung mit Elektronen aus dem Inneren der Atomschalen lassen sich charakteristische Verlustspektren aufzeichnen, welche die unterschiedlichen Ionisierungsbanden bzw. -energien beschreiben. Daraus kann man bspw. eine qualitative als auch quantitative Elementanalyse der Probe durchführen.

Bei der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM, engl.: energy filtered transmission electron microscopy) wird zusätzlich nur eine bestimmte Energie der inelastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert und abgebildet. Wenn man die Ionisierungsenergie eines bestimmten Elementes auswählt, kann eine räumliche Verteilung der Konzentration des entsprechenden Elementes abgebildet werden. Eine ausführliche Beschreibung der Verfahren und Möglichkeiten wird in Ref. [46] gegeben. Als EFTEM kam das Gerät ZEISS EM 912 zum Einsatz, das bei 120 kV arbeitet und einen sogenannten „In-Column“ Omegafilter verwendet. Die Punktanalysen mittels EELS wurden an einem TEM des Typs FEI TITAN 80-300 ebenfalls mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV am „Center for Electron Nanoscopy, Technical University Denmark“ durchgeführt.

Für die Analyse im TEM wurden den entsprechenden Glasproben mittels Ultraschallbohrer dünne Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 150 µm ausgebohrt. Diese wurden anschließend durch Dimpeln bzw. Ionenätzen weiterbearbeitet, um ein Loch in der Mitte zu erzeugen, dessen Ränder dünn genug sind, um Elektronenstrahlung zu transmittieren.

Für das Abdruckverfahren, oder auch Replicaverfahren genannt, wird ein Abdruck der Oberflächentopografie angefertigt [47]. Dafür wurde die entsprechende Probe

mit einer Kohlenstoff-Platin-Iridium Schicht bedampft und anschließend in einem Säurebad behandelt. Dabei wurde die Oberfläche des Glases angeätzt und die bedampfte Schicht als Folie abgelöst. Das Säurebad bestand aus einem 1:1-Gemisch aus Flusssäure (5%-ig) und Salpetersäure (20%-ig). Die Ätzdauer betrug 10 bis 15 s. Anschließend konnte der Abdruck im TEM untersucht werden. Das Auflösungsvermögen ist bei dieser Methode hauptsächlich durch die Eigenstruktur der Schicht auf etwa 3 bis 4 nm begrenzt.

3.7 Viskosimetrie

Die Viskosität wurde in Abhängigkeit der Temperatur für ausgewählte Gläser bestimmt. Bei niedriger Viskosität kam das Rotationsviskosimeter Bähr VIS 403 zum Einsatz. In der Glasschmelze wurde mittels eines zylinderförmigen Drehkörpers das Drehmoment als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Das Balken-Biege-Viskosimeter Bähr VIS 401 eignet sich für höhere Viskosität. Glasproben mit Abmessungen von 4 x 5 x 50 mm und 5 x 5 x 50 mm wurden nach dem Prinzip der 3-Punkt-Biegung bei einer bestimmten Kraft die Durchbiegung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur bei einer vorgegebenen Aufheizgeschwindigkeit von 10 K·min⁻¹ untersucht.

3.8 Brechzahlbestimmung

Die Brechzahl der Gläser wurde mit dem Pulfrich-Refraktometer PR2 VEB Carl Zeiss Jena nach dem V-Refraktometer Prinzip ermittelt. Dabei ist abhängig von der Homogenität der Probe eine Genauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ zu erreichen.

3.9 Fluoreszenz- und Transmissionsspektroskopie

Für die Messungen der Transmissionsspektren wurde das Gerät UV-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer Shimadzu UV-3101 PC verwendet. Als Lichtquelle diente eine Deuterium bzw. Halogenlampe und ermöglichte somit einen Arbeits-

bereich von 190 bis 3200 nm. Die Wellenlängenselektion erfolgte über Gittermonochromatoren. Die Genauigkeit der Messung wird vom Hersteller mit $\pm 0,3$ bzw. $\pm 1,6$ nm im UV-VIS bzw. IR-Bereich angegeben.

Die Fluoreszenzspektren sind mit dem Gerät Spektrofluorophotometer RF-5301 PC der Firma Shimadzu aufgenommen worden. Hier wurde eine Xenon-Lampe zur Anregung verwendet und gewährleistete einen Arbeitsbereich von 220 bis 900 nm mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5$ nm.

Bei der dynamischen Fluoreszenzmessung kam ein Eigenbau des Otto-Schott-Institutes zum Einsatz. Mit diesem Messaufbau war es möglich, nach Anregung mit einem gepulsten N_2 -Laser (MSG 800), das Fluoreszenzabklingverhalten (Fluoreszenzlebensdauer) spektral als auch zeitlich aufgelöst zu detektieren. Mit diesem Aufbau waren zuverlässige Messungen bis in den μs -Bereich möglich.

3.10 Fluoridanalyse

Die Analyse des Fluorgehaltes wurde auf unterschiedliche Weisen bestimmt. Bei dem Verfahren nach PIETZKA und EHRLICH [48] wurde ein Soda-Pottasche-Aufschluss der Probe gemacht. Anschließend wurde durch Wasserdampfdestillation das Fluorid in das Destillat überführt. Nach der Konditionierung wurde eine Fluorverbindung ausgefällt und durch Titration der Fluoridgehalt bestimmt. Die Nachweisgrenze des Verfahrens lag bei etwa 100 ppm Fluorid. Im Rasterelektronenmikroskop war die quantitative Bestimmung von Elementen mittels EDX-Technik möglich. Im Rahmen des Projektes INTERCONY wurde von Projektpartnern des CSIC-Madrid eine Elementanalyse der Probe mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, engl.: X-ray fluorescence spectroscopy) durchgeführt.

3.11 Kernspinresonanzspektroskopie (MAS-NMR)

Zur Untersuchung der Glasstruktur kam vor allem die Kernspinresonanzspektroskopie zum Einsatz. Hierbei wurde die Probe einem starken Magnetfeld ausgesetzt,

um den Kernspin auszurichten. Die pulverförmige Probe wurde in einer speziellen Probenkammer mit einer bestimmten Frequenz rotiert (z. B. 10 bis 30 kHz) und um einen Winkel von $54,74^\circ$ gekippt (MAS, engl.: Magic Angle Spinning). Die Verkippung bewirkt eine Reduzierung der Linienbreite der magnetischen Resonanzen und störende Dipol-Dipol Wechselwirkungen der Kernspins werden eliminiert. Durch Initiieren eines kurzen elektromagnetischen Impuls (im Radiofrequenzbereich) um die Resonanzfrequenz (auch Larmor-Frequenz genannt) wurden die Spins ausgelenkt und ihr anschließendes Relaxationsverhalten detektiert und ausgewertet. Aus den entstehenden Spektren waren Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Atome und Moleküle möglich. Ausführliche Erläuterungen zur Kernspinresonanzspektroskopie sind in Ref. [49] beschrieben. Die Messungen und anschließende Auswertung der ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si und ^{23}Na -NMR wurde von den Projektpartnern am CSIC in Madrid durchgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung des Glassystems A

Bei dem Glassystem A handelt es sich um Gläser mit den oxidischen Komponenten $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ denen BaF_2 in unterschiedlichen Konzentrationen bis zu 4 Mol-% zugesetzt wurde. Zum Ausgleich des Fluoridverlustes während des Einschmelzvorgangs wurde KF hinzugefügt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Bezeichnung der einzelnen Proben sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen im Glassystem A (in Mol-%).

Probe	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	SiO_2	BaF_2	KF
A0	7,84	21,56	2	68,6	0	0
A1	7,76	19,64	1,98	67,91	1,00	1,70
A2	7,68	17,72	1,96	67,23	2,00	3,41
A3	7,60	15,80	1,94	66,54	3,00	5,11
A4	7,53	13,88	1,92	65,86	4,00	6,81

Während des Gießens der Glasposten wurde teilweise eine spontane Kristallisation von BaF_2 im Volumen beobachtet. Deshalb musste das Glas mit einem Kupferstempel auf eine Dicke von ca. 4 bis 5 mm sehr schnell abgepresst werden. So konnte die Abkühlgeschwindigkeit dahingehend gesteigert werden, dass die Proben nach dem Abkühlen amorph (Nachweis im Röntgendiffraktogramm) blieben.

Eine Erhöhung der Na_2O -Konzentration führte in einer Probe der Zusammensetzung: $3,84 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10,47 \text{ K}_2\text{O} \cdot 7,68 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 67,2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaF}_2 \cdot 6,81 \text{ KF}$ zur spontanen Kristallisation von NaF neben BaF_2 während des Abkühlens.

4.1.1 T_g als Funktion der BaF_2 -Konzentration

Die Transformationstemperatur T_g in Abhängigkeit von der BaF_2 -Konzentration, welche von 0 bis 4 Mol-% variiert wurde, ist in Abbildung 12 zu sehen. Die entsprechenden Glaszusammensetzungen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der T_g nimmt mit zunehmender BaF_2 -Konzentration nichtlinear von 550 auf 460 °C bei 4 Mol-% BaF_2 ab.

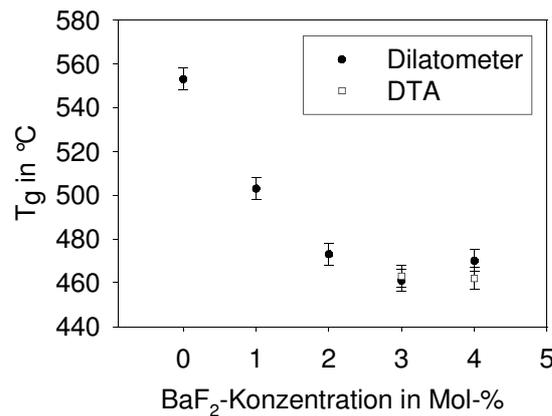


Abbildung 12: T_g als Funktion der BaF_2 -Konzentration im Glassystem A.

4.1.2 Brechzahl als Funktion der BaF_2 -Konzentration

In Abbildung 13 ist die wellenlängenabhängige Brechzahl in Abhängigkeit von der BaF_2 -Konzentration dargestellt. Bei der Wellenlänge n_e (546 nm) sinkt die Brechzahl von 1,5036 ohne BaF_2 auf 1,4996 bei 4 Mol-% BaF_2 ab. Der Verlauf ist parallel zu den anderen vermessenen Wellenlängen. Die Hauptdispersion $n_F - n_C$ ist bei allen Proben in etwa gleich und beträgt rund 0,008.

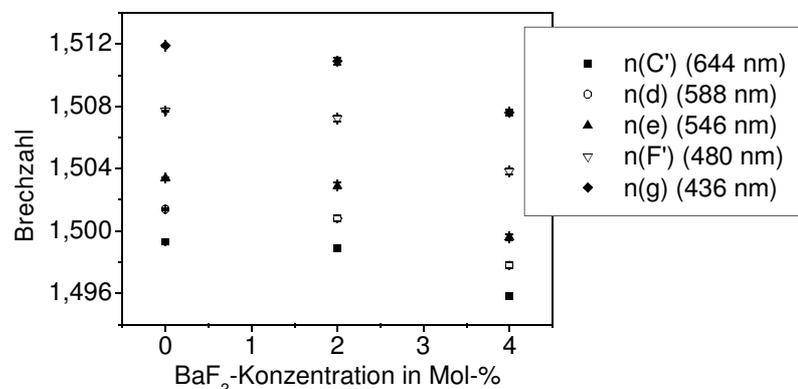


Abbildung 13: Brechzahl als Funktion der BaF_2 -Konzentration im Glassystem A.

4.1.3 Dichte als Funktion der BaF_2 -Konzentration

Die Dichte des Glases im Glassystem A steigt linear mit zunehmender BaF_2 -Konzentration an. In Abbildung 14 steigt die Dichte des Glases ohne BaF_2 von $(2,431 \pm 0,001) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ auf $(2,563 \pm 0,001) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei der Probe mit 4 Mol-% BaF_2 an.

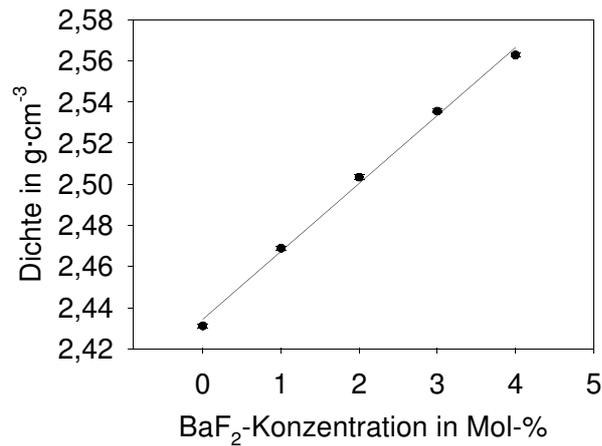


Abbildung 14: Dichte als Funktion der BaF₂-Konzentration im Glassystem A.

4.1.4 Temperaturbehandlung

Die Proben des Glases A4 mit 4 Mol-% BaF₂ (siehe Tabelle 1) wurden unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unterzogen.

a) Variation der Temperatur

Die Haltezeit betrug jeweils 20 h und die Temperatur wurde von 530 bis 580 °C variiert. Aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 15 ist zu sehen, dass ab 530 °C eine Kristallphase nachweisbar ist. Neben dem kubischen BaF₂ ist auch die orthorhombische Modifikation zu erkennen. Mit höherer Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe des kubischen BaF₂ zu.

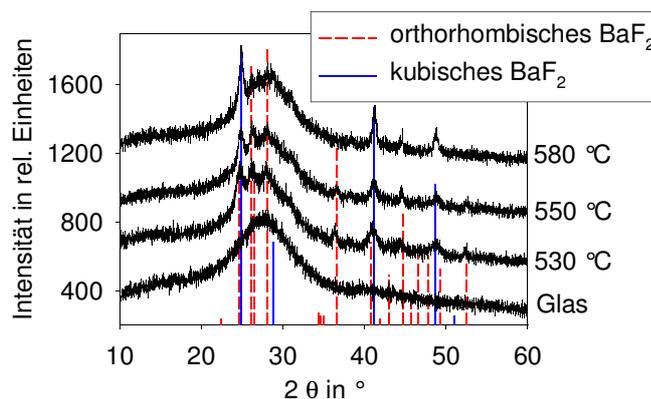


Abbildung 15: Röntgendiffraktogramme nach Temperaturbehandlung bei unterschiedlicher Temperatur für 20 h im Glassystem A.

b) Variation der Haltezeit

Bei einer Temperatur von 500 °C wurden die Glasproben für unterschiedliche Haltezeiten getempert. In Abbildung 16 sind die entsprechenden Röntgendiffrakto-

gramme vor und nach der Temperaturbehandlung zu sehen. Es ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den Haltezeiten von 40 und 160 h zu erkennen. Die Intensitäten der Reflexe sind gering (und damit auch der Anteil an kristalliner Phase). Die Reflexe können der kubischen sowie der orthorhombischen Modifikation des BaF_2 zugeordnet werden.

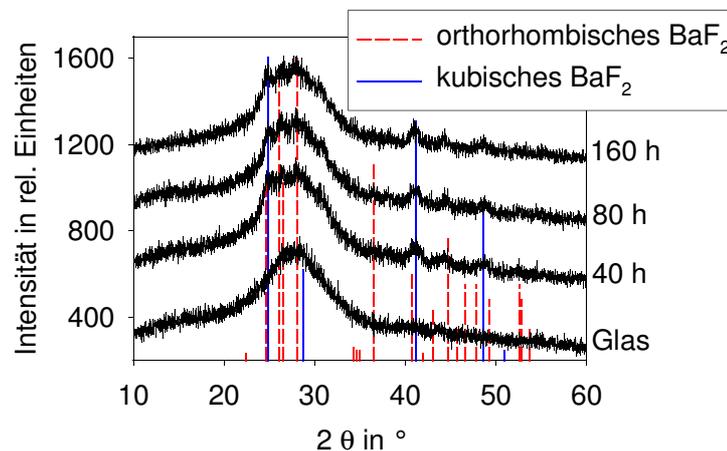


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme nach Temperaturbehandlung bei 500 °C und unterschiedlicher Haltezeit im Glassystem A.

c) Variation der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten

In der Abbildung 17 ist der Einfluss der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten bei der Temperaturbehandlung dargestellt. Die Proben wurden bei 530 °C für 20 h getempert. Die Kurven 1 und 2 sind die Röntgendiffraktogramme der Proben, die mit $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgeheizt wurden. Nach der Temperaturbehandlung wurde die Probe langsam im Temperofen abgekühlt (Kurve 1) bzw. schnell abgekühlt durch Herausnehmen der Probe und Abkühlen an der Luft (Kurve 2). Die Kurven 3 und 4 sind Diffraktogramme der Proben, welche mit $120 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgeheizt und langsam (Kurve 3) bzw. schnell (Kurve 4) abgekühlt wurden. In allen Diffraktogrammen ist kubisches und orthorhombisches BaF_2 nachweisbar. Die Reflexe bei $36,5^\circ$ und $41,1^\circ$ sind mit **a** bzw. **b** bezeichnet und sind der orthorhombischen bzw. kubischen Modifikation zuzuordnen. Diese ausgewählten Reflexe wurden mit der GAUSS-Funktion angepasst und die Fläche unter der Kurve ermittelt. Diese ist ein Maß für die Menge an kristalliner Phase. Beim Reflex **b** sind zwei GAUSS-Funktionen verwendet worden, da dieser Reflex durch einen geringen Anteil des orthorhombischen BaF_2 überlagert ist. Schließlich stellt das Verhältnis von **b/a** das Verhältnis zwischen dem kubischen

und orthorhombischen Anteil der kristallinen Phase dar und ist in der Abbildung 17 auf der rechten Seite der entsprechenden Kurve aufgetragen. Höhere Werte dieses Verhältnisses stellen einen höheren Anteil an kubischer Modifikation in der kristallinen Phase dar. Prinzipiell lässt sich erkennen, dass die schnell abgekühlten Proben einen höheren Anteil an orthorhombischer Modifikation aufweisen. Das Verhältnis b/a sinkt von 3,7 bei der langsam gekühlten Probe und Kurve 1 auf 2,0 bei der schnell abgekühlten Kurve 2. Dieser Unterschied ist bei langsamen Aufheizraten ausgeprägter als bei schnellen Aufheizraten. Bei den Kurven 3 und 4 sinkt dieses Verhältnis von 3,2 auf 2,8.

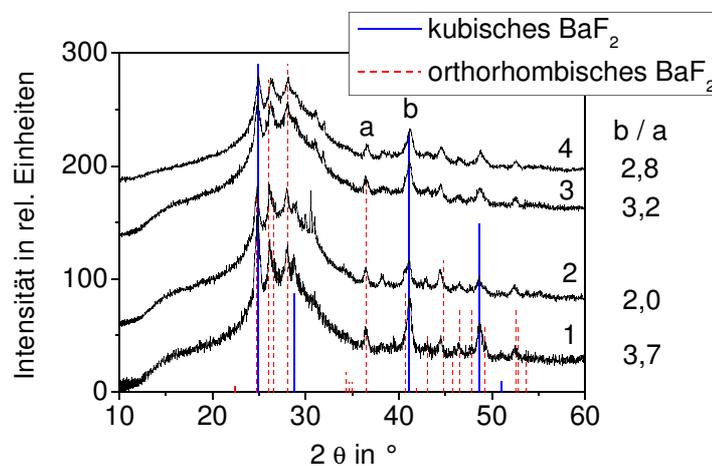


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der Probe A4 nach Temperaturbehandlung bei 530 °C für 20 h mit unterschiedlichen Aufheiz (HR)- und Abkühlraten (KR).

1: HR: 30 K·min⁻¹, KR: langsam im Ofen; 2: HR: 30 K·min⁻¹, KR: schnell an Luft;
 3: HR: 120 K·min⁻¹, KR: langsam; 4: HR: 120 K·min⁻¹, KR: schnell
 und dem Verhältnis b/a der Menge an kubischem zu orthorhombischem BaF₂

Während der Kristallisation ändert sich die Dichte der Probe. Die Dichte des Glases beträgt $(2,560 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Nach der Temperaturbehandlung bei 530 °C für 20 h ist die Dichte der Glaskeramik mit $(2,563 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ geringfügig größer als die Dichte des entsprechenden Glases.

4.1.5 Bestimmung der Fluoridkonzentration

Der Fluoridanteil im Glas wurde an der Probe A4 nach der Methode von PIETZKA und EHRlich bestimmt. Das Verfahren wurde an zwei unterschiedlichen Glasposten (in der

Probenbezeichnung durch die Zahl in der Klammer gekennzeichnet) durchgeführt. Aus Tabelle 2 ist das Ergebnis der Analyse ersichtlich. Der Fluoridverlust ist innerhalb der Fehlergrenzen für beide Glasposten etwa gleich und beträgt im Mittel rund 34%.

Tabelle 2: Ergebnisse der Fluoridanalyse im Glassystem A an zwei unterschiedlichen Gläsern.

<i>Probe</i>	<i>Fluoridanteil nach Einwaage in Gew.-%</i>	<i>Fluoridanteil nach Analyse in Gew.-%</i>	<i>Prozentualer Fluoridverlust in %</i>
A4 (1)	3,9	2,5 ± 0,25	36 ± 6
A4 (2)	3,9	2,7 ± 0,27	31 ± 7

4.2 Charakterisierung des Glassystems B

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde auf den Fluoridausgleich durch eine zusätzliche fluoridische Komponente verzichtet. Die Zusammensetzung der entsprechenden Gläser ist mit $(100-x) (8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 16 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 74 \text{ SiO}_2) \cdot x \text{ BaF}_2$ (Angaben in Mol-%) gewählt worden und wird im Weiteren als **Glassystem B** bezeichnet. Die Zusammensetzungen der einzelnen Gläser sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Glaszusammensetzungen im Glassystem B (in Mol-%).

<i>Probe</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>SiO₂</i>	<i>BaF₂</i>
B0	8	16	2	74	0
B1	7,92	15,84	1,98	73,26	1
B2	7,84	15,68	1,96	72,52	2
B3	7,76	15,52	1,94	71,78	3
B4	7,68	15,36	1,92	71,04	4
B5	7,6	15,2	1,9	70,30	5
B6	7,52	15,04	1,88	69,56	6

Die Gläser waren nach dem Gießen und Abkühlen im sichtbaren Spektrum transparent. Es konnte keine spontane Kristallisation oder Entmischungsphase durch TEM und Replica-Technik nachgewiesen werden. Maximal 6 Mol% BaF₂ konnten dem Glas zugesetzt werden. Bei weiterer Erhöhung der Fluoridkonzentration kristallisierte BaF₂ spontan während des Abkühlens.

4.2.1 T_g als Funktion der BaF_2 -Konzentration

Die Transformationstemperatur wurde mittels Dilatometrie bestimmt und ist in Abhängigkeit von der Konzentration an BaF_2 , welche von 0 bis 6 Mol-% variiert wurde, in Abbildung 18 dargestellt. Zunächst sinkt T_g mit der Zugabe von nur 1 Mol-% BaF_2 stark von 574 auf 513 °C ab. Mit zunehmender BaF_2 -Konzentration sinkt T_g , bis bei 5 bzw. 6 Mol% BaF_2 ein Wert von 473 °C erreicht ist.

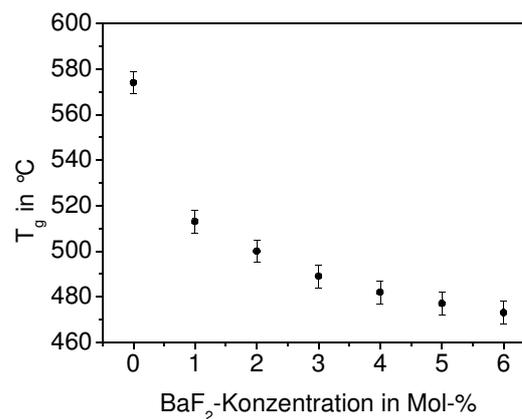


Abbildung 18: T_g als Funktion der BaF_2 -Konzentration im Glassystem B.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient, ermittelt durch Dilatometrie, beträgt bei der Probe B6 (mit 6 Mol-% BaF_2) in etwa $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (in einem Temperaturbereich von 100 bis 400 °C). Eine DSC-Messung an kompakten zylinderförmigen Proben, durchgeführt von der Firma SCHOTT AG, lieferte einen T_g von 480 °C und eine Kristallisationstemperatur T_K von 590 °C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.2 Brechzahl als Funktion der BaF_2 -Konzentration

Die Brechzahl des Glases im Glassystem B nimmt mit steigender Konzentration an BaF_2 zu. In Abbildung 19 ist zu sehen, dass bei der Wellenlänge von 546 nm die Brechzahl von 1,4979 auf 1,5056 ansteigt. Die Messung erfolgte mit einer Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$. Die Hauptdispersion $n_F - n_C$ ist bei allen Proben in etwa gleich und beträgt 0,008.

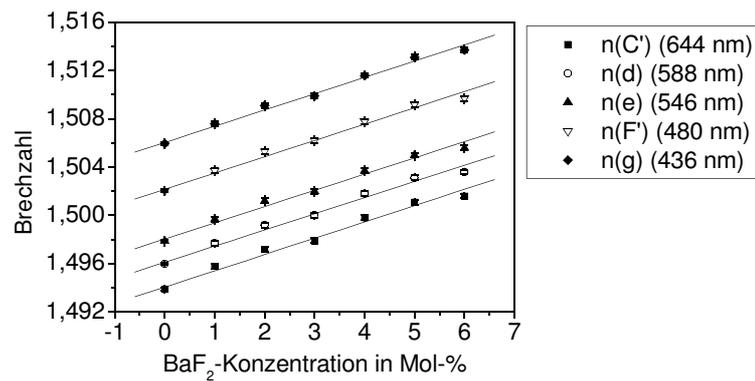


Abbildung 19: Brechzahl als Funktion der BaF₂-Konzentration im Glassystem B.

4.2.3 Dichte als Funktion der BaF₂-Konzentration

Mit zunehmender Konzentration an BaF₂ im Glas steigt die Dichte linear an. In Abbildung 20 nimmt die Dichte ohne BaF₂ von $(2,403 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf $(2,617 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 6 Mol-% BaF₂ zu. Hierbei wurden Pulverproben der Gläser mit 0 und 1 Mol-% BaF₂ im He-Pyknometer vermessen. Bei allen anderen Gläsern wurden Kompaktproben verwendet.

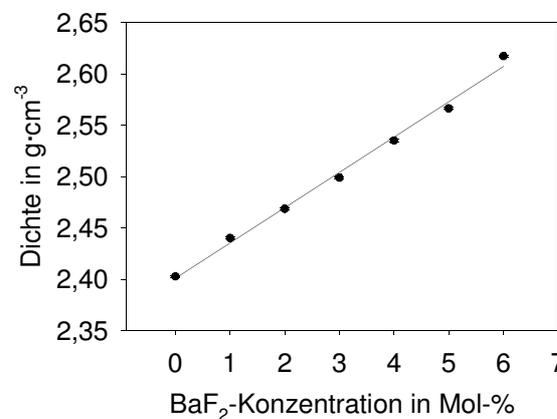


Abbildung 20: Dichte als Funktion der BaF₂-Konzentration im Glassystem B.

4.2.4 Temperaturbehandlung

a) Variation der Temperatur

Das Glas B6 mit 6 Mol-% BaF₂ wurde bei 20 h Haltezeit und unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 500 °C bis 600 °C getempert. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 21 zu sehen. Es sind stark verbreiterte

Reflexe zu erkennen, welche dem kubischen BaF_2 zugeordnet werden können. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe leicht zu.

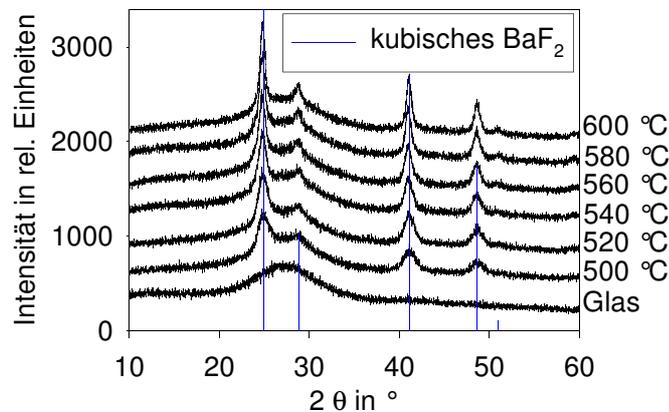


Abbildung 21: Röntgendiffraktogramme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen für 20 h.

Die mittlere Kristallitgröße lässt sich aus der Linienverbreiterung mittels der SCHERRER-Gleichung berechnen (siehe Kapitel 2.3). Diese wurde in Abbildung 22 gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Kristallitgröße von ca. 6 nm nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C für 20 h auf ca. 15 nm bei 600 °C anwächst.

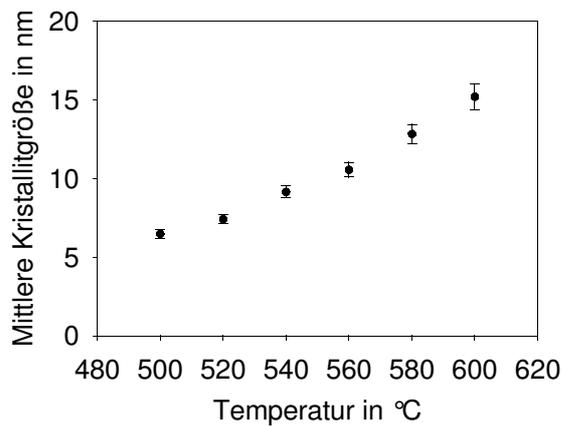


Abbildung 22: Mittlere Kristallitgröße als Funktion der Temperatur (Probe B6).

Die Dichte der Glaskeramik nimmt (entgegen den Ergebnissen der Probe A4 in Kapitel 4.1.4) mit zunehmender Temperatur von $(2,613 \pm 0,002) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 500 °C auf ca. $(2,603 \pm 0,002) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 600 °C ab (siehe Abbildung 23). Die Dichte des Glases betrug $(2,617 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Während der Kristallisation nahm folglich die Dichte ab.

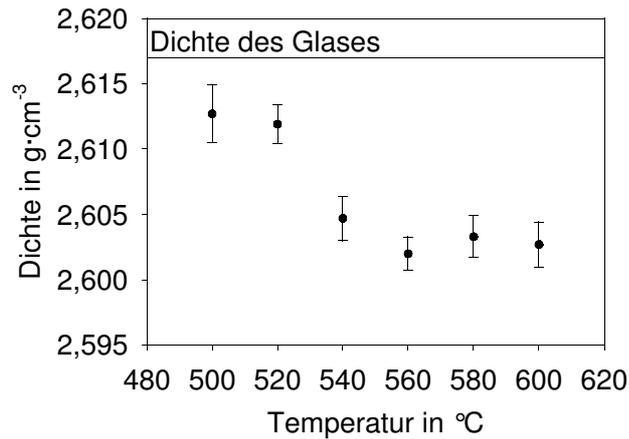


Abbildung 23: Dichte der Probe B6 vor und nach der Temperaturbehandlung bei einer Haltezeit von 20 h in Abhängigkeit von der Temperatur.

Gleichzeitig nimmt die Menge an kristalliner Phase des BaF_2 nur geringfügig von rund 4 Gew.-% auf 5 Gew.-% zu. Die quantitativen Ergebnisse in Abbildung 24 erfolgten durch Auswertung der Röntgendiffraktogramme (siehe Kapitel 2.3.2).

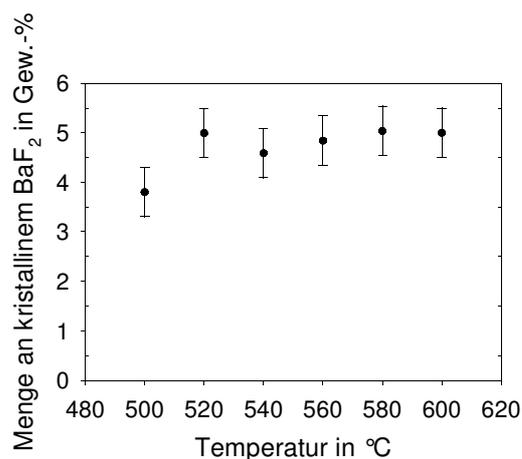


Abbildung 24: Menge an kristallinem BaF_2 in Abhängigkeit der Temperatur (Probe B6).

b) Variation der Haltezeit

Bei Temperaturen von 500, 540 und 560 °C wurden die Glasproben für unterschiedliche Zeiten gehalten. In den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 25 ist zu sehen, dass die Intensität der Reflexe mit zunehmender Haltezeit steigt. Die Halbwertsbreite, und damit die Kristallitgröße, ändert sich dabei kaum.

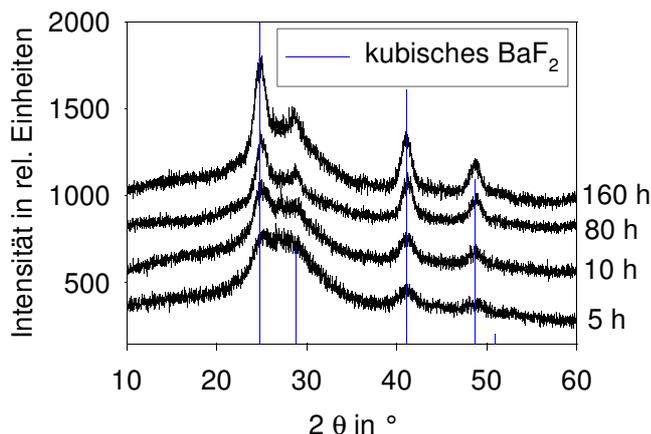


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 500 °C für unterschiedliche Haltezeiten.

Die mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Haltezeit ist in Abbildung 26 dargestellt. Bei 500 °C steigt die mittlere Kristallitgröße zunächst von ca. 4 nm bei 5 h leicht an, geht in eine Sättigung über und beträgt ca. 6 nm nach 160 h. Bei den höheren Temperaturen von 540 und 560 °C ist die Kristallitgröße von Beginn an größer und schwankt mit zunehmender Haltezeit um einen Wert von 9 bis 10 nm bzw. 10 bis 11 nm.

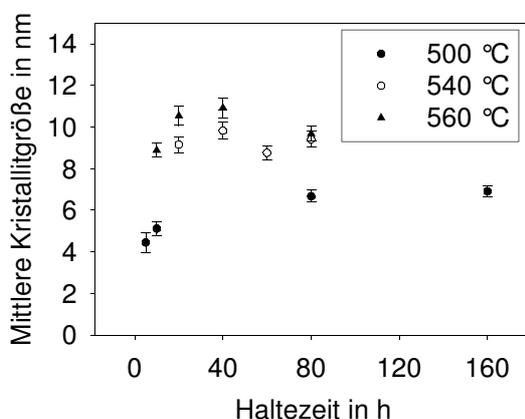


Abbildung 26: Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Haltezeit (Probe B6).

Wird die Glaskeramik mittels Dilatometrie untersucht, so kann T_g der Restglasphase bestimmt werden. Der Einfluss der Kristallphase auf die Bestimmung von T_g aus der dilatometrischen Messkurve ist vernachlässigbar. In Abbildung 27 kann man sehen, dass bei 500 °C mit zunehmender Haltezeit T_g der Restglasphase von 467 °C nach 5 h auf 493 °C nach 80 h ansteigt. Es wird eine Sättigung erreicht, die in etwa der Temperatur der Temperaturbehandlung entspricht.

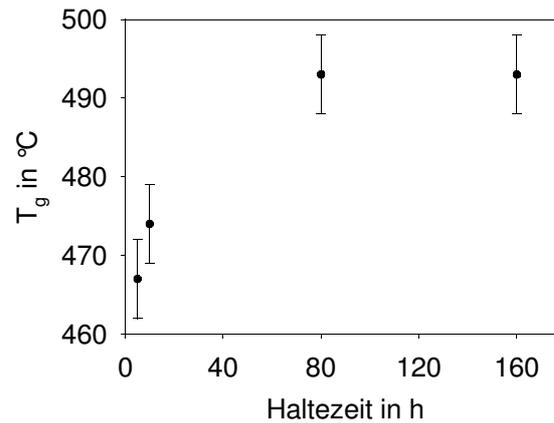


Abbildung 27: Transformationstemperatur T_g der Restglasphase der Probe B6 in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 500 °C.

In Abhängigkeit der Haltezeiten der Temperaturbehandlung ist eine Abnahme der Dichte der Glaskeramik festzustellen. In Abbildung 28 sinkt die Dichte von rund $(2,612 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nach 5 h auf etwa $(2,604 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nach einer Haltezeit von 160 h bei 500 °C.

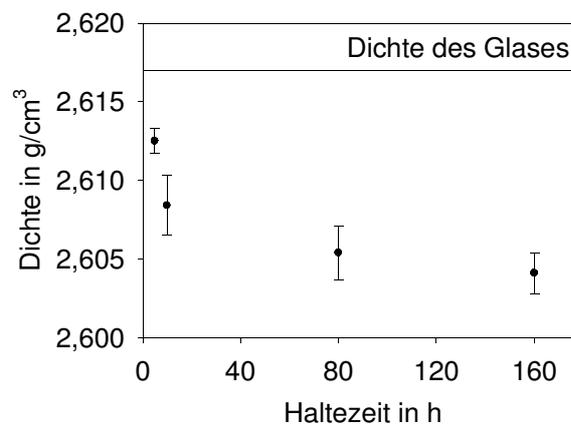


Abbildung 28: Dichte der Probe B6 vor und nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C als Funktion der Haltezeit.

In Abbildung 29 ist die Menge an kristallinem BaF_2 in Abhängigkeit von der Haltezeit nach der Temperaturbehandlung bei 500 und 540 °C dargestellt. Bei 500 °C steigt der kristalline Anteil von rund 2 Gew.-% nach 5 h auf ca. 4 Gew.-% nach 160 h. Bei der höheren Temperatur von 540 °C ist bereits nach 20 h ca. 5 Gew.-% BaF_2 kristallisiert. Dabei erhöht sich der Anteil nur leicht auf ca. 6 Gew.-% nach 40 h Haltezeit und bleibt für 60 und 80 h im Rahmen der Fehlergrenzen konstant.

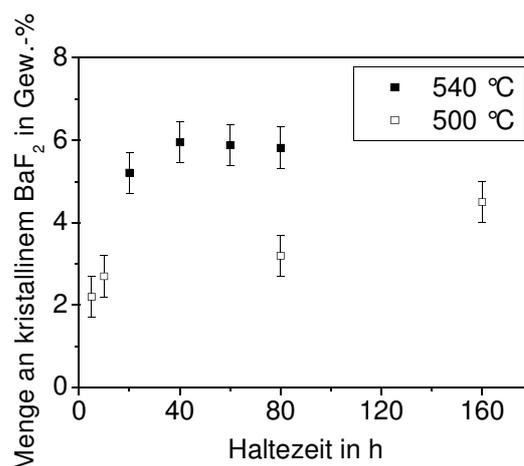


Abbildung 29: Menge an kristallinem BaF₂ als Funktion der Haltezeit bei 500 und 540 °C (Probe B6).

4.2.5 Bestimmung der Fluoridkonzentration

Die Fluoridkonzentration wurde an mehreren Glasposten der Probe B6 bestimmt (in der Probenbezeichnung durch die Zahl in der Klammer gekennzeichnet). Es kam die Methode nach PIETZKA und EHRLICH sowie die Analyse mittels EDX-Technik am Rasterelektronenmikroskop zum Einsatz. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) wurde an einem Glasposten am CSIC in Madrid durchgeführt. Der Fluoridgehalt gemäß der Einwaage beträgt 3,03 Gew.-%. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 4 dargestellt. Im Mittel sind in etwa $(34 \pm 4)\%$ des eingesetzten Fluorides beim Einschmelzvorgang verloren gegangen. Das entspricht dem Wert aus der Fluoridanalyse im Glassystem A (siehe Kapitel 4.1.5)

Tabelle 4: Fluoridanalyse verschiedener Gläser mit 6 Mol-% BaF₂.

Probenname	Nachweismethode	Fluoridanteil nach Analyse in Gew.-%	Prozentualer Fluoridverlust in %
B6	PIETZKA und EHRLICH	$1,9 \pm 0,2$	37 ± 7
	EDX	$1,72 \pm 0,13$	43 ± 4
B6 (1)	PIETZKA und EHRLICH	$2,4 \pm 0,2$	21 ± 7
	EDX	$1,8 \pm 0,02$	41 ± 1
B6 (2)	XRF	$2,2 \pm 0,2$	27 ± 3

4.2.6 Transmissionsspektroskopie

Die hergestellten Gläser und Glaskeramiken der Probe B6 sind im sichtbaren Lichtspektrum transparent. Die Abbildung 30 zeigt eine transparente Glaskeramik die bei 560 °C für 20 h getempert wurde.



Abbildung 30: Transparente Glaskeramik der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 560 °C für 20 h.

Die Abbildung 31 zeigt die Transmission des Glases in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge an unterschiedlichen Stellen (Glas (1) und Glas (2), gestrichelte rote bzw. blaue Linie) und der Probe B6, die bei 540 °C für 20 h getempert wurde (schwarze, durchgezogene Linie). Die Proben haben eine einheitliche Dicke von 5 mm. Es ist zu erkennen, dass die Glaskeramik im Transmissionsverhalten keinen merklichen Unterschied zum Glas aufweist. Zunächst absorbiert das Glas als auch die Glaskeramik im UV-Bereich bis ca. 0,25 μm stark. Danach steigt die Transmission steil auf ca. 90% an und bleibt bis in den Infrarotbereich bei 1,8 μm konstant. Bis 2,6 μm sinkt dann die Transmission auf unter 60% ab.

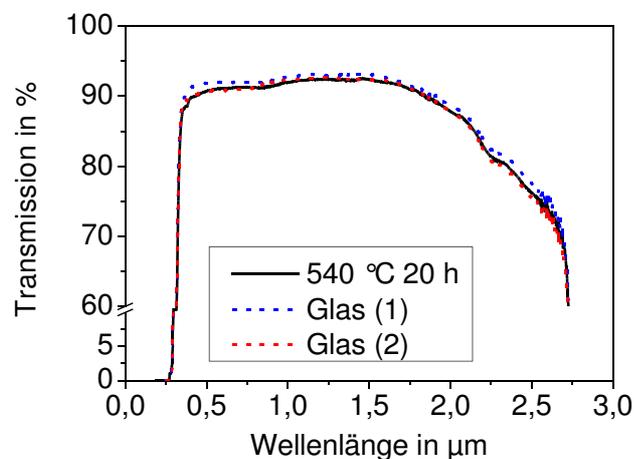


Abbildung 31: Transmissionsspektren der Probe B6 vor und nach der Temperaturbehandlung.

4.2.7 E-Modul

Die Bestimmung des E-Modul wurde an den Proben B3 und B6 (3 und 6 Mol-% BaF₂) durchgeführt und erfolgte in der Prüfmaschine Zwick UPM 1445 nach dem Prinzip der 3-Punkt-Biegung. Ein induktiver Wegaufnehmer direkt unterhalb der balkenförmigen Probe mit den Abmessungen von ca. 2 x 4 x 100 mm zeichnet die Durchbiegung auf. Für die Probe B3 wurde ein E-Modul von (55,3 ± 1,6) GPa ermittelt. Mit höherer BaF₂-Konzentration steigt der E-Modul der Probe B6 auf (58,5 ± 0,4) GPa an.

4.2.8 Homogenität der Glasproben

Die Homogenität bzw. die Stärke der Schlierenbildung im Glas lässt sich mit dem Schattenverfahren nachweisen. Dazu ist eine Scheibe mit 2 mm Dicke aus dem Glasblock geschnitten und beidseitig poliert worden. Im Querschnitt wurde die Probe von einer starken, monochromatischen Lichtquelle durchstrahlt und das Schattenbild auf einem Schirm dahinter betrachtet. Wie in Abbildung 32 b) zu sehen ist, konnte nach dem Wiederaufschmelzen und Rühren mit dem Flügelrührer eine deutliche Verbesserung der Homogenität des Glases erreicht werden. Die senkrecht verlaufenden, schwarzen Streifen Abbildung 32 a) sind Kratzer auf der Oberfläche, entstanden durch das Polieren.

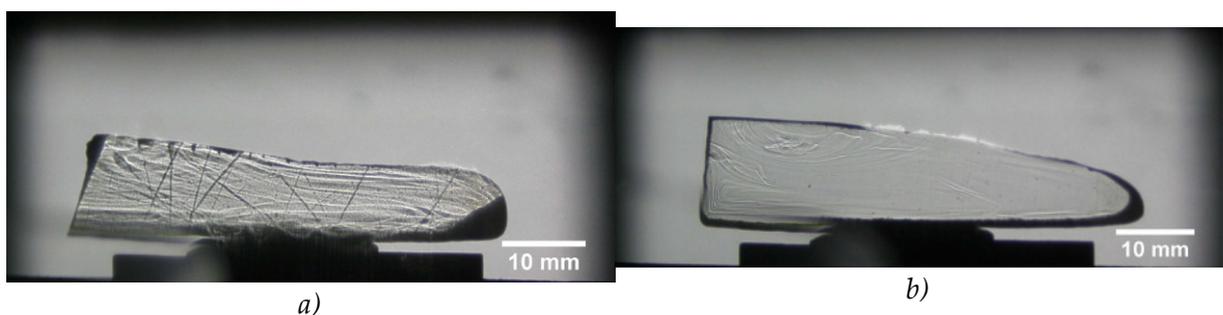


Abbildung 32: Schlieren im Glas B6 a) ohne und b) mit Wiederaufschmelzen/Rühren mit Flügelrührer.

Zur Verbesserung der Homogenität bei Schmelzen im Labormaßstab schlägt CABLE die Geometrie einer umgekehrten Flagge zur Verwendung als Rührer vor [50]. Der speziell angefertigte Rührer ist in Abbildung 10 dargestellt. Nach einer Rührzeit von

15 min weist das Glas noch starke Schlieren auf. Auch eine Erhöhung der Rührzeit und Rotationsgeschwindigkeit beim Wiederaufschmelzen lieferte keine so deutliche Verbesserung der Homogenität im Vergleich zum Flügelrührer (siehe Abbildung 33).

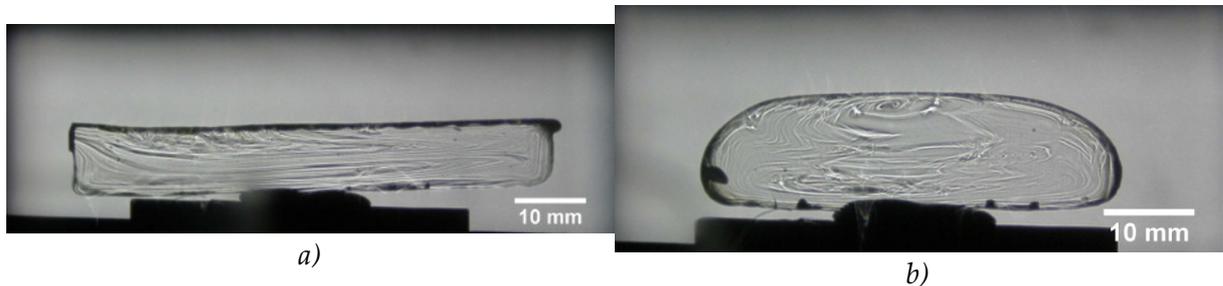


Abbildung 33: Schlieren im Glas B6 nach Wiederaufschmelzen und Rühren mit dem Flaggenrührer bei a) 15 min mit 40 min^{-1} und b) 25 min mit 50 min^{-1} .

4.2.9 Elektronenmikroskopie

Das Glas mit 6 Mol-% BaF_2 (Probe B6) wurde hinsichtlich Entmischungen untersucht. Stand der Technik ist hierbei die Replica-Technik, welche auch als Abdruck-Verfahren bekannt ist [11]. Die TEM-Replica Aufnahme in Abbildung 34 liefert keine Hinweise auf eine flüssig/flüssig Entmischung.

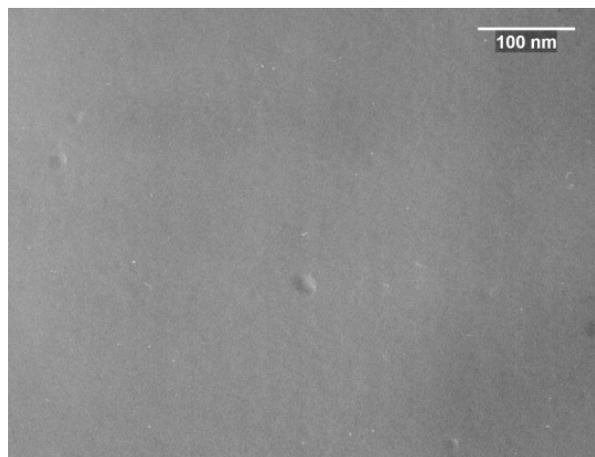


Abbildung 34: TEM-Aufnahme im Replica-Verfahren des Glases B6.

Nach der Temperaturbehandlung des Glases ist kristallines BaF_2 in den Röntgendiffraktogrammen beobachtet worden. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie war es möglich, einzelne Kristallite direkt zu beobachten. In Abbildung 35 ist die Hellfeld-TEM Aufnahme nach einer Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h zu sehen. Die Kristallite sind als dunkle Punkte zu erkennen, wohingegen die Glasmatrix hell dargestellt ist. Aufgrund der Röntgenbeugung konnten die Kristallite eindeutig als

BaF₂ identifiziert werden. Diese scheinen homogen in der Glasmatrix verteilt zu sein und besitzen alle in etwa die gleiche Größe zwischen 14 und 16 nm.

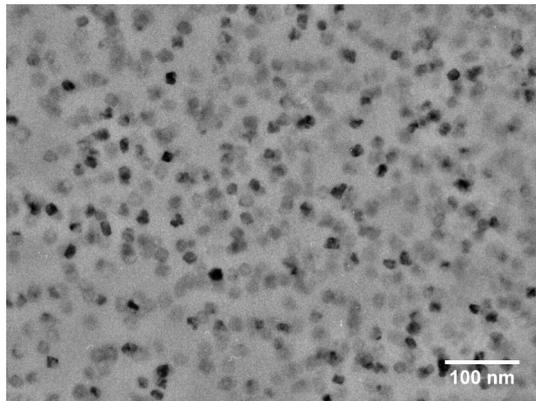


Abbildung 35: TEM Aufnahme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h.

Bei den Nanokristalliten handelt es sich um Einkristalle, was in der hochauflösenden Darstellung (HRTEM, engl.: high resolution transmission electron microscopy) in Abbildung 36 als ungestörte Netzebenenstruktur zu sehen ist. In der grauen, diffusen Matrix sind parallel zueinander angeordnete Strukturen zu erkennen (verdeutlicht durch die weißen Linien und Pfeile), welche die Gitternetzebenen des Kristallgitters darstellen. Durch Bestimmung des Abstandes dieser Linien zueinander kann man auf die beobachtete Netzebene schließen. In diesem Fall handelt es sich demnach um die {111}-Ebenenchar. Der beobachtete Kristallit hat einen mittleren Durchmesser von etwa 10 nm. Ein Kristallit der Glaskeramik nach der Temperaturbehandlung bei niedrigerer Temperatur von 540 °C in Abbildung 36 b) erscheint hingegen etwas kleiner.

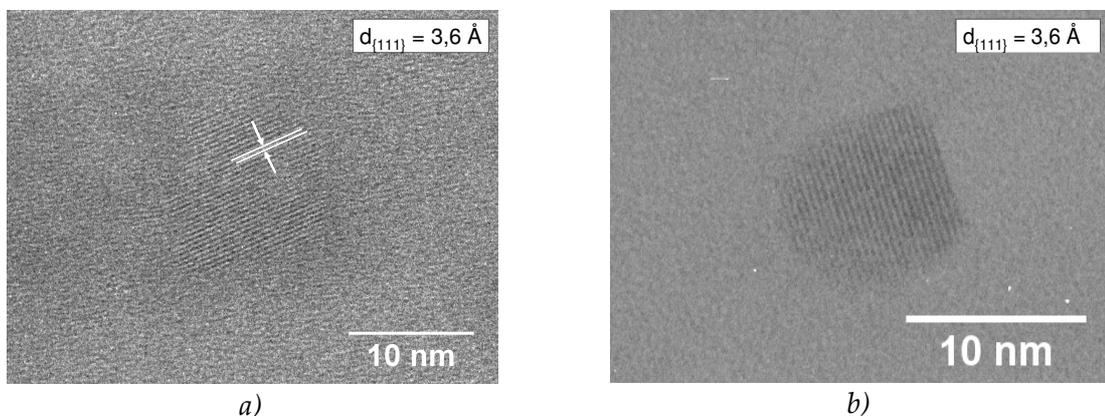


Abbildung 36: HRTEM eines Nanokristallites der Probe B6 nach der Temperaturbehandlung bei a) 600 °C für 20 h und b) 540 °C für 20 h.

Zur Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung wurden jene Proben ausgewählt, die bei 540 und 600 °C für 20 h getempert wurden. Für die Auswertung eigneten sich nur die TEM-Dunkelfeld-Aufnahmen. Sie besitzen einen hinreichenden Kontrast zwischen den Kristallen (hell) und der Glasmatrix (dunkel). Weiterhin wurden die Bilder durch die Software „ImageJ“ [51] bearbeitet. Zunächst muss das Ausgangsbild hinsichtlich Kontrast und Helligkeit angepasst und der Helligkeitsverlauf des Hintergrundes beseitigt werden. Danach kann ein binäres Bild erzeugt werden. Hier werden dann die Kristallite mit bestimmten Kriterien (Minimalgröße, Abweichung von der Kreisform etc.) ausgewählt und eindeutig übereinander liegende Kristallite manuell getrennt (siehe Anhang A-3). Die Software ermittelt dann die Fläche der einzelnen markierten Partikel A_{partikel} automatisch.

Der Partikeldurchmesser d_i wird nach der Ref. [52] über die Gleichung 4.1 bestimmt:

$$d_i = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A_{\text{partikel}}} \quad (4.1)$$

In der Abbildung 37 ist für die Proben nach der Temperaturbehandlung bei 540 und 600 °C für 20 h die Dunkelfeldaufnahme und die Kristallitgrößenverteilung dargestellt. Es konnten dabei 252 bzw. 100 Kristallite ausgewertet werden.

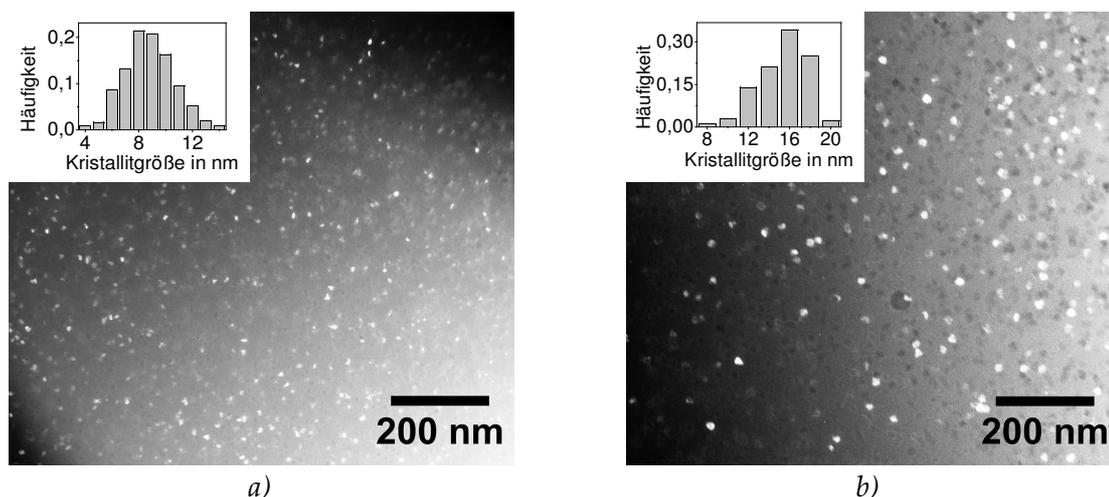


Abbildung 37: Dunkelfeld-TEM Aufnahme und Kristallitgrößenverteilung der Probe B6 nach der Temperaturbehandlung bei a) 540°C für 20 h und b) 600 °C für 20 h.

In Ref. [53] wird eine Vorgehensweise zur Auswertung und Korrektur von Verteilungsfunktionen aus TEM-Aufnahmen beschrieben. Die experimentell ermittelten

linearen Größen der Kristallite werden in M Klassen mit den Klassenmitten d_i eingeteilt. Durch Division der Anzahl mit der Gesamtanzahl an Partikeln N_d erhält man die normierte Häufigkeitsverteilung $P(d_i)$. Die mittlere Kristallitgröße \bar{d} und die Standardabweichung σ können mit den Gleichungen 4.2 bzw. 4.3 berechnet werden:

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^M P(d_i) \cdot d_i \quad (4.2)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^M P(d_i) (\bar{d} - d_i)^2} \quad (4.3)$$

Damit ist für die Probe nach der Temperaturbehandlung bei 540 °C und 20 h die mittlere Kristallitgröße $(8,8 \pm 1,9)$ nm. Für die höhere Temperatur von 600 °C bei gleicher Haltezeit von 20 h beträgt die mittlere Kristallitgröße $(15,3 \pm 2,4)$ nm.

In der Abbildung 38 a) ist die Hellfeld-TEM Aufnahme der Probe B6 nach der Temperaturbehandlung bei 700 °C für 2 h zu sehen. Die schwarzen Punkte stellen die BaF₂-Kristallite dar. Die weißen Punkte sind Stellen an denen sich ein Kristallit befunden hat, bevor er durch die Probenbereitung aus der Matrix heraus gefallen ist. Da an dieser Stelle die Dicke der Probe reduziert ist, erscheint sie hell (nachgewiesen mittels low-loss und zero-loss EFTEM). Der gute Kontrast zwischen den schwarzen Kristalliten und der hell-grauen Glasmatrix ist ausreichend für eine Bildauswertung analog der oben beschriebenen Dunkelfeld-Aufnahmen. Der mittlere Kristallitdurchmesser ergibt sich zu $(17,7 \pm 2,6)$ nm bei 191 ausgewerteten Kristalliten.

Eine Korrektur der so bestimmten Verteilung der Kristallitgröße ist notwendig, da durch die Präparation Kristallite geschnitten werden können und in der mikroskopischen Aufnahme Kristallitdurchmesser erscheinen, die eigentlich Teil eines größeren Kristallites sind. Dieses Problem wird auch als „Tomatensalatproblem“ bezeichnet und ist in Ref. [54] und [55] näher erläutert. Entsprechend den Ausführungen der Ref. [53] wird die gemessene Verteilung mit einer Matrix X multipliziert. Die Matrix ist im Wesentlichen bestimmt durch die Anzahl an Größenklassen M und deren Ausdehnung b , in welche die Verteilung unterteilt wurde, sowie

der Dicke t der Probe an der beobachteten Stelle. Zur Bildung der Matrix wird zuerst die Diagonale durch die ungeschnittenen Partikel $x_{ii}^{\text{ungeschnitten}}$ mit $i, j = (1 \dots M)$ definiert. Diese stellen jene Partikel dar, deren Zentren innerhalb der Probe liegen:

$$x_{ii}^{\text{ungeschnitten}} = \frac{\tau}{\tau + i}, \quad (4.4)$$

mit dem „Dickenfaktor“ $\tau = t/b$.

Jene Partikel deren Zentren außerhalb der Probe liegen, werden geschnitten und erscheinen kleiner:

$$x_{ij}^{\text{geschnitten}} = \frac{\sqrt{j^2 - (i-1)^2} - \sqrt{j^2 - i^2}}{\tau + j}. \quad (4.5)$$

Somit ergibt sich die Matrix X zu:

$$X = X^{\text{ungeschnitten}} + X^{\text{geschnitten}}, \quad (4.6)$$

und die korrigierte Verteilung $P^{\text{korrigiert}}$ berechnet sich nach:

$$P^{\text{korrigiert}} = X^{-1} P^{\text{beobachtet}}. \quad (4.7)$$

Die beobachtete und die korrigierte Größenverteilung der Probe, die bei 700 °C für 2 h getempert wurde und die größten Kristallite aufweist, ist in Abbildung 38 b) dargestellt. Eine mittlere Dicke der TEM-Probe ist dabei mit 50 nm angenommen worden. Das kann in erster Näherung aus der Entfernung vom Loch in der Mitte der TEM-Probe und dem Öffnungswinkel berechnet werden kann. Prinzipiell verschiebt sich die Verteilung zu größeren, mittleren Durchmessern und geringeren Standardabweichungen. Allerdings ist zu erkennen, dass bei den untersuchten Proben die Änderung der Verteilung nicht bedeutend war.

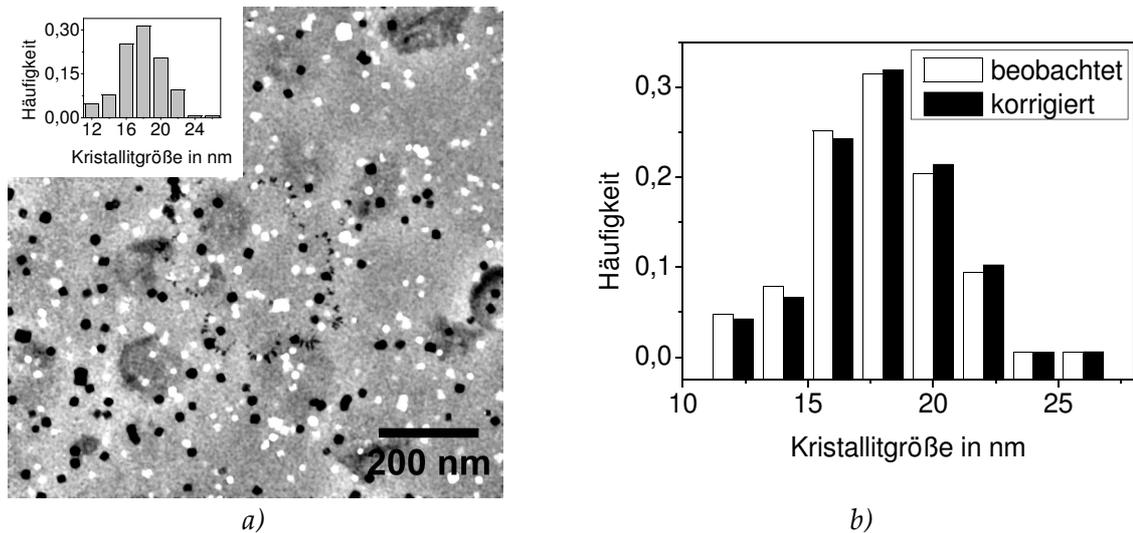


Abbildung 38: a) TEM-Hellfeld Aufnahme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 700 °C für 2 h und b) die entsprechende beobachtete und korrigierte Kristallitgrößenverteilung.

Die mittlere Kristallitgröße und deren Standardabweichung aus den TEM-Aufnahmen für die ausgewerteten Glaskeramiken ist in Abbildung 39 im Vergleich zu den berechneten Werten aus der Linienverbreiterung in den Röntgendiffraktogrammen dargestellt. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

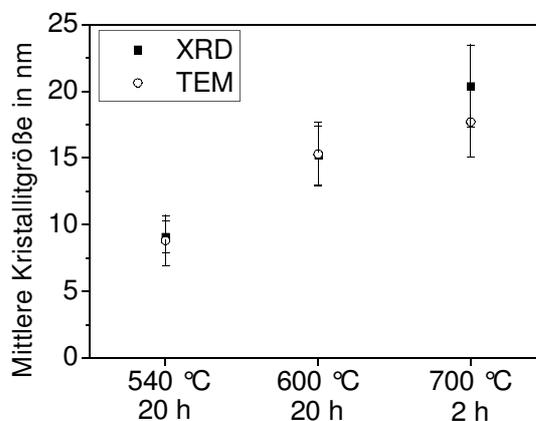


Abbildung 39: Vergleich der mittleren Kristallitgröße aus den TEM-Aufnahmen und der Linienverbreiterung in den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen der Probe B6.

Die Analyse mittels energiegefilterter Elektronenmikroskopie (EFTEM) gibt Aufschluss über die Elementverteilung um die Kristallite. Ein Problem stellt allerdings die Überlagerung der Ionisierungsenergien von Si(L) und Ba(N) dar (siehe Abbildung 40).

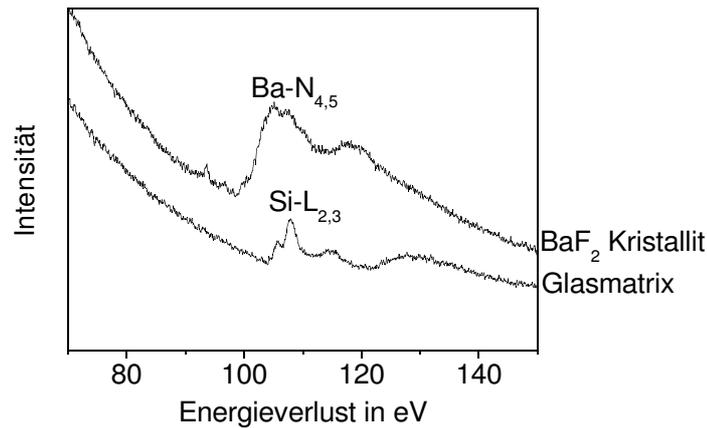


Abbildung 40: EELS von Ba- bzw. Si-Ionisierungsbanden der Probe B6 a) eines BaF₂ Kristallites und b) in der Glasmatrix.

Das bedeutet, dass in den Abbildungen der Si-Verteilung, die zwischen 104 und 114 eV aufgenommen wurden, eine klare Trennung zwischen Si- und Ba-reichen Gebieten erschwert wird. Die EFTEM-Aufnahme der Abbildung 41 b), welche mit niedrigerer Beschleunigungsspannung aufgenommen (zwischen 80 und 120 keV) und eine räumliche Auflösung von 3 nm erreicht wurde, zeigt somit eine Elementverteilung von Silicium als auch Barium. Helle Intensitäten entsprechen einer Anreicherung. Als Beispiel sei ein spezieller Punkt betrachtet, der eine Größe von 12,6 nm aufweist. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 41 a) des gleichen Ausschnittes zeigt den selben Partikel als einen BaF₂-Kristallit mit einer vergleichsweise geringeren Größe von 10,2 nm.

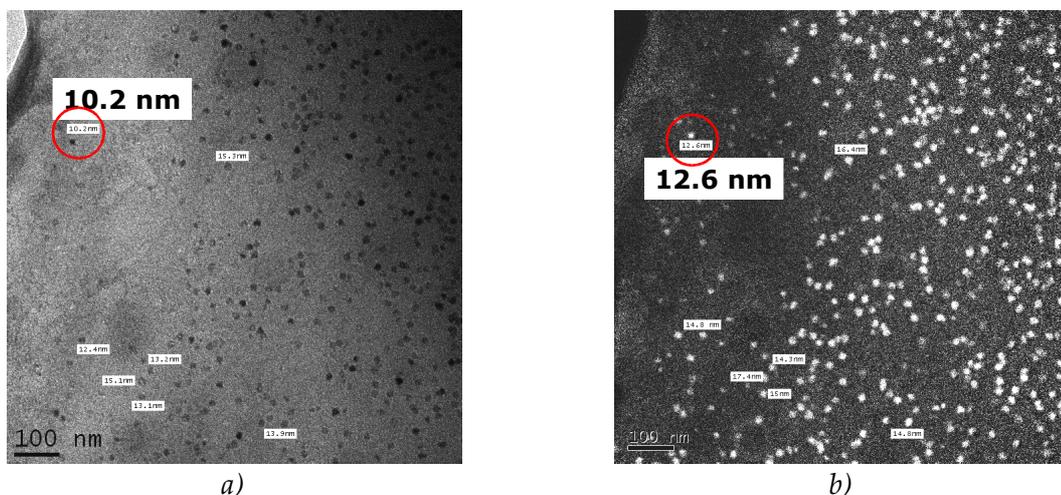


Abbildung 41: a) TEM-Hellfeld b) und Si-Verteilung durch EFTEM der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h.

Bei der Auswertung von 40 einzelnen BaF_2 -Kristalliten und dem Vergleich von EFTEM-Abbildungen und TEM-Aufnahmen konnte ein mittlerer Größenunterschied von $(2,1 \pm 0,1)$ nm festgestellt werden. Die BaF_2 -Kristallite aus den TEM-Aufnahmen hatten eine mittlere Größe von $(15,9 \pm 0,3)$ nm während aus die Partikel in den EFTEM-Aufnahmen ca. $(18 \pm 0,3)$ nm groß waren.

In der Abbildung 42 wird anhand von Simulationsrechnungen gezeigt, wie ein Partikel, der aus einem Ba-reichen Kern und einer Si-reichen Hülle besteht, in einer Si(L)/Ba(N)-Verteilung dargestellt würde. Der BaF_2 -Kern ist mit einem Durchmesser von 12 nm angenommen worden. Die SiO_2 -Hohlkugel hat einen inneren Durchmesser von 12 nm bei einer Wandstärke von 1 nm. In der oberen rechten Ecke der Abbildungen ist eine Linienanalyse über den Durchmesser des Partikels dargestellt. Die Größe wird durch die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt.

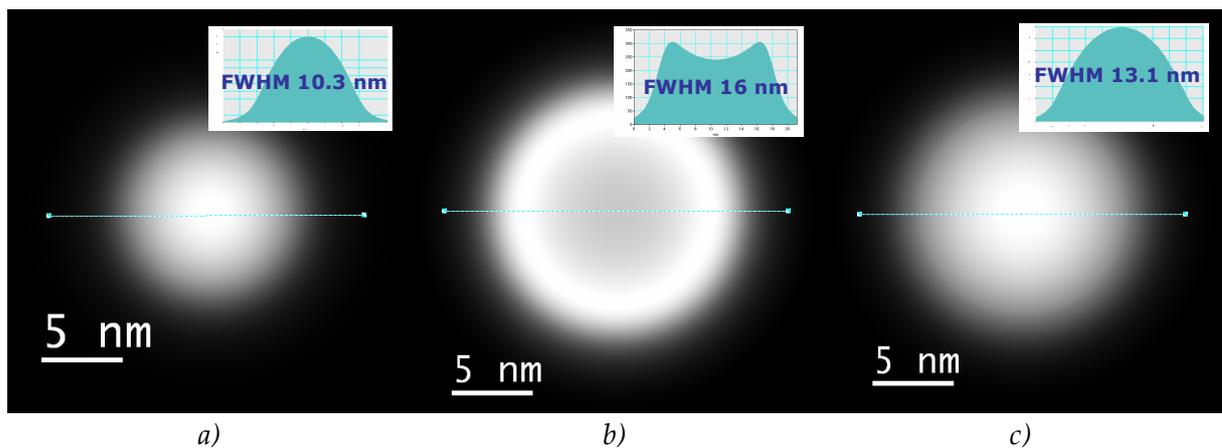


Abbildung 42: Simulierte Abbildungen der Elementverteilung im EFTEM

a) einer BaF_2 -Kugel mit 12 nm Durchmesser, b) SiO_2 -Hohlkugel mit dem Innendurchmesser von 12 nm und einer Wandstärke von 1 nm und c) die Kombination aus beiden.

Weiterhin wurde eine Linienanalyse über einen Kristallit durchgeführt um die Konzentration an Silicium qualitativ mittels EELS zu bestimmen. In der Abbildung 43 ist die TEM-Aufnahme mit Linienanalyse über eine Strecke von 100 nm über einen BaF_2 -Kristallit zu sehen. Direkt nach der Bestrahlung weist die Probe Strahlenschäden auf, was durch die schwarzen Löcher entlang der Linie zu erkennen ist.

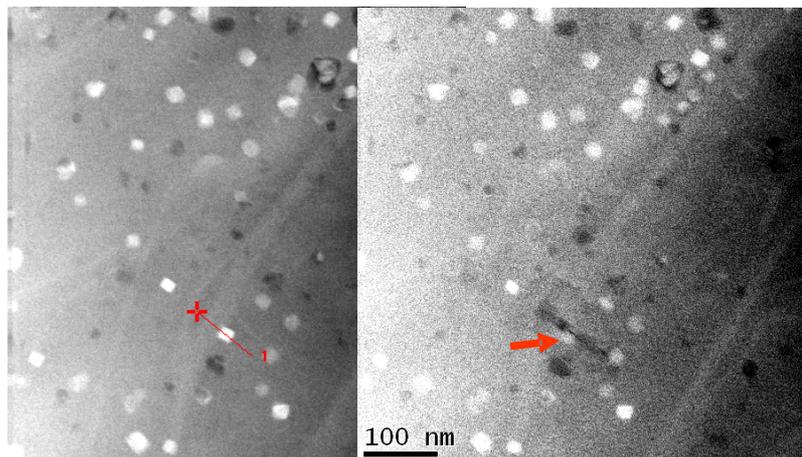


Abbildung 43: TEM-Aufnahmen der Probe B6 vor und nach einer Linienanalyse über einen Kristall nach der Temperaturbehandlung bei 700 °C für 2 h.

Dabei wurde ausgenutzt, dass die EELS-Spektren von Barium und Silicium eine unterschiedliche und charakteristische Form des Maximums aufweisen (siehe Abbildung 40). Dadurch lässt sich die Si-Konzentration qualitativ bestimmen. In der Abbildung 44 wird deutlich, dass in direkter Nähe des Kristallites eine erhöhte Si-Konzentration gemessen wurde, die mit zunehmenden Abstand zum Kristall abnimmt. Die Si-Konzentration in der Schicht nahe des Kristalls ist 6 bis 12% höher als in der Glasmatrix.

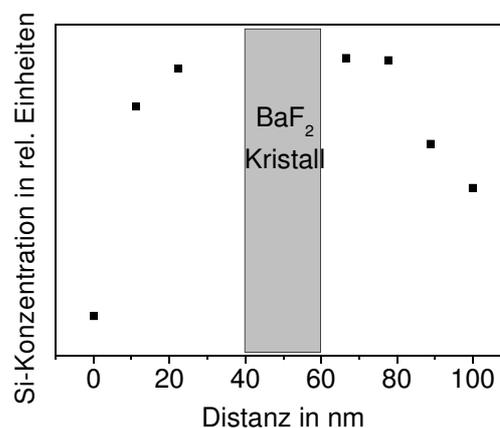


Abbildung 44: Qualitative Si-Verteilung um einen BaF₂-Kristall in Probe B6 nach der Temperaturbehandlung bei 700 °C für 2 h.

4.2.10 MAS-NMR Spektroskopie

Pulverförmige Proben der Probe B6 mit 6 Mol-% BaF₂, welche bei 500 bis 600 °C für jeweils 20 h getempert wurden, konnten mittels MAS-NMR durch Projektpartner am

CSIC, Madrid, untersucht werden. In Abbildung 45 sind die Spektren der ^{19}F -NMR für die entsprechenden Proben abgebildet. Das Grundglas zeigt einen verbreiterten Reflex bei einer chemischen Verschiebung von -125 ppm, was einer Bindung von Al-F-Ba entspricht. Als Referenz dient kristallines BaAlF_5 [56]. Schon bei einer Temperatur von 500 °C ist nur noch ein schmales Maximum bei -15 ppm zu beobachten, was kristallinem BaF_2 entspricht [56]. Mit Sternchen sind die Rotationsseitenbanden (spinning side bands) gekennzeichnet. Das breite Maximum der Glaskeramiken bei ungefähr -140 ppm ist ein Hintergrundeffekt und rührt von der fluorhaltigen Probenkammer aus Teflon (Polytetrafluorethen) her. Im Spektrum für das Glas wurde dieser Hintergrund abgezogen.

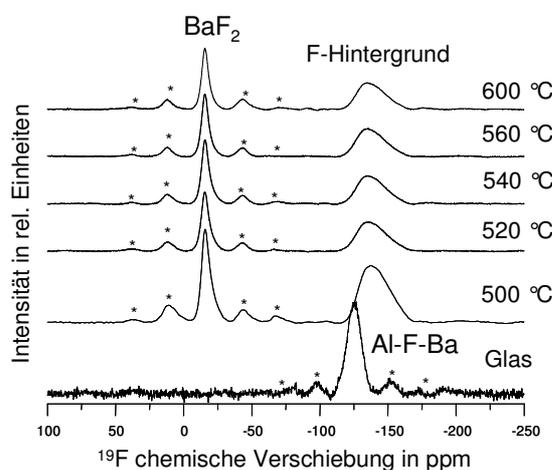


Abbildung 45: ^{19}F -NMR des Glases B6 für unterschiedliche Temperaturen von 500 bis 600 °C für jeweils 20 h Haltezeit.

Zusätzlich wurden ^{23}Na -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR Analysen durchgeführt. Als zusammenfassendes Ergebnis kann man sagen, dass überwiegend Na-O-Verbindungen vorliegen und dass Silicium hauptsächlich über Q^3 -Gruppen verknüpft ist. Mit zunehmender Temperatur und Kristallisation von BaF_2 ist keine Änderung in den Spektren zu beobachten gewesen. Das Aluminium kommt hauptsächlich in der Koordinationszahl vier vor (Al(IV)). Im Glas sind zusätzlich auch geringe Konzentration an Al(V) und Al(VI) vorhanden [57]. Nach der Temperaturbehandlung sinkt die Intensität für das sechsfach koordinierte Aluminium deutlich ab und es ist ausschließlich Al(IV) zu beobachten (siehe Abbildung 45).

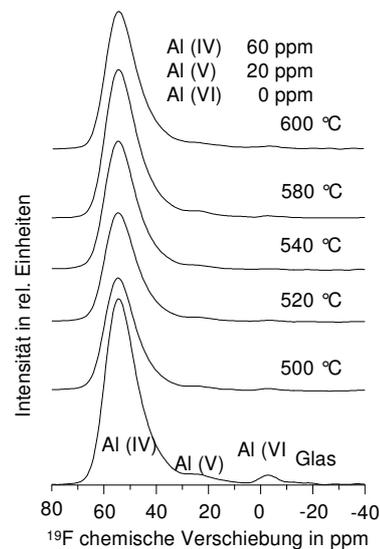


Abbildung 46: ^{27}Al -NMR des Glases B6 für unterschiedliche Temperaturen von 500 bis 600 °C für jeweils 20 h Haltezeit.

Bei einer Zeitreihe von 5 bis 160 h und einer Temperatur von 500 °C konnte die Kinetik der Kristallisation beobachtet werden. Die Spektren in Abbildung 47 wurden in einer fluorfreien Probenkammer mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz und einem magnetischen Feld von 9,4 T aufgenommen. Das Maximum bei -125 ppm ist einer mögliche Bindung des Fluors im Glasnetzwerkes in Form von Al-F-Ba und bei rund -175 ppm für Al-F-Al oder Al-F-Na [56] zuzuordnen. Mit zunehmender Haltezeit steigt die Intensität für die F-Ba-Bindungen bei -15 ppm. Im Grundglas ist bereits ein sehr breites Band mit Maximum bei dieser chemischen Verschiebung zu erkennen. Das bedeutet, dass es in dem Glas Bereiche mit einer Anordnung von Barium und Fluor gibt. Mit zunehmender Haltezeit kristallisiert BaF_2 und ein deutliches und schmales Maximum prägt sich aus. Bei längeren Haltezeiten über 10 h ist eine geringe Menge an kristallinem NaF bei der chemischen Verschiebung von -225 ppm zu sehen.

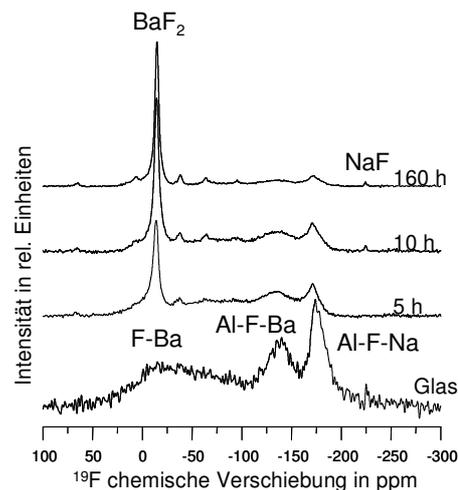


Abbildung 47: ^{19}F -NMR der Probe B6 für unterschiedliche Haltezeiten von 5 bis 160 h bei 500 °C.

4.2.11 Neutronenstreuung

Mittels Neutronenstreuung wurde am ILL-Grenoble eine *In-Situ* Messung während der Temperaturbehandlung einer kompakten Glasprobe durchgeführt. Nachdem die Temperatur von 520 °C erreicht wurde, konnte aus apparativ bedingten Gründen erst nach einer Vorlaufzeit von 10 min mit der Aufnahme des ersten Diffraktogrammes begonnen werden. Für eine Dauer von 11 h wurde alle 2 min ein Diffraktogramm aufgenommen. In der dreidimensionalen Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 48 ist schon zu Beginn ein deutliches breites Maximum zu sehen. Dieses kann der Winkellage dem BaF_2 zugeordnet werden. Mit zunehmender Haltezeit wird dieses von einem deutlich schmalern Maximum überlagert, welches leicht in der Intensität zunimmt.

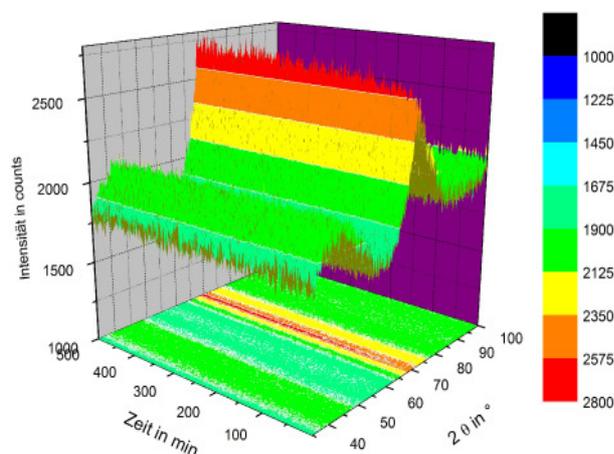


Abbildung 48: *In-Situ*-Messungen mittels Neutronenbeugung des Glases B6 bei 520°C für 11 h.

4.2.12 Viskosimetrie

Für die Proben ohne BaF₂ und mit 1, 2, 3 und 6 Mol-% BaF₂ wurde die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Bei hoher Viskosität und relativ niedrigen Temperaturen wurde die Balken-Biege-Viskosimetrie und bei niedriger Viskosität und relativ hohen Temperaturen die Rotationsviskosimetrie angewandt. In Abbildung 49 sind die gemessenen Daten (hellgraue Punkte) in logarithmischer Auftragung durch die AVRAMOV-Gleichung (siehe Gleichung 2.14) über den gesamten Temperaturbereich angepasst worden (schwarze Linie). Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5 aufgelistet. Aus der Dilatometrie wurde die dilatometrische Erweichungstemperatur ($\lg \eta(T_d) = 11$ dPa·s) und Transformationstemperatur ($\lg \eta(T_g) = 13,5$ dPa·s) ermittelt (weiße Rechtecke).

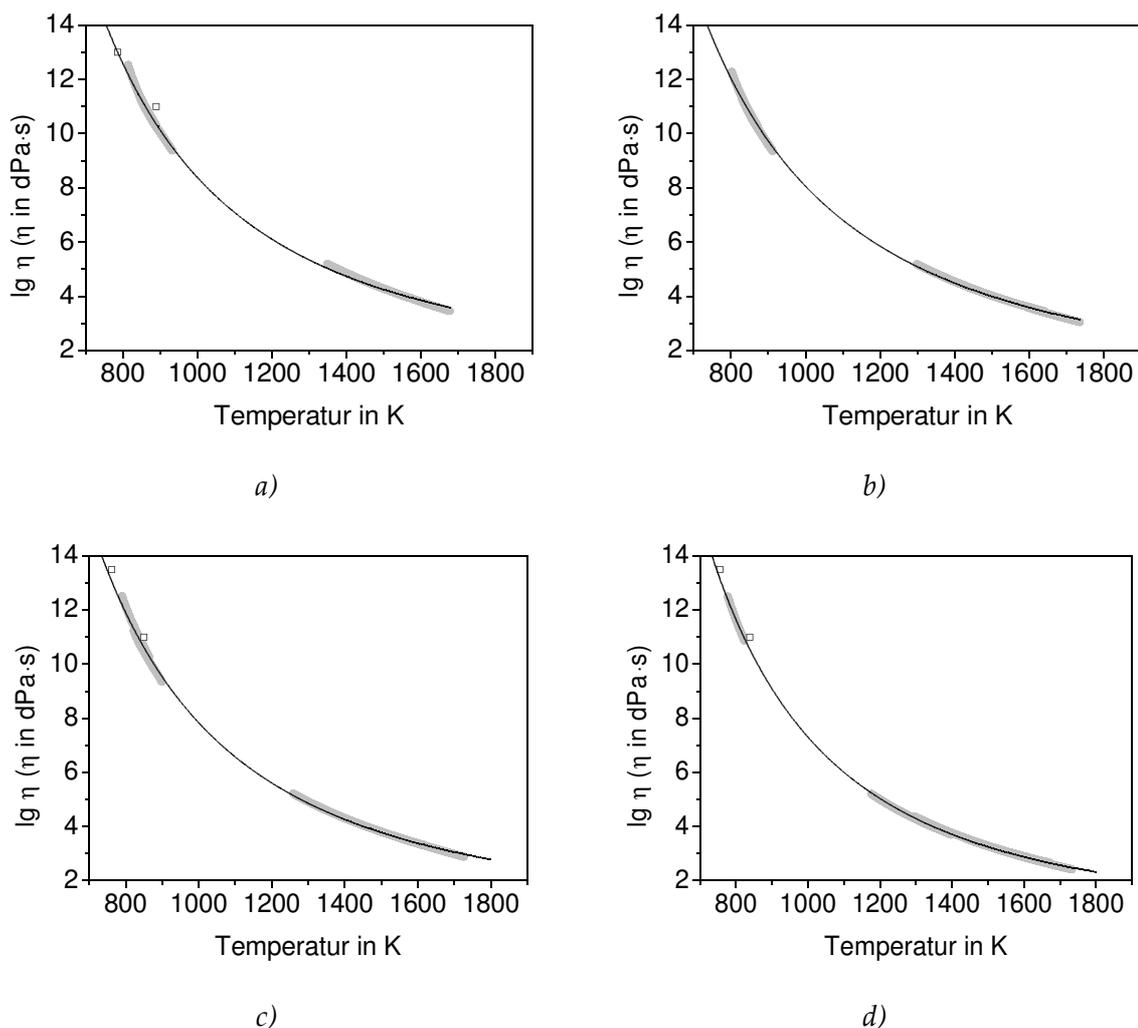


Abbildung 49: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben a) B1, b) B2, c) B3 und d) B6.

Für das Glas ohne BaF₂ konnten keine Proben für die Balken-Biege-Viskosimetrie gewonnen werden, da das Glas nicht gießbar war. Jedoch konnten Proben für die Dilatometrie durch Ausbohren der erkalteten Schmelze aus dem Tiegel gewonnen werden. Die so ermittelten Werte für T_g und T_d wurden benutzt, um die AVRAMOV-Anpassung über den gesamten Temperaturbereich durchzuführen. Dabei wurde T_g als Parameter festgesetzt. In Abbildung 50 a) ist T_g ermittelt aus der DTA (schwarzes Dreieck) und die berechneten Werte aus der Glaszusammensetzung nach SciGlass [58] (weiße Kreise) als auch der Formel von CUARTAS [27] (schwarze Rechtecke) zum Vergleich eingetragen. Es ist eine Abweichung der berechneten Werte nach SciGlass und CUARTAS zu den experimentellen Werten des Glases B0 zu beobachten. Als Grundlage zur Berechnung dienen empirisch gewonnene Koeffizienten für die einzelnen Glaskomponenten mit begrenztem Gültigkeitsbereich der Konzentrationen. Für die Glaszusammensetzung der Probe B0 sind die Alkalikonzentrationen außerhalb dieses Bereichs. Nimmt man an, dass bei der Kristallisation des Glases B6 der gesamte Fluoridanteil in die Kristallphase geht und durch die Fluoridverdampfung Ba²⁺ in Form von BaO in der Restglasphase verbleibt, dann ergibt sich die Zusammensetzung der Glasmatrix zu 7,77 Al₂O₃ · 15,55 K₂O · 1,94 Na₂O · 71,9 SiO₂ · 2,84 BaO (Angaben in Mol-%). Diese Probe wird im Folgenden als **B0a** bezeichnet. Ein entsprechendes Glas dieser Zusammensetzung wurde hergestellt und die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 50b) dargestellt. Die Dichte der Probe B0a wurde mittels He-Pyknometer bestimmt und beträgt (2,496 ± 0,001) g·cm⁻³. Im Vergleich zu Glas B0 ist die Viskosität etwas geringer, was sich an dem kleineren T_g von 572 °C gegenüber dem T_g des Glases B0 mit 588 °C widerspiegelt.

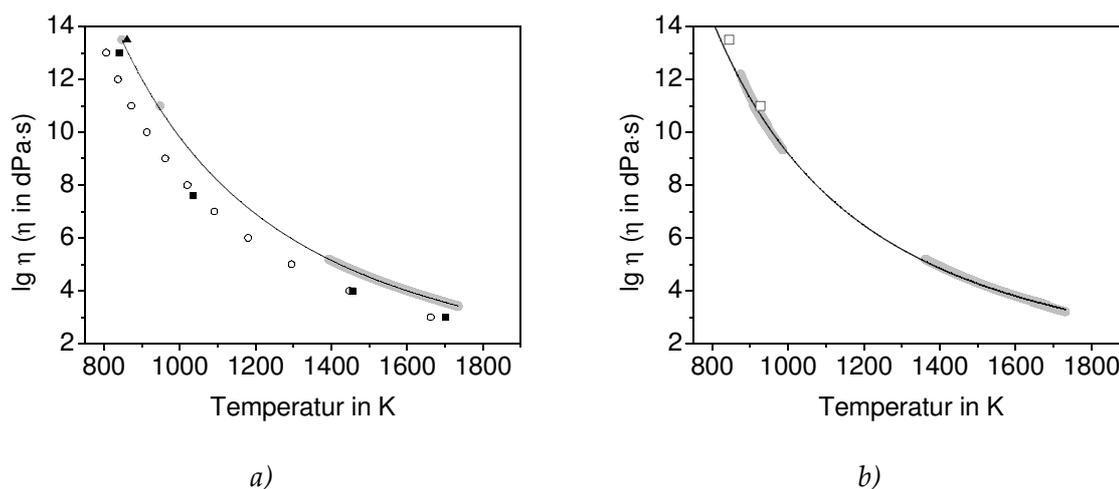


Abbildung 50: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für das Glas ohne BaF_2 für die Probe a) B0 und b) B0a mit zusätzlichem BaO .

Die Aktivierungsenergie der Viskosität kann, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, auf unterschiedliche Weise bestimmt werden. Aus dem Verlauf der angepassten Kurve in der *ARRHENIUS*-Darstellung ($\lg \eta$ als Funktion von $1/T$) wurde nach dem Ansatz von *BOLTZMANN* mittels Tangentenverfahren und der Gleichung 2.11 aus dem Anstieg an der Stelle T die Aktivierungsenergie ermittelt. Nach *AVRAMOV* wird mittels Gleichung 2.15 die Aktivierungsenergie der Viskosität berechnet. Das führt im Vergleich zum Tangentenverfahren zu kleineren Werten bei den untersuchten Gläsern. In der Tabelle 5 sind die Aktivierungsenergien der Viskosität sowie die Parameter der *AVRAMOV*-Gleichung für die unterschiedlichen Gläser aufgelistet.

Tabelle 5: Parameter der *AVRAMOV*-Gleichung (Gleichung 2.15) und Aktivierungsenergien der Viskosität.

Probe	$\lg \eta_0$ (η_0 in $dPa \cdot s$)	α	T_g in $^{\circ}C$	Aktivierungsenergie der Viskosität in $kJ \cdot mol^{-1}$	
				<i>AVRAMOV</i> -Gleichung	Tangentenverfahren
B0	$0,108 \pm 0,014$	$1,9434 \pm 0,0040$	574 ± 1	217 ± 22	421 ± 42
B0a	$0,4433 \pm 0,029$	$2,0408 \pm 0,0105$	549 ± 1	205 ± 21	419 ± 42
B1	$0,959 \pm 0,039$	$2,0110 \pm 0,0145$	497 ± 1	219 ± 22	371 ± 37
B2	$0,441 \pm 0,028$	$1,8847 \pm 0,0093$	478 ± 1	187 ± 19	353 ± 35
B3	$0,467 \pm 0,025$	$1,9716 \pm 0,0089$	475 ± 1	184 ± 18	368 ± 37
B6	$0,424 \pm 0,006$	$2,1935 \pm 0,0027$	473 ± 1	182 ± 18	408 ± 41

4.2.13 Diffusionsexperimente

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurde über die Querschnittfläche der zusammengeführten und getemperten Glasproben aus dem Glassystem B eine EDX-Linienanalyse durchgeführt. Als Beispiel ist in Abbildung 51 eine entsprechende REM-Aufnahme einer getemperten Probe zu sehen. Die Grenzflächen beider Proben sind fest miteinander verbunden. Die Probe B3 erscheint auf diesen Aufnahmen heller, da aufgrund des Bariums die mittlere Ordnungszahl der Probe höher ist und somit eine höhere Intensität registriert wird. Die weiße Linie in der vergrößerten Darstellung im Bereich der Grenzfläche markiert die Strecke der Linienanalyse.

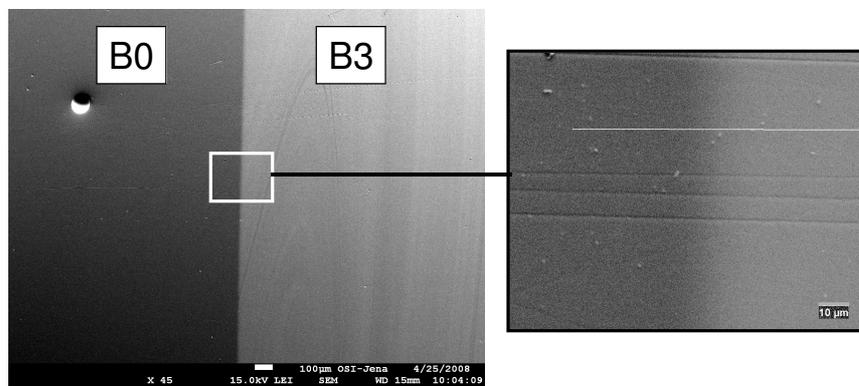


Abbildung 51: REM-Aufnahme der Probe für den Diffusionsversuch nach der Temperaturbehandlung bei 640 °C und 40 h.

Für eine Referenzmessung der Konzentration an Barium und Fluorid wurde eine Probe hergestellt, bei der das unbehandelte Glas zusammengefügt und analysiert wurde. In Abbildung 52 ist eine Lücke zwischen den beiden Glasproben deutlich zu erkennen, welche durch das einfache Zusammenbringen der Gläser nicht vermieden werden kann.

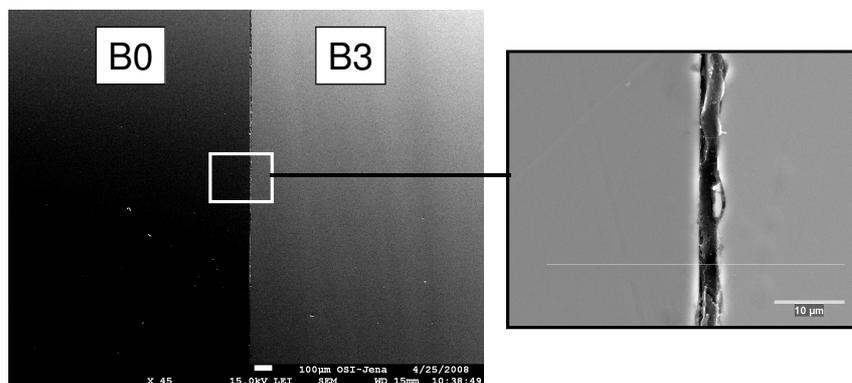


Abbildung 52: REM-Aufnahme der unbehandelten Glasproben als Referenzmessung für den Diffusionsversuch.

Die Simulationsrechnung des Anregungsvolumens ergab einen Durchmesser der Anregungsbirne von ca. 7 μm . Die Verweildauer pro Schritt (step time) wurde mit 99 s festgelegt, was dem maximal einstellbaren Wert für die Linienanalyse des verwendeten Gerätes entspricht.

Die EDX-Linienanalyse lieferte die Konzentrationsverteilung der Elemente über diese Wegstrecke. Die Konzentrationswerte sind ZAF-korrigiert, d. h. die Beeinflussung der Streuung von Röntgenstrahlen durch die Atomzahl (Z), die Absorption (A) und die Fluoreszenz (F) wurde berücksichtigt. Ausführliche Beschreibungen zur Methode der ZAF-Korrektur ist in Ref. [59] dargestellt. Die Proben wurden über eine Gesamtlänge von etwa 300 μm vermessen.

Die Auswertung der Konzentrationsverteilung erfolgte nach dem zweiten FICK'schen Gesetz (siehe Kapitel 2.5). Dafür wurden die Daten entsprechend bearbeitet: Die Null-Ebene in X-Richtung wurde festgelegt und die Konzentration mittels der entsprechenden Referenzkonzentrationen aus den unbehandelten Proben normiert. In der Abbildung 53 sind für einige ausgewählte Temperaturen die Diffusionsprofile abgebildet. Die experimentellen Datenpunkte sind als weiße Kreise dargestellt und die durchgezogene, schwarze Linie ist die Anpassung mittels Gleichung 2.19. Der entsprechende Wert des Diffusionskoeffizienten D ergibt sich direkt aus den Parametern der Funktion.

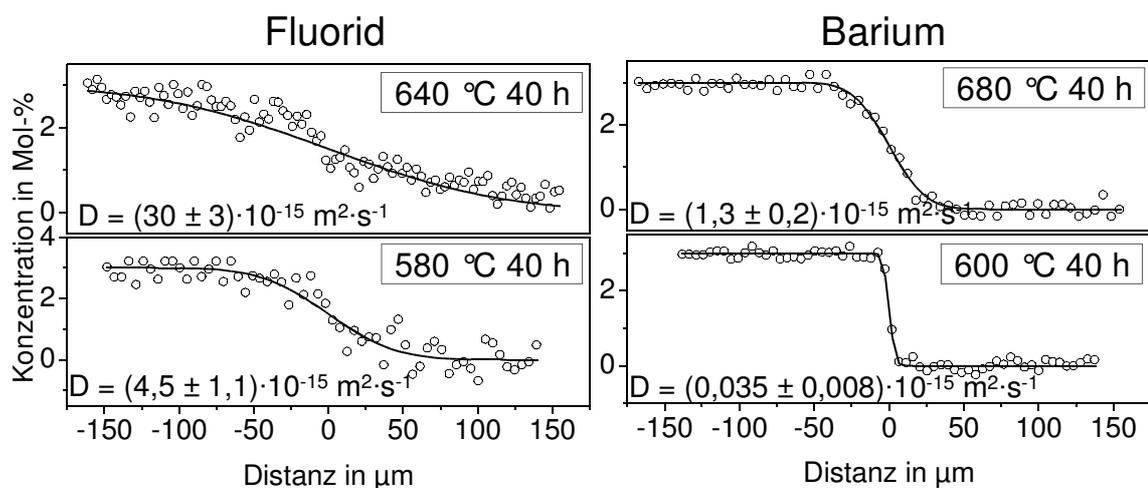


Abbildung 53: Diffusionsprofil von Barium und Fluorid bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Durchführung des Experimentes bei Temperaturen im Bereich von 580 bis 680 °C liefert bei einer ARRHENIUS-Auftragung von $\lg D$ als Funktion von $1/T$ einen linearen Zusammenhang mit dem Ansatz:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_D}{RT}\right), \quad (4.8)$$

mit D_0 als exponentiellen Vorfaktor, H_D als Aktivierungsenthalpie der diffundierenden Spezies, R als universelle Gaskonstante und T als die Temperatur.

Nach einem Ansatz von AVRAMOV wird nicht direkt die Aktivierungsenergie sondern vielmehr die -enthalpie aus der Anpassung der Daten durch eine Gerade und deren Anstieg gewonnen. Die Auswertung des Diagramms in Abbildung 54 ergibt für Aktivierungsenthalpie des Bariums $H_{D,Ba} = (289 \pm 15) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für Fluorid $H_{D,F} = (204 \pm 23) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die exponentiellen Vorfaktoren sind mit $D_{0,Ba} = 0,015 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $D_{0,F} = 8,19 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben.

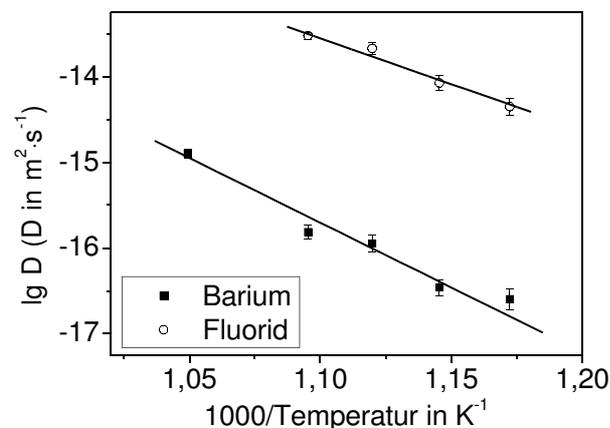


Abbildung 54: Diffusionskoeffizient D als Funktion der Temperatur für Barium und Fluorid.

4.3 Kristallisation einer Hochdruckphase

In Kapitel 4.1 wurde bereits von der Kristallisation einer Hochdruckmodifikation des BaF_2 im Glassystem A berichtet. Auch bei anderen chemischen Zusammensetzung konnte diese Modifikation nach der Temperaturbehandlung oder der spontanen Kristallisation des Glases während des Abkühlens beobachtet werden.

Es wurden Gläser mit steigender K_2O -Konzentration von etwa 11 bis 14 Mol-% (siehe Tabelle 6) hergestellt. Während des Abkühlens nach dem Gießen trat spontane Kristallisation der orthorhombischen Hochdruckmodifikation des BaF_2 auf. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 55 zeigen die Probe mit 11 und 14 Mol-% K_2O . Die Probe AK14, mit höherer K_2O -Konzentration, weist weniger kubisches BaF_2 auf als die Proben AK11 und AK12 mit weniger K_2O . Dies ist an den geringeren Intensitäten der Reflexe bei den 2θ -Werten von $28,8^\circ$ und $48,7^\circ$ erkennbar.

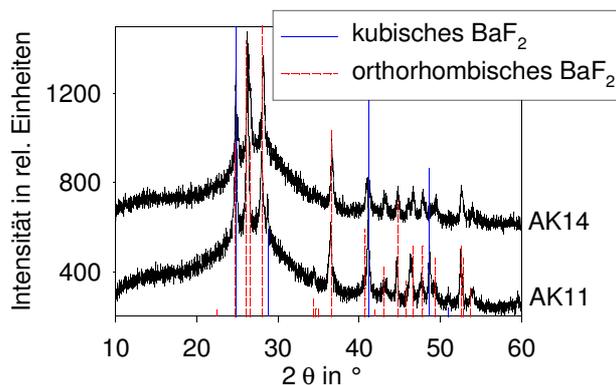


Tabelle 6: Zusammensetzungen der Gläser mit spontaner Kristallisation des orth. BaF_2 bei steigender K_2O -Konzentration (in Mol-%).

Probe	Al_2O_3	K_2O	SiO_2	BaF_2	KF
AK11	7,68	10,87	70,64	4	6,81
AK12	7,68	12,39	69,12	4	6,81
AK14	7,68	14,30	67,20	4	6,81

Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme nach spontaner Kristallisation der Proben mit steigender K_2O -Konzentration.

In Abbildung 56 ist der Einfluss des Alkaligehalts auf die Kristallisation von orthorhombischem BaF_2 aus der Glasphase während einer Temperaturbehandlung dargestellt. Ein Glas mit rund 17 Mol-% K_2O (Probe BK17) wies nach der Temperaturbehandlung bei $550^\circ C$ für 24 h orthorhombisches BaF_2 auf. Durch Substitution von 2 Mol-% K_2O mit Na_2O (Probe B6) ist nur noch kubisches BaF_2 im Röntgendiffraktogramm nachweisbar gewesen (siehe Glaszusammensetzungen in Tabelle 7).

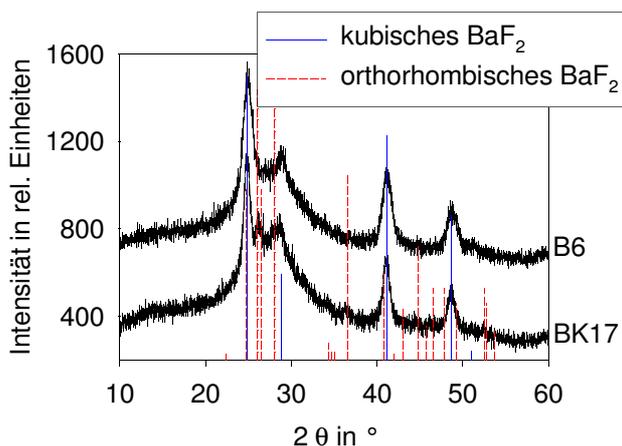


Tabelle 7: Zusammensetzungen der Gläser ohne spontaner Kristallisation nach dem Abkühlen (in Mol-%).

Probe	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	BaF ₂
BK17	7,52	16,92	0	69,56	6
B6	7,52	15,04	1,88	69,56	6

Abbildung 56: Röntgendiffraktogramme von Probe B6 und BK17 nach Temperaturbehandlung bei 550 °C für 24 h.

Weiterhin ist orthorhombisches BaF₂ in geringen Konzentrationen aufgetreten, wenn dem Glassystem B mit 6 Mol-% BaF₂ zusätzlich KF zugegeben wurde. Die entsprechende Zusammensetzung der Probe mit der Bezeichnung BKF ist: 7,48 Al₂O₃ · 12,36 K₂O · 1,87 Na₂O · 69,19 SiO₂ · 3,9 BaF₂ · 5,19 KF (in Mol-%). Nach der Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h ist in Abbildung 57 neben der kubischen Modifikation auch in geringer Konzentration orthorhombisches BaF₂ nachweisbar.

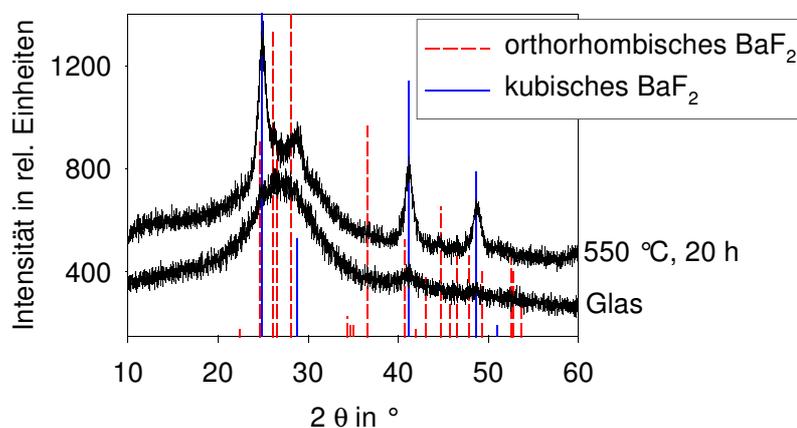


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme der Probe BKF vor und nach Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h.

4.4 Variation der Alkalikonzentration

Ausgehend von der Glaszusammensetzung im Glassystem B wurden Gläser mit unterschiedlicher Konzentration an Alkalien mit der Zusammensetzung:

94 [(2 + x · 0,02)]Na₂O · (16 + x · 0,16)K₂O · 8Al₂O₃ · (74 - x · 0,16 - x · 0,02)SiO₂] · 6BaF₂ mit x = -5, 0, 5, 10, 15 und 20 (in Mol-%) hergestellt und hinsichtlich ihrer Kristallisationseigenschaften untersucht worden. Dabei ist die Konzentration an K₂O und Na₂O schrittweise auf Kosten von SiO₂ erhöht und das Verhältnis der Alkalien zueinander nicht verändert worden. Die einzelnen Glaszusammensetzungen und Probenbezeichnungen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Probe B6 ist aus dem untersuchten Glassystem B in Kapitel 4.2.

Tabelle 8: Glaszusammensetzungen der Proben mit variierendem Alkaligehalt (in Mol-%).

Glas	Al₂O₃	K₂O	Na₂O	SiO₂	BaF₂
C1 (x = -5)	7,52	14,29	1,79	70,41	6
B6 (x = 0)	7,52	15,04	1,88	69,56	6
C2 (x = 5)	7,52	15,79	1,97	68,71	6
C3 (x = 10)	7,52	16,54	2,07	67,87	6
C4 (x = 15)	7,52	17,3	2,16	67,02	6
C5 (x = 20)	7,52	18,05	2,26	66,18	6

Nur die Probe C1, mit der geringsten Konzentration an Alkalien, zeigte spontane Kristallisation von BaF₂ nach dem Abkühlen. Deshalb wurde diese Probe nicht für weitere Untersuchungen berücksichtigt. Alle anderen Gläser waren nach dem Abkühlen amorph und wurden durch anschließende Temperaturbehandlung kristallisiert. Die Gläser und Glaskeramiken erschienen transparent im sichtbaren Lichtspektrum. In der Abbildung 58 sind die Röntgendiffraktogramme der Probe C2 (x = 5) vor und nach der Temperaturbehandlung gezeigt. Im Vergleich zur Probe B6 ist der Alkaligehalt von insgesamt 16,92 auf 17,76 Mol-% erhöht. Das Ausgangsglas zeigt keine ausgeprägten Linien im Diffraktogramm. Hingegen sind eindeutige Reflexe für die Probe, die bei 520 °C für 20 h getempert wurde, zu sehen. Diese können dem kubischen BaF₂ zugeordnet werden. Mit steigender Temperatur von 550 auf 580 °C nimmt die Intensität und die Fläche unter der Kurve zu. Eine Änderung der Halbwertsbreite ist nicht zu erkennen.

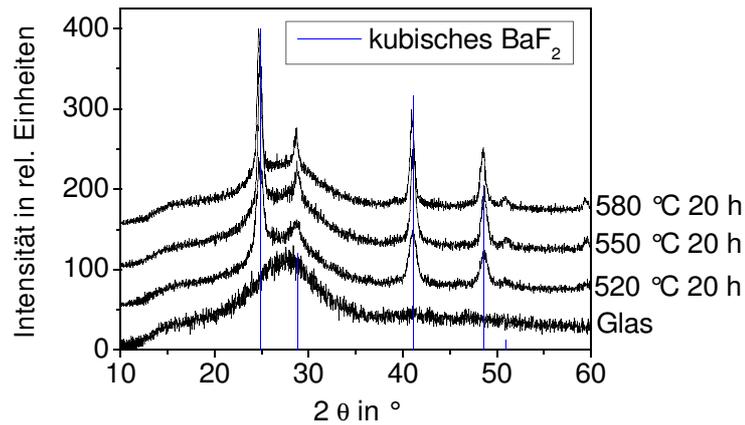


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramme der Probe C2 ($x = 5$) für das Glas und die Proben nach der Temperaturbehandlung bei 520, 550 und 580 °C für 20 h.

In der Abbildung 59 sind die Röntgendiffraktogramme der Proben mit steigendem Alkaligehalt nach der Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h dargestellt. In Übereinstimmung mit Abbildung 58 zeigen die Diffraktogramme der Proben stark verbreiterte Reflexe die dem kubischen BaF₂ zugeordnet werden können. Zusätzlich treten in der Probe C4 ($x = 15$) Reflexe auf, die dem orthorhombischen BaF₂ zugeordnet werden können. In der Probe C5 ($x = 20$), mit dem höchsten Alkaligehalt, sind keine Reflexe zu beobachten und somit konnte auch keine Kristallisation in diesem Temperaturbereich nachgewiesen werden. Die sehr schmalen Reflexe mit hohen Intensitäten bei 2 θ-Werten um 26°, 35°, 38°, 43°, 53° und 58° sind kristallinem Al₂O₃ zuzuordnen, was als Interner Standard für die quantitative Analyse hinzugegeben wurde.

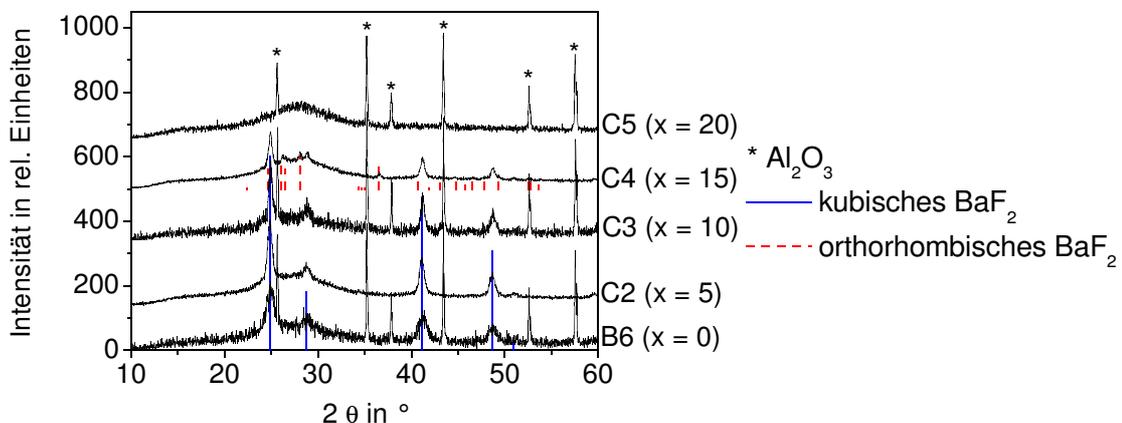


Abbildung 59: Röntgendiffraktogramme der Proben mit unterschiedlichem Alkaligehalt nach Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h.

In der Abbildung 60 ist die mittlere Kristallitgröße, berechnet aus der Linienverbreiterung in den Röntgendiffraktogrammen, in Abhängigkeit der Alkalikonzentration (Na_2O und K_2O) für Proben nach der Temperaturbehandlung bei 520, 550 und 580 °C zu sehen. Prinzipiell nimmt die Kristallitgröße mit steigender Alkalikonzentration für alle Temperaturen zu. Beispielsweise ist bei 580 °C die mittlere Kristallitgröße für die Probe B6 ($x = 0$) mit $(10,6 \pm 0,5)$ nm angegeben. In der Probe C4 ($x = 15$) sind die Kristallite dagegen im Mittel etwa dreimal so groß ($31,5 \pm 3,3$) nm. Die Probe C4 zeigt keine Kristallisation bei 520 °C und die Probe C5 ($x = 20$) mit dem höchsten Alkali-gehalt zeigte keine Kristallisation im gesamten untersuchten Temperaturbereich.

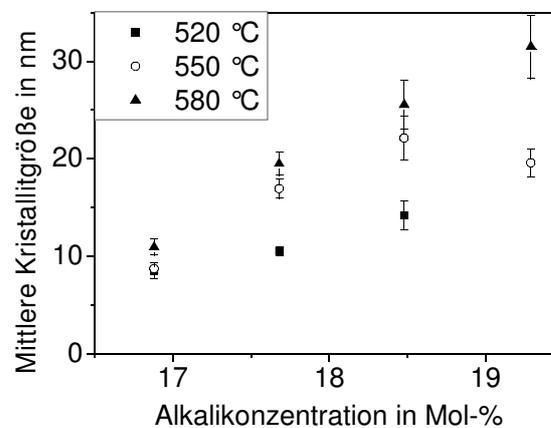


Abbildung 60: Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Alkalikonzentration nach einer Temperaturbehandlung bei 520, 550 und 580 °C für 20 h.

In der Abbildung 61 ist die Menge an kristalliner Phase dargestellt, die mittels quantitativer Auswertung der Röntgendiffraktogramme bestimmt worden ist. Mit zunehmender Alkalikonzentration sinkt der kristalline Anteil von 6 auf 2 Gew.-% nach der Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h. Bei einer Temperatur von 520 °C ist der Verlauf analog. In der Probe C4 ($x = 15$) konnte allerdings bei dieser Temperatur keine Kristallphase nachgewiesen werden. Bei einer Temperatur von 580 °C ist die Verringerung der Menge an kristalliner Phase nicht so stark ausgeprägt.

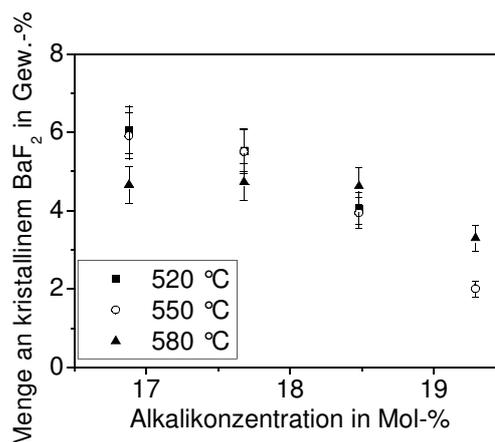


Abbildung 61: Menge an kristalliner Phase in Gew.-% in Abhängigkeit des Alkaligehaltes.

In der Abbildung 62 sind die mittleren Kristallitgrößen für die unterschiedlichen Proben als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei allen Proben nimmt die mittlere Kristallitgröße mit steigender Temperatur zu. Die Probe B6 ($x = 0$) weist nach der Temperaturbehandlung bei 520 °C für 20 h Kristallite mit einer Größe von $(8,5 \pm 0,8)$ nm auf. Nach 20 h bei 580 °C sind die Kristallite mit $(11 \pm 0,8)$ nm leicht größer. Hingegen wurden nach der Temperaturbehandlung der Probe C4 ($x = 15$) bei 520 °C keine Kristallite beobachtet. Nach 20 h bei 580 °C waren Kristallite mit einer Größe von $(31,5 \pm 3,3)$ nm in dieser Probe entstanden. Mit der Temperaturbehandlung zwischen 500 und 600 °C für jeweils 20 h sind die Kristallite in der Probe C2 ($x = 5$) von $(7,3 \pm 0,3)$ nm auf $(22,9 \pm 1,6)$ nm angestiegen. Analog dazu steigen die mittleren Kristallitgrößen in der Probe C3 ($x = 10$) von $(9,4 \pm 0,5)$ nm auf $(25,5 \pm 2,0)$ nm an.

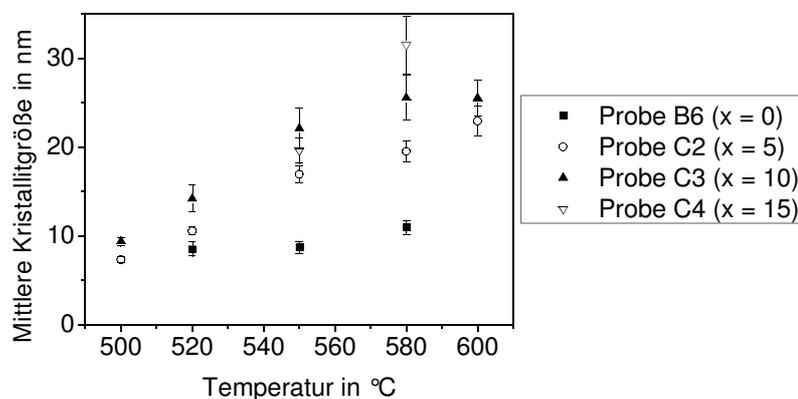


Abbildung 62: Mittlere Kristallitgröße als Funktion der Temperatur bei einer Haltezeit von 20 h.

In der Abbildung 63 a) sinkt T_g der Gläser mit zunehmendem Alkaligehalt linear von 480 °C (Probe B6 mit $x = 0$) auf ca. 430 °C (Probe C5 mit $x = 20$). Nur die Probe C4 ($x = 15$) fällt dabei mit einem T_g von 468 °C aus Reihe. Gleichzeitig steigt in Abbildung 63 b) die Dichte der Gläser linear mit zunehmender Alkalikonzentration von $(2,6208 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für die Probe mit dem niedrigsten Gehalt (Probe B6 mit $x = 0$) auf $(2,643 \pm 0,001) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für die Probe C5 an.

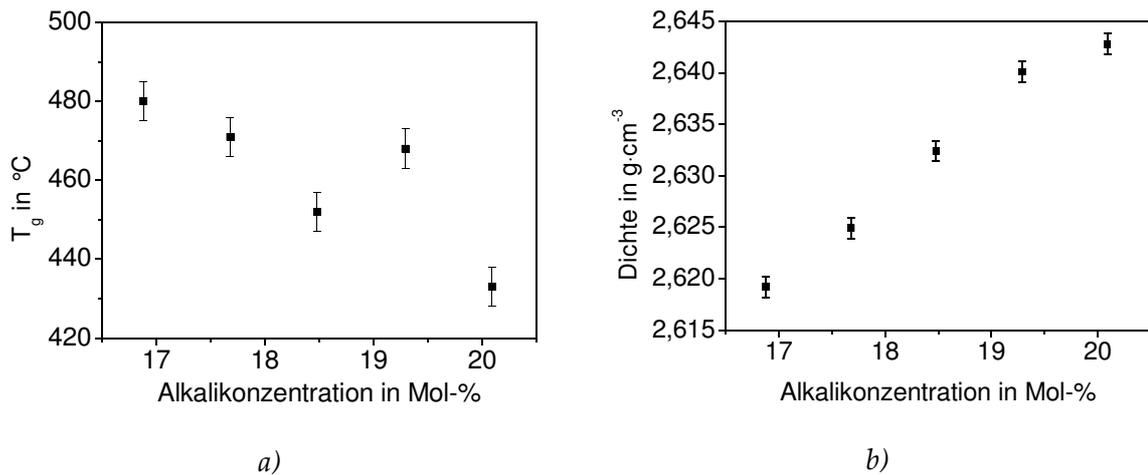


Abbildung 63: a) T_g und b) Dichte der Gläser in Abhängigkeit des Alkaligehaltes.

Von Proben, die zwischen 500 und 600 °C getempert wurden, sind Dilatometerkurven bestimmt worden. Der daraus ermittelte T_g ist der Restglasphase zuzuordnen. Wie man in der Abbildung 64 sehen kann, nimmt T_g mit steigender Temperatur zu. Bei der Probe C2 ($x = 5$) ist T_g von 472 auf 503 °C nach der Temperaturbehandlung bei 520 °C für 20 h angestiegen und bleibt dann für die weiteren Temperaturen zwischen 550 bis 600 °C konstant. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei der Probe C2 ($x = 10$) beobachtet werden. Hier steigt T_g von 452 auf 470 °C nach der Temperaturbehandlung bei 520 °C für 20 h und bleibt im Rahmen der Fehlergrenze bei 550 und 580 °C unverändert.

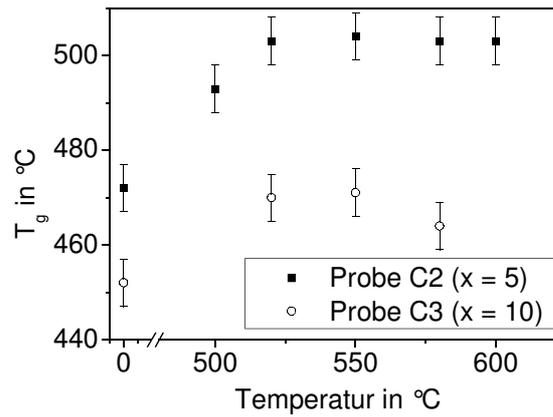


Abbildung 64: Transformationstemperatur T_g der Restglasphase in Abhängigkeit von der Temperatur bei 20 h Haltezeit für die Proben C2 und C3.

4.5 Dotierung mit Seltenen Erden

In der Literatur wird eine erfolgreiche Dotierung von Er^{3+} in die BaF_2 -Kristallphase eines oxyfluoridischen Glases beschrieben [8]. Analog dazu wurde eine 200 g-Schmelze eines Glases der Zusammensetzung $60 \text{ SiO}_2 \cdot 17 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ BaF}_2 \cdot 3 \text{ ErF}_3$ (in Mol-%) in einem Korundtiegel bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Dotierung entspricht in diesem Fall etwa $7 \cdot 10^{20} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$. Zunächst kristallisiert BaF_2 spontan nach dem Gießen und Abkühlen. Nach dem Wiederaufschmelzen und Rühren im Induktionsofen konnte eine amorphe, transparente und rosafarbene Probe gewonnen werden. Die Transformationstemperatur T_g wurde mittels DSC auf ca. $594 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt und stimmt gut mit den Ergebnissen in Ref. [8] überein. Die Analyse der Glaszusammensetzung in Mol-% mittels REM/EDX ist in der Tabelle 9 aufgelistet. Der Fluoranteil ist um 64% reduziert währenddessen zusätzlich Aluminium in dem Glas gefunden wurde.

Tabelle 9: Glaszusammensetzung nach der Einwaage und nach der Elementanalyse mittels REM/EDX.

	<i>F</i>	<i>Zn</i>	<i>Ba</i>	<i>Er</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>O</i>
<i>Nach Einwaage</i>	27,42	5,61	6,6	0,99	19,75	-	39,62
<i>EDX-Analyse</i>	9,76	6,58	7,87	1,28	19,5	2,21	52,8

Nach der Temperaturbehandlung waren die Proben entgegen den Beschreibungen in Ref. [8] nicht mehr transparent. Bei 650 °C für 1 und 40 h weisen die Proben kubisches BaF₂ auf. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 65 zeigen eine Verschiebung der Reflexe zu höheren 2θ-Werten (analog [8]). Mit unterschiedlichen Haltezeiten ändert sich diese Verschiebung nicht. Mit der BRAGG-Gleichung 2.5 und Gleichung 4.9

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.9)$$

kann der Gitterparameter a des kubischen Kristalls entsprechend der Verschiebung des Röntgenreflexes an der Netzebene {hkl} bestimmt werden. Reines kubisches BaF₂ hat einen Gitterparameter $a = b = c$ von 6,2 Å während die Proben nach der Temperaturbehandlung einen Wert von rund 5,9 Å aufweisen. Die Kristallitgröße, berechnet aus der Linienverbreiterung im Röntgendiffraktogramm, beträgt nach 1 h (16 ± 1) nm und nach 40 h (26 ± 2) nm.

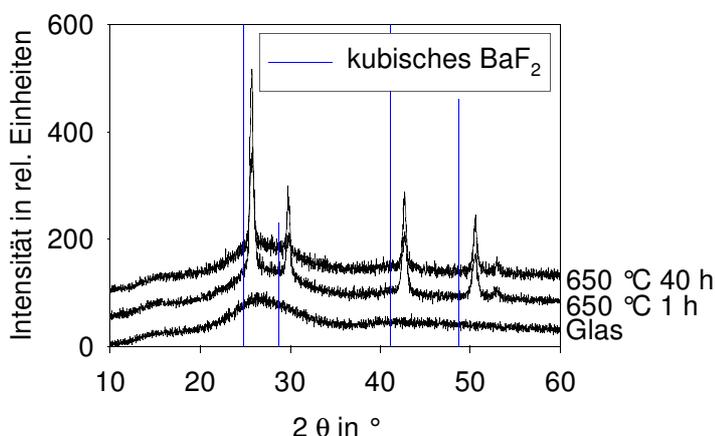


Abbildung 65: Röntgendiffraktogramme vor und nach Temperaturbehandlung der Er-dotierten Probe der Zusammensetzung: 60 SiO₂ · 17 ZnF₂ · 20 BaF₂ · 3 ErF₃ (in Mol-%).

In Abbildung 66 ist das Fluoreszenzspektrum von Proben vor und nach der Temperaturbehandlung bei 650 °C für 30 min, 1 h und 16 h zu sehen. Bereits nach 30 min war die Probe transluzent und nach 1 h vollkommen opak. Die Fluoreszenzintensität der getemperten Proben ist gegenüber dem unbehandelten Glas leicht erhöht.

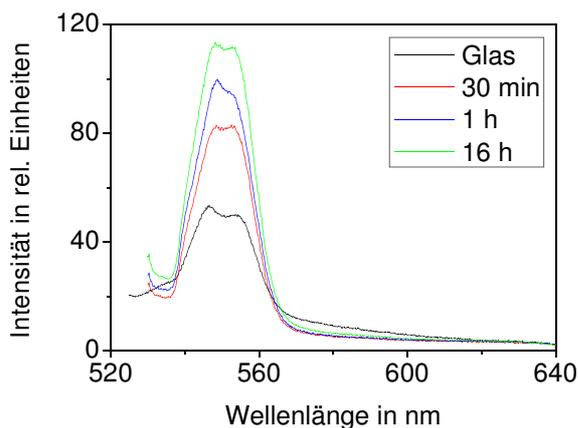


Abbildung 66: Fluoreszenzspektren der Probe mit Zusammensetzung: $60 \text{ SiO}_2 \cdot 17 \text{ ZnF}_2 \cdot 20 \text{ BaF}_2 \cdot 3 \text{ ErF}_3$ (in Mol-%) und $10^{20} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach Temperaturbehandlung.

Im Glassystem A und B wurde die Dotierung mit SmF_3 als auch ErF_3 durchgeführt. Das Ziel ist der Einbau der Seltenenerdionen in die Kristallphase des BaF_2 . Die verwendeten Glaszusammensetzungen mit den entsprechenden Probenbezeichnungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Glaszusammensetzungen der dotierten Gläser mit SmF_3 und ErF_3 in Mol-%.

Probe	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	SiO_2	BaO	BaF_2	KF	SmF_3	ErF_3
AS	7,47	13,78	1,91	65,40	-	3,97	6,77	0,70	-
BS	7,52	15,03	1,88	69,52	-	6,00	-	0,05	-
BE	7,52	15,04	1,88	69,63	-	6,00	-	-	0,05
DS	7,29	14,58	1,82	67,44	3,00	5,82	-	0,05	-
ES	7,40	14,81	1,85	68,49	1,50	5,91	-	0,05	-
FS	7,32	14,65	1,83	67,74	-	7,96	-	0,51	-

Zunächst wurde Probe A4 aus dem Glassystem A mit 0,7 Mol-% SmF_3 dotiert (Probenbezeichnung: AS). Das entspricht einer Ionenkonzentration von $[\text{Sm}^{3+}] = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Das Glas kristallisierte nach dem Gießen spontan beim Abkühlen. Durch Wiederaufschmelzen bei $1590 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min und Abpressen mit einem Kupferstempel konnte eine amorphe Probe erhalten werden. Die Abbildung 67 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Proben vor und nach der Temperaturbehandlung bei 550 und $580 \text{ }^\circ\text{C}$ für jeweils 20 h. Die mittlere Kristallitgröße, berechnet aus der Linienverbreiterung im Röntgendiffraktogramm, beträgt etwa 10 nm und bei $580 \text{ }^\circ\text{C}$ rund

12 nm. Die Glaskeramiken zeigten mit zunehmender Temperatur eine Bildung von weißen Schlieren im Volumen.

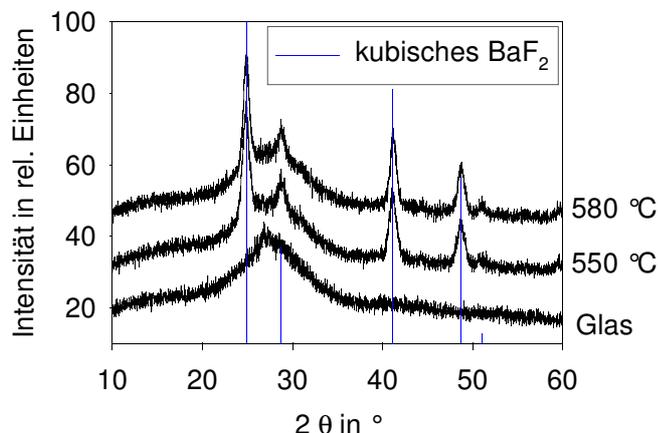


Abbildung 67: Röntgendiffraktogramme der Probe AS mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ nach Temperaturbehandlung für 20 h bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 68 zeigen keinen bedeutenden Unterschied im Intensitätsverlauf zwischen Glas und Glaskeramik. Tendenziell ist die Fluoreszenz im Glas sogar etwas erhöht und sinkt mit zunehmender Kristallisations-temperatur.

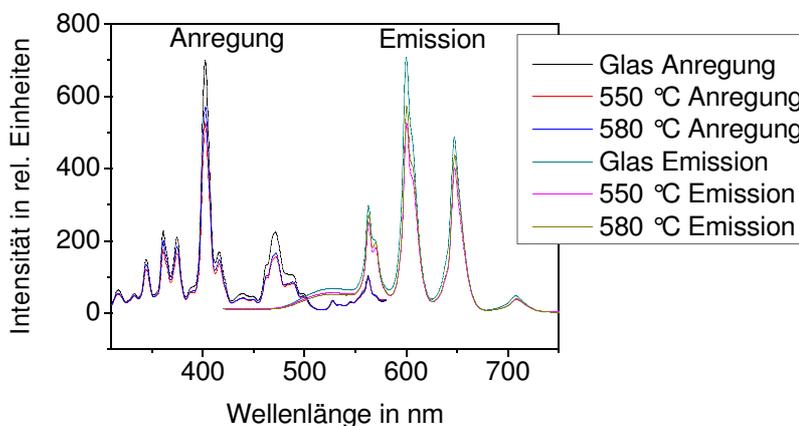


Abbildung 68: Fluoreszenzspektren der Probe AS mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach der Temperaturbehandlung.

Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer in Abbildung 69 zeigt den Vergleich zwischen Glas und Glaskeramik sowie dem Glas FP03, einem Fluorophosphatglas, und Duran[®]-Glas mit der gleichen Dotierung. Auch bei dieser Methode ist kein wesentlicher Unterschied zwischen Glas und Glaskeramik zu erkennen. Die

Lebensdauer ist vergleichbar mit dem oxidischen Glas Duran® und geringer als das fluoridische Glas FP03 [60].

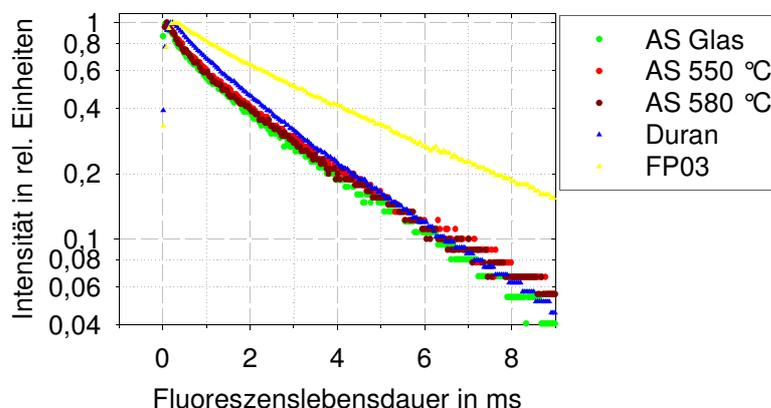


Abbildung 69: Fluoreszenzlebensdauer der Probe AS mit $10^{20} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach Temperaturbehandlung im Vergleich zu FP03 und Duran®.

Im Glassystem B wurde die Probe B6 mit einer Dotierung von $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ hergestellt und analysiert. Die Zusammensetzung der Probe mit der Bezeichnung BS ist in Tabelle 10 aufgelistet. Die Fluoreszenz wies auch hier keinen deutlichen Unterschied zwischen Glas und Glaskeramik auf. Allerdings war die Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zum höher dotierten Glas der Probe AS etwas erhöht und ist in Abbildung 70 dargestellt.

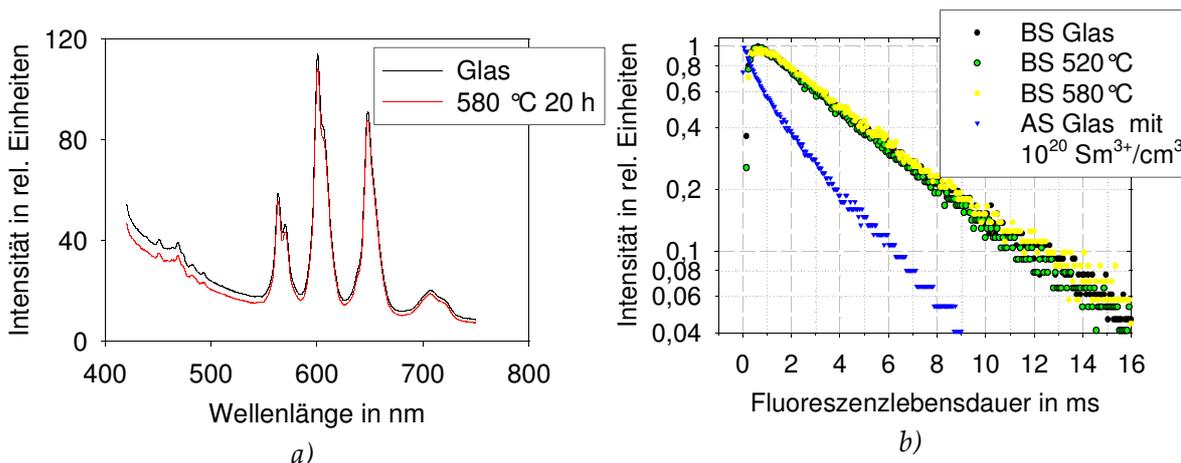


Abbildung 70: Fluoreszenz und -lebensdauer der Probe BS mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach der Temperaturbehandlung.

In der Abbildung 71 ist die TEM-Aufnahme nach dem Replica-Verfahren der Probe BS zu sehen. Die Strukturen mit einer Größe von rund 90 nm deuten auf Entmischungen im Glas hin. Das Glas erschien im sichtbaren Licht transparent.

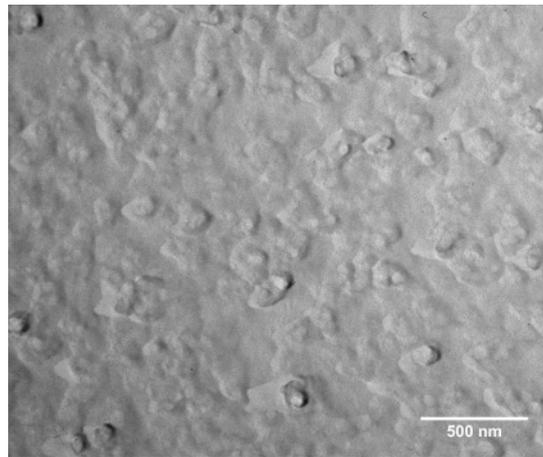


Abbildung 71: TEM-Replica Aufnahme der Probe BS mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ (0,05 Mol-% SmF_3).

Die Probe B6 wurde weiterhin mit ErF_3 dotiert. Die Er^{3+} -Konzentration betrug $10^{19} /\text{cm}^3$ (Probe BE, Zusammensetzung siehe Tabelle 10). Die Röntgendiffraktogramme vor und nach der Temperaturbehandlung bei 520 bis 600 °C für Haltezeiten zwischen 12 und 60 h sind in Abbildung 72 gezeigt. In allen Proben konnte nur kubisches BaF_2 als kristalline Phase nachgewiesen werden.

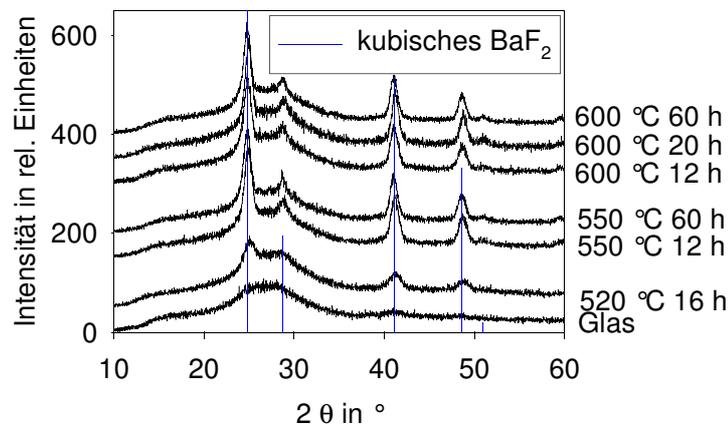


Abbildung 72: Röntgendiffraktogramme der Probe BE mit $10^{19} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach der Temperaturbehandlung.

Aus den Linienverbreiterungen dieser Röntgendiffraktogrammen wurde die mittlere Kristallitgröße des BaF_2 bestimmt. Die Größe steigt leicht mit der Temperatur von 6 nm bei 520 °C auf ca. 11 nm bei 600 °C. Die Kristallitgröße bleibt dabei innerhalb der Fehlergrenzen mit zunehmender Haltezeit konstant.

Analog zu den Ergebnissen des Sm-dotierten Glases weisen die Fluoreszenzspektren der Probe keine bedeutende Änderung der Fluoreszenzintensität vor und nach der Temperaturbehandlung auf (siehe Abbildung 73).

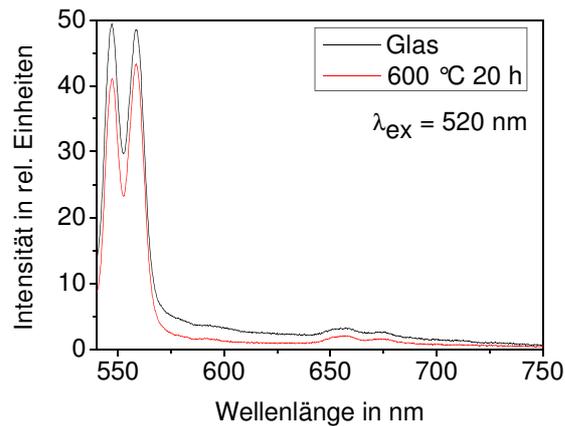


Abbildung 73: Fluoreszenzspektren der Probe BE mit $10^{19} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach der Temperaturbehandlung.

Das Er-dotierte Glas zeigte analog dem Sm-dotierten Glas tröpfchenförmige Entmischungsstrukturen mit einem Durchmesser von 20 bis 30 nm (siehe Abbildung 74). Das Glas erschien transparent im sichtbaren Spektrum.

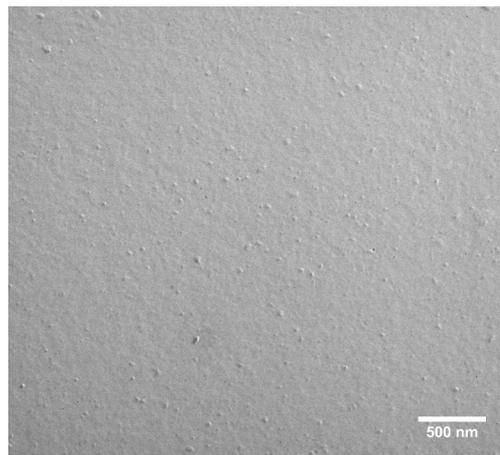


Abbildung 74: TEM-Replica Aufnahme der Probe BE mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ (0,05 Mol-% ErF_3).

Im Weiteren wurde versucht durch Zugabe von BaO (1,5 und 3 Mol-%) zur Probe BS die Entmischungsneigung zu reduzieren. Die Zusammensetzungen der untersuchten Proben DS mit 3 Mol-% BaO und ES mit 1,5 Mol-% BaO sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die TEM-Replica Aufnahmen in Abbildung 75 zeigen eine leichte Abnahme der Größe der Entmischungsstruktur mit zunehmender Konzentration an BaO von ca. 40 nm bei 1,5 Mol-% zu ca. 20 nm bei 3 Mol-% BaO.

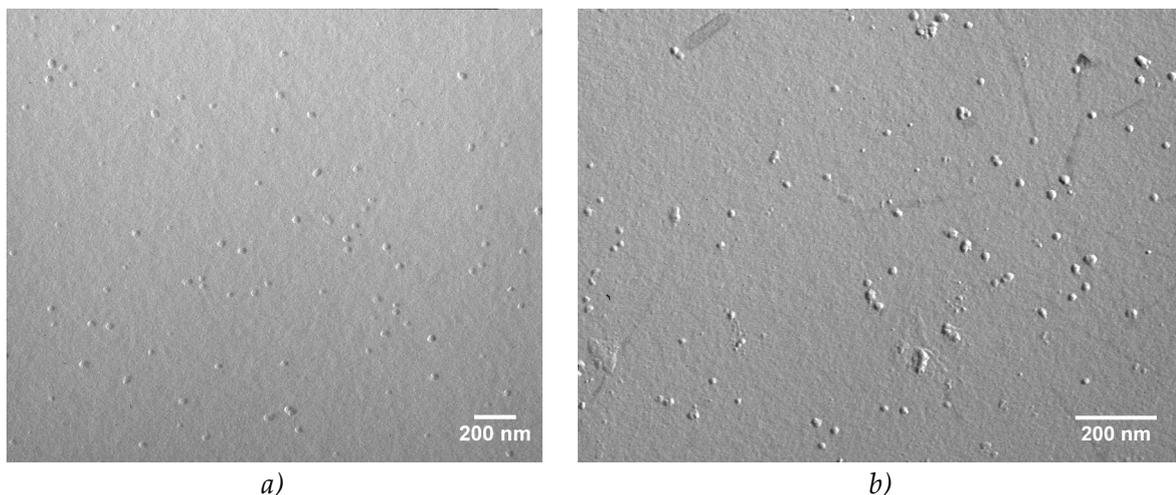


Abbildung 75: TEM-Replica Aufnahmen der Probe a) DS (1,5 Mol-% BaO) und b) ES (3 Mol-% BaO) mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$.

Bei beiden Gläsern konnte eine Entmischung nicht verhindert werden. Nach der Temperaturbehandlung der Probe mit 3 Mol-% BaO war diese vollständig opak. Hingegen blieb die Probe mit 1,5 Mol-% BaO transparent im sichtbaren Spektrum. Die mittlere Kristallitgröße, berechnet aus den Linienverbreiterungen des Röntgen-diffraktogrammes, ist in Abbildung 76 in Abhängigkeit von der BaO-Konzentration nach der Temperaturbehandlung bei verschiedenen Temperaturen und einer Haltezeit von 60 h dargestellt. Die mittlere Kristallitgröße sinkt tendenziell mit zunehmender BaO-Konzentration. Nach der Temperaturbehandlung bei 550 °C für 60 h sinkt die Kristallitgröße von ungefähr $(17,8 \pm 2,6)$ nm bei der Probe BS ohne BaO auf etwa $(11,8 \pm 1,6)$ nm bei der Probe DS mit 3 Mol-% BaO. Analog dazu sinkt die Kristallitgröße von $(16,7 \pm 2,4)$ nm auf $(9,9 \pm 1,3)$ nm bei einer Temperatur von 600 °C.

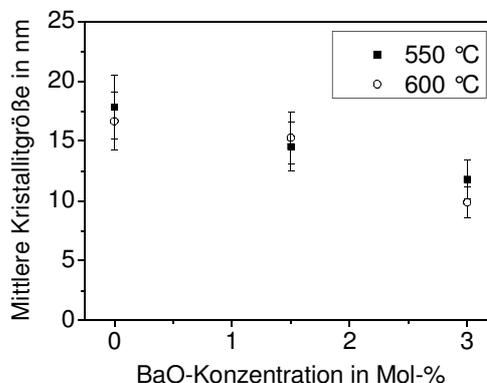


Abbildung 76: Kristallitgröße in Abhängigkeit der BaO-Konzentration mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$.

Trotz der geringen Kristallitgröße der Probe DS mit 3 Mol-% BaO erschien sie opak. In der REM-Aufnahme in Abbildung 77 sind Partikel mit einer Größe von etwa 400 nm zu erkennen, die homogen in der Glasmatrix verteilt sind.

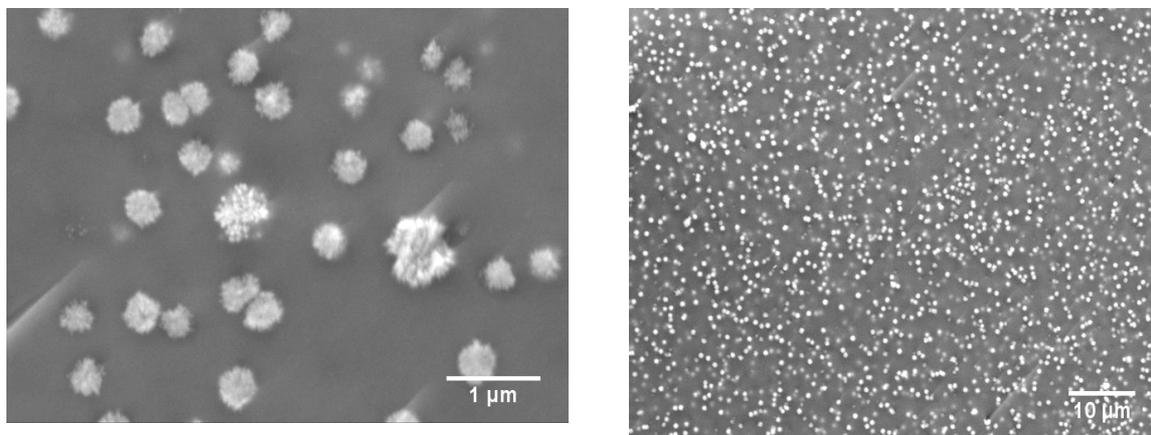


Abbildung 77: REM-Aufnahmen der Probe DS mit 3 Mol-% BaO und $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 60 h.

In Abbildung 78 sind die Fluoreszenzspektren der Proben ES und DS vor und nach der Temperaturbehandlung zu sehen. Die Fluoreszenzintensitäten unterschieden sich zwischen Glas und Glaskeramik bei Probe ES (1,5 Mol-% BaO) nicht. Bei der Probe DS mit 3 Mol-% BaO ist die Fluoreszenzintensität der opaken Glaskeramik leicht erhöht.

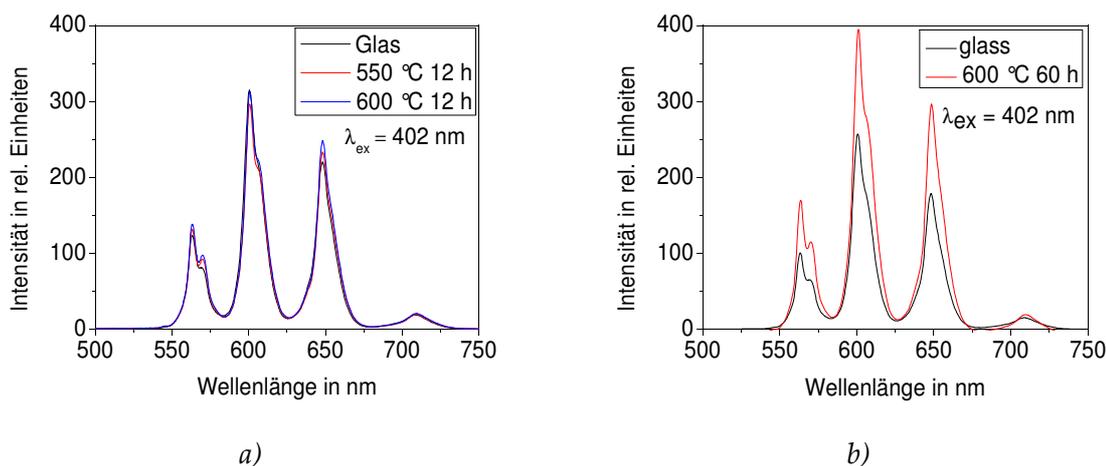


Abbildung 78: Fluoreszenzspektren der Probe a) ES (1,5 Mol-% BaO) und b) DS (3 Mol-% BaO) mit $10^{19} \text{ Sm}^{3+}/\text{cm}^3$ vor und nach Temperaturbehandlung.

Die Probe FS (Zusammensetzung siehe Tabelle 10) mit relativ hohem SmF_3 - und BaF_2 -Anteil kristallisierte nach dem Gießen spontan beim Abkühlen und war transluzent. Als einzige Kristallphase konnte kubisches BaF_2 im Röntgendiffraktogramm nachge-

wiesen werden. Aus den Verbreiterungen der Reflexe im Röntgendiffraktogramm wurde mittels Gleichung 2.6 eine mittlere Kristallitgröße von (63 ± 11) nm ermittelt. In der REM-Aufnahme und der TEM-Replica Aufnahme in Abbildung 79 sieht man hingegen BaF_2 -Kristallite mit einer Größe von ca. 200 bis 300 nm. Durch EDX-Analyse konnte kein Samarium in den Kristallen nachgewiesen werden. In der Glasmatrix konnten hingegen geringe Konzentration an Samarium detektiert werden.

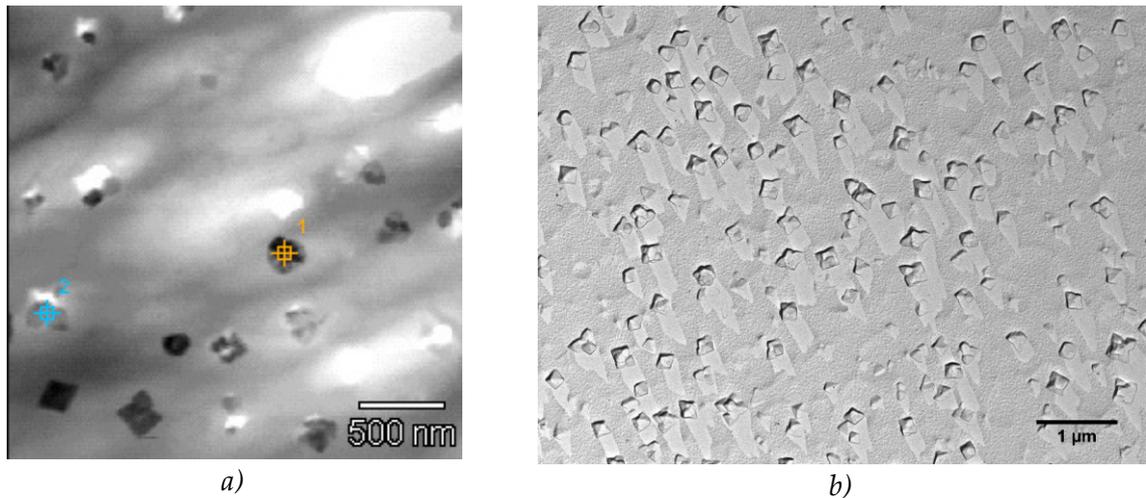


Abbildung 79: a) REM-Aufnahme und b) TEM-Replica Aufnahme der spontan kristallisierten Probe FS.

5 Diskussion

An die untersuchten Glassysteme wurden verschiedene Anforderungen gestellt. Beispielsweise ist es wichtig, ein Glassystem zu finden, in dem BaF₂ als einzige Phase kristallisiert. Dabei sollte die Kristallisation während einer anschließenden Temperaturbehandlung erfolgen. Für die geforderte Transparenz der Glaskeramiken sollten die BaF₂-Kristallite nur wenige Nanometer groß und homogen in der Glasmatrix verteilt sein. Ausgehend von einem silicatischen Glassystem mit CaF₂, das in Form von Nanokristalliten ausgeschieden wurde [17], ist in dieser Arbeit eine Glaszusammensetzung mit BaF₂ als fluoridische Komponente untersucht worden. Der Vorteil von BaF₂ im Gegensatz zu CaF₂ ist der relativ hohe Unterschied in der Ordnungszahl des Bariums zu den Komponenten der Glasmatrix und dem daraus resultierenden, besseren Materialkontrast im Elektronenmikroskop wie die entsprechenden Aufnahmen in Kapitel 4.2.9 belegen.

Bei allen fluorhaltigen Gläsern ist der Verlust an Fluorid während des Einschmelzvorgangs ein Problem. Bei der Fluoridbestimmung der Gläser (siehe Kapitel 4.1.5 und 4.2.5) wurde im Vergleich zur Einwaage ein Fluoridverlust von ca. 34% beobachtet. Das leicht flüchtige Fluorid kann auf unterschiedliche Weise während der Herstellung verloren gehen. Zum Einen kann es während des Einlegens aus dem Gemenge abdampfen, bevor es mit den anderen Komponenten reagiert. Zum Anderen kann es durch Hydrolyse: $BaF_2 + H_2O \rightarrow BaO + 2HF \uparrow$ als auch durch Reaktion mit SiO₂: $BaF_2 + SiO_2 \rightarrow 2BaO + SiF_4 \uparrow$ leicht flüchtige Komponente bilden. Der Fluoridverlust wurde in Ref. [61] in Oxyfluoridgläsern (PbGeO₃/PbF₂/CdF₂- bzw. GeO₂/PbO/PbF₂/CdF₂-Systeme) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass nur in den ersten 30 min des Einschmelzvorgangs die Rate des Fluoridverlustes von Bedeutung ist. Mit zunehmender Zeit ging immer weniger Fluorid verloren, d. h. die Verlustrate nimmt stark mit der Zeit ab.

Der Fluoridverlust während des Einschmelzvorgangs führt lokal zu einer Veränderung der Glaszusammensetzung. Diese Konzentrationsunterschiede können

durch Konvektion von der Oberfläche in das Innere der Schmelze gelangen und später in Form von Schlieren im Glas sichtbar werden. In Ref. [45] wird ausführlich auf die Entstehung und Eigenschaften von Schlieren in Gläsern eingegangen. Es wird angenommen, dass jedes Glas mehr oder weniger Inhomogenitäten aufweist. Treten diese faden- oder schichtförmig auf, spricht man von Schlieren. Das Rühren in der Schmelze bewirkt, wie in Kapitel 4.2.8 dargestellt, eine Verminderung der Schlierenbildung des Glases. Je dünner und feiner die Schlieren sind, desto geringer ist der Konzentrationsunterschied. Beim Rühren der Schmelze muss beachtet werden, dass dadurch immer wieder eine neue Oberfläche geschaffen wird und somit der Fluoridverlust beschleunigt werden kann. Deshalb wurde die Rührzeit so kurz wie möglich gehalten (15 bis 30 min). Mit dem Flaggenrührer konnten im Vergleich zum Flügelrührer keine Verbesserungen erzielt werden. Das lag vor allem am konstruktivem Aufbau des Flaggenrührers. Der von CABLE in Ref. [50] beschriebene Vorteil des Flaggenrührers konnte nicht bestätigt werden.

Im **Glassystem A** (siehe Tabelle 1) wurde KF hinzugefügt, um den Fluoridverlust auszugleichen. Bei der Probe A4 sind während der Temperaturbehandlung geringe Konzentrationen von orthorhombischem BaF_2 neben der kubischen Modifikation beobachtet worden. Im **Glassystem B** (siehe Tabelle 3) wurde auf den Fluoridausgleich durch eine zusätzliche fluoridische Komponente verzichtet. Es trat keine spontane Kristallisation während des Abkühlens auf und während der Temperaturbehandlung der Probe B6 sind ausschließlich kubische BaF_2 -Kristallite entstanden.

Die **Brechzahl** der Gläser stieg im Glassystem B linear mit der BaF_2 -Konzentration an, hingegen sank diese mit zunehmendem BaF_2 im Glassystem A. Fluorid ist dafür bekannt, die Brechzahl des Glases zu erniedrigen [61]. Im Falle des Glassystems B stieg aber aufgrund des Fluoridverlustes während des Einschmelzens auch gleichzeitig die BaO -Konzentration im Glas. Barium ist ein relativ schweres Ion (im Vergleich zu den anderen Glaskomponenten), es ist leicht polarisierbar und erzeugt

aufgrund seiner Ladung zwei Trennstellensauerstoffe im Glasnetzwerk. Daher steigt mit zunehmender Konzentration an BaO die Brechzahl des Glases [27]. Aus diesem Grund überwog im Glassystem B der Effekt der Brechzahlerhöhung durch den Bariumanteil. Währenddessen überwog im Glassystem A, mit höherem Fluoridanteil, der Effekt der Brechzahlverringerung durch das Fluorid.

Die Abhängigkeit der linearen Brechzahl n von Wellenlänge bzw. von der Photonenenergie ($E = h \cdot f$, h - PLANCK'sches Wirkungsquantum, f - Frequenz) lässt sich mit Hilfe der WEMPLE-Gleichung beschreiben [62], [63]:

$$\frac{1}{n^2(E)-1} = \frac{E_s}{E_d} - \frac{E^2}{E_s E_d} \quad (5.1)$$

mit E_s als mittlere Anregungsenergie der Elektronen, die vom Betrag mit der SELLMIEIER-Energielücke gleichgesetzt werden kann. Die SELLMIEIER-Energielücke beschreibt die mittlere Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband. In Gleichung 5.1 ist E_d die Dispersionsenergie und beschreibt physikalisch die Fläche unter der Kurve des Imaginärteils des dielektrischen Permittivitätsspektrums $\epsilon_2(f)$ in dem Bereich, welcher der Elektronenresonanz zuzuordnen ist (bei hohen Energien). In der Abbildung 80 sind die Brechzahlen n der Proben aus dem Glassystem A und B (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.2.2) in der Form $1/(n^2 - 1)$ gegen die Energie im Quadrat (E^2) aufgetragen. Es ist bei allen Proben ein linearer Abfall zu beobachten und die angepassten Geraden sind in guter Übereinstimmung zueinander parallel. Aus der Geradengleichung ($y = A + Bx$) lässt sich E_s und E_d nach Gleichung 5.1 bestimmen und ist in Tabelle 11 für die einzelnen Gläser aufgelistet. Die Werte für E_d sind im Bereich zwischen 15,0 bis 15,6 eV. Die Proben ohne BaF₂ (A0 und B0) besitzen im Vergleich zu den anderen Proben mit BaF₂ den kleinsten Wert von 15,0 bzw. 15,1 eV. Die fluoridhaltigen Gläser zeigen insgesamt einen höheren Wert für E_d von 15,3 bis 15,6 eV. Eine Abhängigkeit mit zunehmender BaF₂-Konzentration ist nicht zu beobachten. Im Glassystem A ist ein leichter Anstieg von E_s mit zunehmender BaF₂-Konzentration zu beobachten: von 12,4 eV der Probe A0 auf 12,7 eV der Probe A4. Im Glassystem B beträgt E_s für alle Proben (B0 bis B6) im Mittel etwa 12,6 eV.

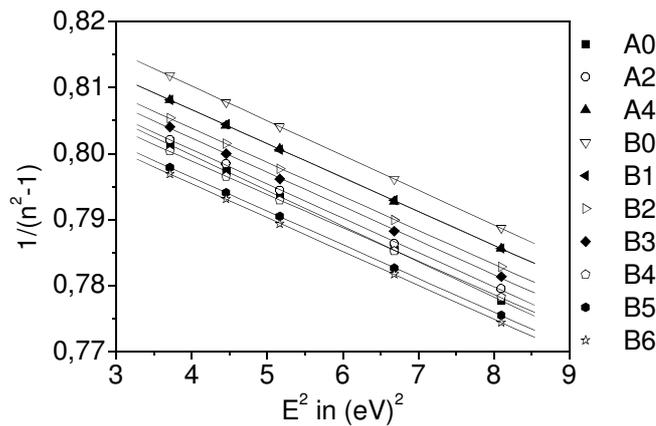


Abbildung 80: Brechzahl als Funktion der Photonenergie in der Auftragung entsprechend der WEMPLE-Gleichung.

Tabelle 11: Mittlere Anregungsenergie der Elektronen E_s und Dispersionsenergie E_d für Proben aus dem Glassystem A und B.

	E_d in eV	E_s in eV
A0	15,0	12,4
A2	15,3	12,6
A4	15,3	12,7
B0	15,1	12,6
B1	15,4	12,7
B2	15,4	12,7
B3	15,3	12,6
B4	15,6	12,7
B5	15,5	12,6
B6	15,5	12,6

Für reines SiO_2 -Glas werden in der Ref. [62] Werte mit $E_s = 13,4$ eV und $E_d = 14,7$ eV angegeben die im Vergleich zu den Werten aus der Tabelle 11 nur geringfügig abweichen. Die untersuchten Telluritgläser in der Ref. [63] zeigen hingegen eine deutlich geringere Anregungsenergie der Elektronen E_s zwischen 6,4 und 6,6 eV und die Dispersionsenergie E_d betrug in diesen Gläsern etwa 21 eV.

Die **Dichte** des Glases stieg mit zunehmender BaF_2 -Konzentration in den Glassystemen A und B linear an. Das liegt vor allem am Netzwerkmodifizierer BaO , da Ba^{2+} in die Lücken des $[\text{SiO}_4]$ -Netzwerkes eingebaut wird. Die Dichte des Glases steigt demnach mit zunehmender Erdalkalikonkonzentration an, und im Falle von Barium ist im Vergleich zu Calcium der Anstieg mit zunehmender Konzentration etwa fünf mal so stark [64]. Bei der Untersuchung des Glassystems B wurde nach der Kristallisation eine geringere Dichte der Glaskeramik im Vergleich zum unbehandelten Glas beobachtet. Mit zunehmender Kristallisation, durch steigende Temperaturen (siehe Abbildung 23) oder längerer Haltezeiten (siehe Abbildung 28), sank die Gesamtdichte der Glaskeramik ρ_{GK} . Diese wird durch die Dichten der Kristallphase ρ_{K} und Restglasphase ρ_{RG} bestimmt und lässt sich in erster Näherung über die Beziehungen in Gleichung 5.2 berechnen:

$$V_{GK} = V_{RG} + V_K = \frac{c_{RG}}{\rho_{RG}} + \frac{c_K}{\rho_K} \quad \text{bzw.} \quad \rho_{GK} = \frac{100}{\frac{100-c_K}{\rho_{RG}} + \frac{c_K}{\rho_K}}, \quad (5.2)$$

mit dem Volumenanteil V und dem Massenanteil c in Gew.-%.

Die Dichte von kubischem BaF_2 ($4,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ist fast doppelt so groß wie die Dichte des Glases ($\approx 2,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Dennoch wurde eine Abnahme der Dichte der Glaskeramik mit zunehmendem kristallinen Anteil beobachtet. Mit der Kristallisation von BaF_2 wird die Restglasphase an den netzwerk wandelnden Komponenten Ba^{2+} und F^- verarmen und somit die Dichte der Glasmatrix verringern. Die entstehende, dichtere Kristallphase hat aber in diesem Fall nur einen geringen Massenanteil ($c_K < 10$ Gew.-% siehe Abbildung 24 und 29) und offenbar überwiegt die Dichteabnahme der Restglasphase, sodass eine geringere Gesamtdichte der Glaskeramik beobachtet wird. Häufig wird aber in anderen Systemen eine Zunahme der Dichte der Glaskeramik beobachtet. Vor allem in isochemischen Glassystemen wird eine Zunahme der Dichte mit zunehmendem Anteil an kristalliner Phase beobachtet, da sich hier die Zusammensetzung und damit auch die Dichte der Restglasphase während der Kristallisation nicht ändert [65]. Bei der Kristallisation von orthorhombischem BaF_2 war eine leichte Zunahme der Dichte der Glaskeramik im Vergleich zum Ausgangsglas zu beobachten (siehe Kapitel 4.1.4). Das bedeutet, dass hier das Volumen während der Kristallisation etwa gleich bleibt bzw. leicht sinkt. Auf die Bedeutung der orthorhombischen Modifikation für den Kristallisationsmechanismus wird weiter unten eingegangen.

Die **Transformationstemperatur** sank in den untersuchten Glassystemen A und B mit zunehmender BaF_2 -Konzentration stark. Bereits geringe Mengen an BaF_2 senkten den T_g des Glases um 40 bzw. 60 K. Eine weitere Erhöhung der BaF_2 -Konzentration zeigte in den untersuchten Glassystemen nur eine leichte Verringerung von T_g . Das lässt auf einen unterschiedlichen Einbau des Fluorides in das Glasnetzwerk schließen. Wahrscheinlich werden geringe Mengen an Fluor anders als größere Konzentrationen eingebaut. Wie weiter unten gezeigt wird, kann Fluorid nach HILL mit

Erdalkalien einen Komplex bilden und damit einen stärkeren Einfluss auf die Struktur haben [66].

Mit der **Temperaturbehandlung** im Glassystem B bei zunehmender Haltezeit und konstanter Temperatur war ein Anstieg von T_g bis zu einer Temperatur zu verzeichnen, die der Kristallisationstemperatur entsprach (siehe Abbildung 27). Dieses Verhalten ist analog zu den Beobachtungen im CaF_2 -System [17]. Hier wurden CaF_2 -Kristallite von rund 10 nm Größe nach einer Temperaturbehandlung zwischen 520 und 560 °C bei 1 bis 40 h ausgeschieden. Bei den CaF_2 -Kristalliten konnte kein Wachstum mit zunehmender Haltezeit oder Temperatur beobachtet werden. Auch im BaF_2 -System blieb die Kristallitgröße von ca. 6 nm mit zunehmender Haltezeit bei 500 °C im Rahmen der Fehlergrenzen konstant (siehe Abbildung 26). Innerhalb einer relativ kurzen Zeit (<5 h) wuchsen die Kristallite zu ihrer Endgröße heran, die sich auch bei längeren Haltezeiten nicht änderte. Ein Vergrößerungsmechanismus, wie bspw. die OSTWALD-Reifung, schien nicht stattgefunden zu haben.

In der Abbildung 22 war im Gegensatz zum CaF_2 -System ein leichter Anstieg der mittleren Kristallitgröße mit der Temperatur zu beobachten. Allerdings ist die Verdopplung der Größe der Kristallite von 6 auf 15 nm bei einem Temperaturunterschied von 100 K im Vergleich zu anderen Systemen relativ gering. In Ref. [67] wird beispielsweise in einem $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -System eine Zunahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei 100 K Unterschied um das 10-fache beschrieben.

Die Menge an kristalliner Phase nahm mit zunehmender Haltezeit als auch Temperatur zu (siehe Abbildung 24 und 29). Nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C waren nach 160 h ca. 4 Gew.-% BaF_2 kristallisiert, während bei 540 °C schon nach 40 h ca. 6 Gew.-% an BaF_2 in die kristalline Phase übergegangen war. Nach der Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h waren ca. 5 bis 6 Gew.-% BaF_2 kristallisiert. In der Schmelze befanden sich nach der Einwaage rund 14 Gew.-% BaF_2 . Durch den Fluoridverlust von ca. 40% während des Einschmelzens würden dann nur noch ca. 8 Gew.-% zur Verfügung stehen, was bedeutet, dass sich nach der Tempera-

turbbehandlung und Kristallisation noch ca. 2 Gew.-% an BaF₂ im Restglas befinden würden.

Den Volumenanteil ϕ an kristallinem BaF₂ kann man über die Beziehung:

$$\phi = \frac{V_K}{V_K + V_{RG}} = \frac{\rho_{RG}}{\rho_{RG} + \frac{\rho_K}{c_K} - \rho_K} \quad (5.3)$$

mit c_K als Konzentration an kristalliner Phase in Gew.-%, V_K und V_{RG} als Volumenanteil sowie ρ_K und ρ_{RG} als Dichte der Kristall- und Restglasphase berechnen. Für den BaF₂-Kristall ist die Dichte mit $\rho_K = 4,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bekannt und für die Restglasphase wurde $\rho_{RG} = 2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen, was der Dichte des Glases ohne BaF₂ aber mit BaO (aufgrund der Fluoridverlustes während des Schmelzens) entspricht (siehe Probe B0a in Kapitel 4.2.12). Aus der Volumenkonzentration ϕ und der mittleren Größe der Kristallite \tilde{d} lässt sich nach Gleichung 5.4 die Anzahl an Kristalliten N in einem bestimmten Volumen V berechnen:

$$N = \frac{\phi \cdot V}{V_K} = \frac{6 \phi \cdot V}{\pi \cdot \tilde{d}^3} \quad (5.4)$$

mit V_K als Volumen eines Kristallites.

In der Abbildung 81 ist die Anzahl der Kristallite pro Volumen nach der Temperaturbehandlung als Funktion der Haltezeit und Temperatur zu sehen. Der Fehler wurde nach der Methode der Größtfehlerabschätzung durch Gleichung 5.5 ermittelt.

$$\Delta N = \left| \frac{\partial N}{\partial \phi} \right| \cdot \Delta \phi + \left| \frac{\partial N}{\partial \tilde{d}} \right| \cdot \Delta \tilde{d} \quad (5.5)$$

Der absolute Fehlerwert $\Delta \phi$ wurde entsprechend einer Fehlerabschätzung aus Gleichung 5.3 bestimmt, in welcher der Kristallanteil c_K und die Dichte der Restglasphase ρ_{RG} als Fehlergrößen eingehen.

Bei einer Temperatur von 540 °C und zunehmender Haltezeit ist in Abbildung 81 keine Änderung der Anzahl an Kristalliten innerhalb der Fehlergrenzen zu erkennen. Bei 500 °C ist der große Fehlerwert für die kurzen Haltezeiten von 5 und 10 h auffällig. Dieser entsteht durch die geringe Kristallitgröße und kleine Menge an

kristalliner Phase, welche Nahe der Nachweisgrenze der Bestimmung aus den Röntgendiffraktogrammen liegt. Beide Fehler gehen in die Fehlerrechnung aus Gleichung 5.5 ein. Hingegen ist bei einer Zunahme der Temperatur in Abbildung 81 b) eine deutliche Abnahme der Anzahl an Kristalliten von etwa $150 \cdot 10^3/\mu\text{m}^3$ bei 500°C auf $14 \cdot 10^3/\mu\text{m}^3$ bei 600°C zu erkennen. Bei der einstufigen Temperaturbehandlung hat man nach den TAMMANN'schen Kurven (siehe Abbildung 3) bei unterschiedlichen Temperaturen eine unterschiedlich starke Keimbildungsrate. Entfernt man sich mit zunehmender Temperatur (abnehmende Unterkühlung) vom Maximum der Keimbildungsrate, sollte auch die Anzahl an entstehenden Kristalliten sinken und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ansteigen, d. h. die Kristallitgröße bei konstanter Haltezeit und unterschiedlichen Temperaturen ansteigen (siehe Abbildung 22).

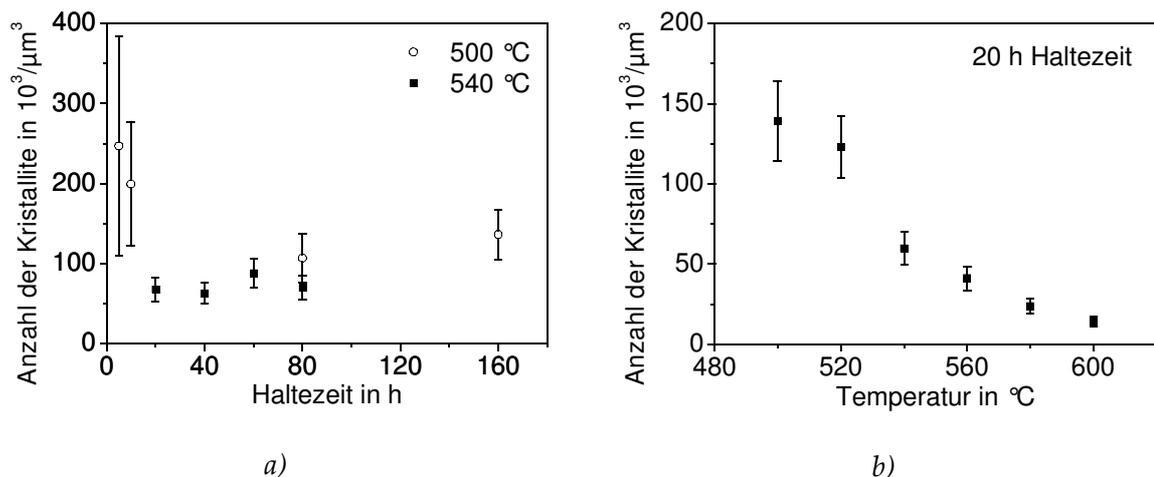


Abbildung 81: Anzahl der Kristallite als Funktion der a) Haltezeit und b) Temperatur in Probe B6.

Aus den Beobachtungen und Eigenschaften der Kristallisation wurde eine Modellvorstellung entwickelt, welche die Bildung von Nanokristalliten in diesen Gläsern erklären könnte und im Weiteren vorgestellt wird.

In der Abbildung 82 ist die **Modellvorstellung zur Nanokristallisation** schematisch dargestellt. Bei einer bestimmten Temperatur bildet sich ein Kristallisationskeim im Volumen der homogenen Probe. Besitzt dieser einen überkritischen Radius (siehe Kapitel 2.2) ist er in der Lage zu wachsen. Während des Wachstums diffundieren die

Kristallkomponenten, in diesem Fall Ba^{2+} und F^- , zum Kristall. Dadurch wird die nähere Umgebung des Kristallites an den entsprechenden Komponenten verarmen. Die Glaszusammensetzung verändert sich in dieser Schicht (dargestellt durch den gelben Bereich um den Kristallit) während der Kristallisation. Es handelt sich also um ein nicht-isochemisches System, d. h. der Kristall besitzt eine andere Zusammensetzung als das Glas. Im Falle von BaF_2 handelt es sich um eine netzwerkandelnde Komponente (NWW) und wenn dieser kristallisiert, d. h. der Glasphase entzogen wird, steigt die Viskosität im Glas an (siehe Kapitel 4.2.12). Der Kristallit kann nun so lange wachsen, bis sich eine Schicht gebildet hat, die so stark an BaF_2 abgereichert ist und die Viskosität entsprechend angestiegen ist, dass keine weiteren Komponenten diese Schicht passieren können oder sich am Kristallit anlagern können. Damit hat sich eine Art „Diffusionsbarriere“ ausgebildet, welche den Kristallit in seinem Wachstum hemmt bzw. stoppt. Bei homogener Keimbildung bilden sich weitere Keime im Volumen der Probe (allerdings nicht innerhalb von bereits vorhandenen Diffusionsbarrieren) die auch nur bis zu einer bestimmten Größe wachsen können. Bilden sich die Kristallite zeitlich versetzt, so wachsen die später entstandenen Kristallite wieder bis zu einer bestimmten Größe heran, während die bereits entstandenen, „alten“ Kristallite nicht weiter wachsen. Damit besteht die Glaskeramik im Idealfall aus Kristalliten die alle in etwa die gleiche Größe besitzen und homogen in der Glasmatrix verteilt sind.

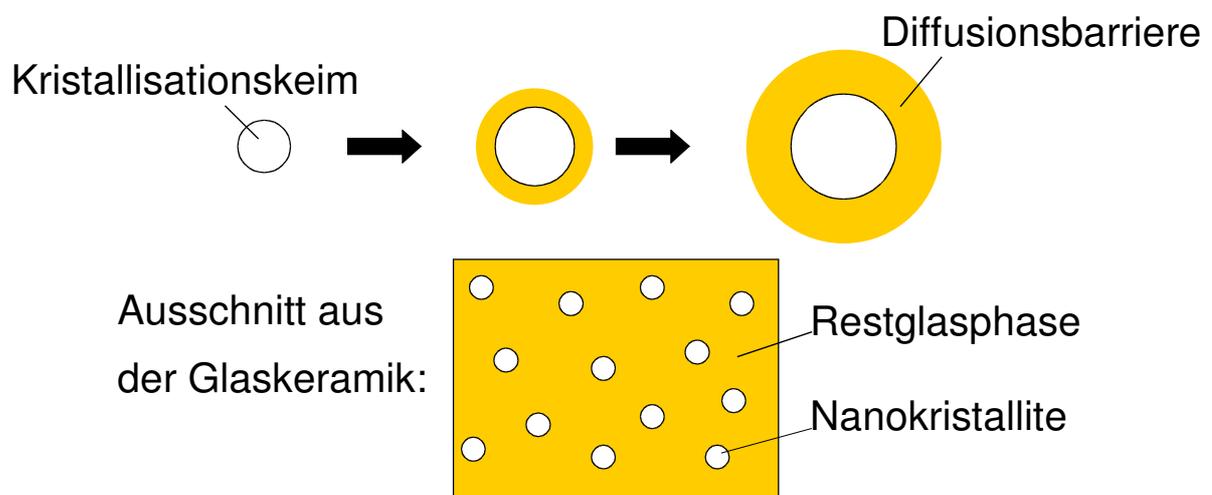


Abbildung 82: Schematische Darstellung der Modellvorstellung zur Nanokristallisation.

Wenn Ba^{2+} und F^- in dieser Schicht um den Kristallit verarmt sind, dann sind die anderen Komponenten wie bspw. Al_2O_3 oder SiO_2 im Vergleich zur restlichen Glasmatrix angereichert. Die Konzentration von Silicium lässt sich orts aufgelöst mittels EELS/EFTEM bestimmen und eignet sich gut als experimenteller **Nachweis dieser Diffusionsbarriere**. Aus den Ergebnissen in Kapitel 4.2.9 wird deutlich, dass es eine Schicht mit erhöhter Si-Konzentration um den Kristallit geben muss. Die Verteilung von Silicium und Barium in den EFTEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 41) zeigen um etwa 2 nm größere Partikel als die BaF_2 -Kristallite, die in den TEM-Aufnahmen beobachtet wurden. Das lässt auf eine Si-reiche Schicht um die BaF_2 -Kristallite schließen mit einer Dicke von ca. 1 nm bei einer mittleren Kristallitgröße von $(15,9 \pm 0,3)$ nm. Die Simulationsrechnung, wie eine entsprechende Kern-Hülle Struktur in einer EFTEM-Aufnahme aussehen würde, bestätigt diese Vermutung. Durch die Überlagerung der Ionisierungsbanden des Siliciums mit denen des Bariums würde diese Struktur (12 nm BaF_2 -Kristallit mit 1 nm dicken Si-Hülle) um 1,1 nm vergrößert als einzelner heller Partikel in den EFTEM-Aufnahmen abgebildet sein. Ein weiterer Nachweis einer Si-reichen Schicht um die Kristallite konnte durch eine entsprechende Linienanalyse mittels EELS erbracht werden [68].

Die Modellvorstellung einer **homogenen Verteilung** der Kristallite in der Glasmatrix ist in den TEM-Aufnahmen, bspw. in Abbildung 35, experimentell nachgewiesen. Bei den Kristalliten handelte es sich um Einkristalle (siehe Abbildung 36). In der TEM-Aufnahme der Abbildung 38 sind neben den schwarz erscheinenden BaF_2 -Kristalliten auch weiße Stellen sichtbar, die in Form und Größe den Kristalliten ähnlich sind. An diesen Stellen befanden sich Kristallite, die allerdings während der Probenpräparation durch Ionenätzen aus der Matrix entfernt wurden. Weil die Kristallite im Ganzen, entlang ihrer Grenzfläche heraus gefallen sind, lässt das auf eine besondere Eigenschaft dieser Grenzfläche schließen. Denn besitzt diese Schicht eine andere Zusammensetzung als das umgebende Glas, so sind auch die Ätzzraten

unterschiedlich und können dazu führen, dass es lokal zum Ausdünnen kommt und somit der Kristall aus der Glasmatrix fallen kann.

Die **Kristallitgrößenverteilung** wurde anhand der TEM-Aufnahmen bestimmt. Dazu sind die mikroskopischen Bilder digital ausgewertet worden. Um eine gute „Binarisierung“ (d. h. Umwandlung in ein schwarz/weiß Bild) des Bildes durchzuführen, ist ein hoher Kontrast der Originalaufnahme notwendig. Deswegen wurden die TEM-Dunkelfeld Aufnahmen der Proben ausgewählt. Dabei musste in Kauf genommen werden, dass bei diesem Verfahren nur ein kleiner Teil der vorhandenen Kristallite sichtbar ist und die Statistik der Verteilung verschlechtert wird.

Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der mittleren Kristallitgröße aus den TEM-Aufnahmen mit den Werten, die nach der SCHERRER-Gleichung aus der Linienverbreiterung der Röntgendiffraktogramme berechnet wurden (siehe Abbildung 39). Das liegt vor allem daran, dass die Annahmen, die SCHERRER bezüglich der einheitlichen Kristallitgröße und homogenen Verteilung in der Matrix macht, mit den realen Verhältnissen gut übereinstimmen [31]. In Ref. [32] wird angegeben, dass eine Verbeinerung der Röntgenreflexe, die sich von der gerätebedingten Verbreiterung unterscheidet, bei Kristallgrößen unter $1\ \mu\text{m}$ zu beobachten wäre. In Ref. [69] wird auf eine maximal bestimmbare Kristallitgröße von 200 bis 300 nm hingewiesen. Diese Beschränkung hat ihre Ursache in der fehlerbehafteten Messmethode und dem steigenden Fehler der Berechnung nach der SCHERRER-Gleichung. In dieser Arbeit wurde beobachtet, dass die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße aus der Linienverbreiterung in dem Röntgendiffraktogramm der Probe FS aus Kapitel 4.5 einen mittleren Wert von (63 ± 11) nm liefert. Die Größe der Kristallite konnte hingegen in REM- und TEM-Replica Aufnahmen mit 200 bis 300 nm bestimmt werden und ist somit um den Faktor 3 bis 5 unterschiedlich. Das bedeutet, dass man in diesem Fall nur für Kristallite unter etwa 50 nm zuverlässige Werte aus der SCHERRER-Gleichung und Linienverbreiterung im Röntgendiffraktogramm erhält und der Fehler für größere Kristallite stärker zunimmt als in Kapitel 2.3 angenommen. Der Abzug der

Halbwertsbreite eines Standards, wie in diesem Falle eines Siliciumeinkristalls, von der experimentell ermittelten Halbwertsbreite ist dabei die entscheidende Fehlerquelle. Denn es handelt sich bei den beobachteten Kristalliten nicht um Silicium sondern BaF_2 und es sind keine fehlerfreien Einkristalle. Diese Faktoren führen zu einer stärkeren gerätebedingten Verbreiterung als durch den Si-Einkristallstandard angenommenen Wert, was sich vor allem bei größeren Kristalliten über 50 nm merklich auswirkt.

Bei der Korrektur der Verteilung der Kristallitgrößen entsprechend dem „**Tomatensalatproblem**“ (siehe Kapitel 4.2.9) ist nur eine kleine und vernachlässigbare Änderung im Vergleich zu den beobachteten Verteilungen aufgetreten. Das liegt daran, dass die Kristallite sehr viel kleiner sind als die Dicke der TEM-Probe und somit die Wahrscheinlichkeit und die Anzahl der geschnittenen Kristallite sinkt. Prinzipiell kann man jedoch sagen, dass durch die entsprechende Korrektur die Verteilungsfunktion zu größeren Kristallitgrößen verschoben wird und die Standardabweichung kleiner wird. Dieser Effekt würde größere Bedeutung erlangen, wenn die Kristallite oder Partikel in die Größenordnung der Dicke der TEM-Probe vordringen würden.

Eine Theorie, die häufig benutzt wird um Kristallwachstum und deren Größenverteilung zu beschreiben, ist die Theorie von LIFSHITZ, SLYOZOV und WAGNER (LSW-Theorie, siehe Refs. [70] und [71]). Diese wurde für verdünnte Lösungen entwickelt und liefert eine asymmetrische Verteilung der Kristallitgröße unter Berücksichtigung von OSTWALD-Reifung, d. h. dem Wachsen der großen Partikel auf Kosten der kleinen im Endstadium der Kristallisation. Die Funktion der Größenverteilung $P(D)$ wird durch Gleichung 5.6 beschrieben:

$$P(D) = \frac{\frac{4}{9} D^2 \exp\left(\frac{-D}{\frac{3}{2} - D}\right)}{\left(1 + \frac{1}{3} D\right)^7 \left(1 - \frac{2}{3} D\right)^{\frac{11}{3}}}, \quad (5.6)$$

mit $D = d_i / \bar{d}$ als normierter Kristallitgröße.

Allerdings wird in der Literatur häufig eine Abweichung der LSW-Theorie von den experimentellen Beobachtungen beschrieben [72]. Deshalb ist diese Theorie später modifiziert worden, um beispielsweise den endlichen, festen bzw. kristallinen Volumenanteil zu berücksichtigen. Damit wird die Verteilungsfunktion $P(D, V_s)$ mit steigendem Volumenanteil immer breiter, wie es die Theorie von BRAILSFORD und WYNBLATT (B&W-Theorie) in Gleichung 5.7 beschreibt [73]:

$$P(D, V_s) = \frac{A \frac{4}{9} D^2 \exp\left(\frac{-3D_c(V_s)D}{[D_0(V_s) + D_c(V_s)] \cdot [D_c(V_s) - D]}\right)}{\left(1 + \frac{D}{D_0(V_s)}\right)^{a(V_s)} \left(1 - \frac{D}{D_c(V_s)}\right)^{b(V_s)}}, \quad (5.7)$$

mit A als Normalisierungsparameter um eine konstante Fläche unter der Kurve mit steigendem Volumenanteil beizubehalten, D_c , D_0 , a , und b sind Funktionen des Volumenanteils V_s . Wenn der kristalline Volumenanteil V_s gegen Null geht, dann passt sich die B&W-Funktion der LSW-Verteilungsfunktion an. Diese Gleichungen und andere Kristallwachstumstheorien sind in [74] beschrieben und mit der Partikelverteilung in gesinterten Wolframlegierungen verglichen worden. Dabei wurde festgestellt, dass ein Modell nach TAKAJO *et al.* [75], welches die Vergrößerung durch Migration entlang von Grenzen oder die Rotation von sich berührenden Körnern beschreibt, am besten für die gemessene Kristallitgrößenverteilung passte.

Untersuchungen zu Kristallitgrößenverteilungen in Glaskeramiken und der Vergleich zu Kristallwachstumstheorien sind kaum in der Literatur zu finden. Beispielsweise ist in Ref. [76] die Kristallitgrößenverteilung einer Bariumtitanatglaskeramik mit Hilfe von REM bestimmt, jedoch wurde kein Vergleich zu den Wachstumstheorien beschrieben.

Die Größenverteilungen von Nanokristalliten in einer Glasmatrix sind in Ref. [77] mit Hilfe von TEM-Aufnahmen bestimmt worden. Dabei handelte es sich um ein silicatisches Glassystem mit PbS, wobei ein breites gaussförmiges Profil festgestellt wurde. Weiterhin findet man Untersuchungen zu metallischen Nano-Clustern, eingebettet in

einer Glasmatrix in Refs. [78] und [79]. Hier folgte die Verteilungsfunktion vielmehr einer logarithmischen Form als der LSW-Funktion.

In der Abbildung 83 a) bis c) sind die gemessenen Kristallitgrößenverteilungen aus Kapitel 4.2.9 für die Temperaturen von 540 bis 700 °C als Balkenhistogramme dargestellt und mit der GAUSS-Funktion angepasst worden. Die Funktionen der Kristallwachstumstheorien nach LSW und B&W sind auf das Maximum normiert worden. Das Maximum war mit der größten Genauigkeit zu bestimmen. Im Falle der B&W-Funktion ist ein kristalliner Anteil V_s von 0,06 angenommen worden. Das würde der Kristallisation des gesamten BaF_2 -Anteils der Probe B6 mit 6 Mol-% BaF_2 entsprechen. Die Kristallitgrößenverteilung in Abbildung 83 a) zeigt einen symmetrischen Verlauf und stimmt im unteren Teil gut mit der LSW-Funktion überein. Jedoch im oberen Teil, bei größeren Kristalliten, geht die GAUSS-Funktion der gemessenen Werte deutlich über die LSW- und B&W-Funktion hinaus. Bei der Probe, die bei 600 °C für 20 h behandelt wurde, ist im oberen Teil der Kurve eine gute Übereinstimmung mit der Funktion nach der B&W-Theorie zu finden. Allerdings ist die Anzahl kleinerer Kristallite deutlich geringer, als es die B&W- oder selbst die LSW-Theorie annimmt. Dieser Unterschied wird noch deutlicher bei der Probe, die bei 700 °C für 2 h getempert wurde. Hier ist die gemessene Kristallitgrößenverteilung sehr viel schmaler als die B&W- oder LSW-Funktion. Wie in Tabelle 12 zu sehen ist, nehmen die Halbwertsbreiten der experimentell ermittelte Kristallitgrößenverteilung, d. h. die Breite der Funktion bei halber Höhe des Maximum, mit zunehmender Temperatur und Kristallitgröße ab. Für die Probe mit der Temperaturbehandlung bei 600 und 700 °C ist die Halbwertsbreite sogar schmaler als die der LSW-Funktion.

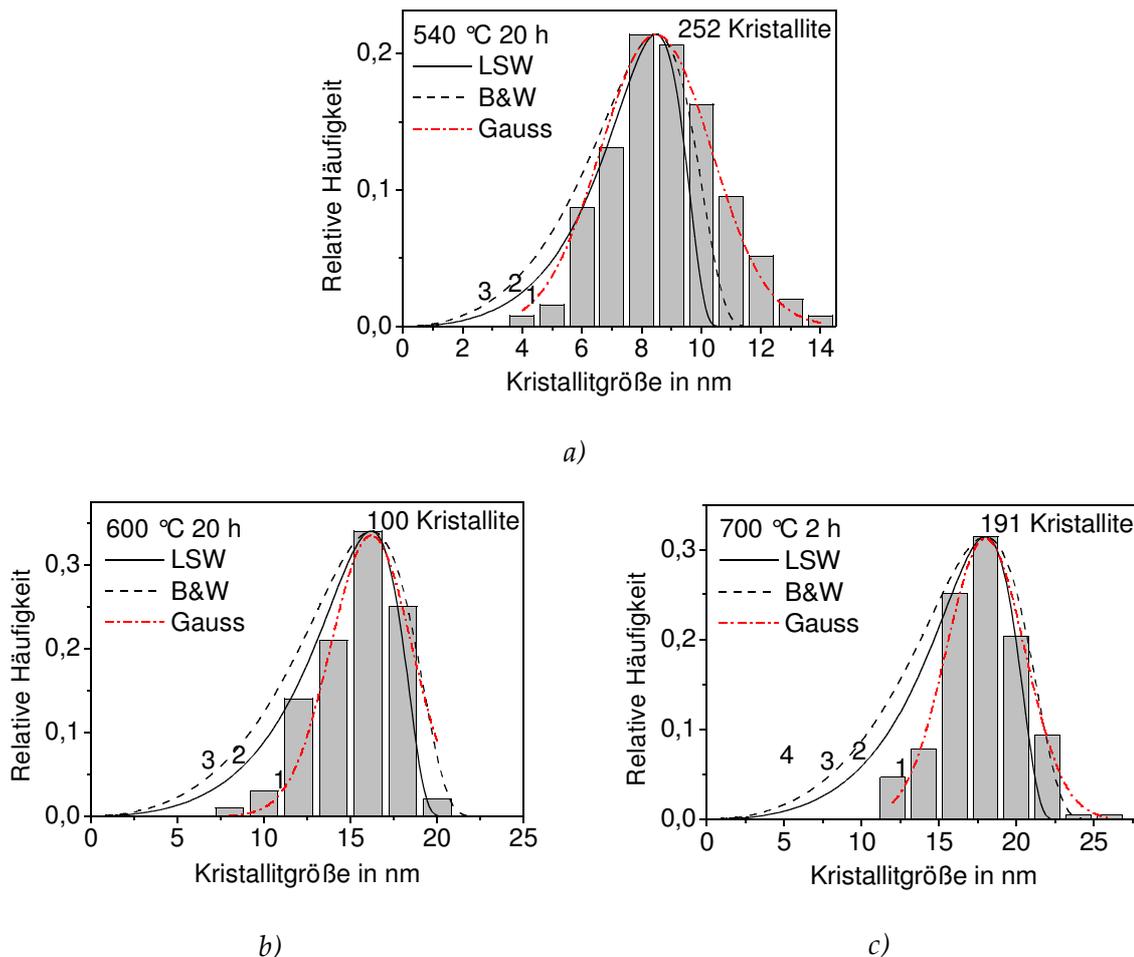


Abbildung 83: Vergleich der Histogramme der normierten Kristallitgrößenverteilungen der Proben bei (a) 540 und (b) 600 °C für 20 h, und (c) 700 °C für 2 h getempert. Die Messwerte sind mit der GAUSS-Funktion (1: rote Punkt-Strich-Linie) angepasst und im Vergleich zu den theoretischen Verteilungsfunktionen nach LSW- (2: schwarze Linie) und B&W-Theorie mit $V_s = 0,06$ (3: schwarze Strich-Linie) dargestellt.

Tabelle 12: Die Halbwertsbreite der GAUSS-Anpassung der beobachteten Kristallitgrößenverteilung im Vergleich zur LSW- und B&W-Theorie für Kristallwachstum.

Probe B6	Halbwertsbreite in nm		
	GAUSS-Anpassung	LSW	B&W ($V_s = 0,06$)
540 °C 20 h	$4,3 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$
600 °C 20 h	$5,4 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,5$
700 °C 2 h	$5,9 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,4$

Häufig ist die beobachtete Kristallitgrößenverteilung breiter als die LSW-Funktion. Dafür sind in [72] verschiedene Faktoren beschrieben, die zu einer Verbreiterung führen, wie z. B. elastische Wechselwirkungen, ein Wechsel des Wachstumsmechanismus, hohe Volumenkonzentration an kristalliner Phase oder Vergrößerungs-

effekte. In dieser Arbeit sind jedoch Glaskeramiken vorgestellt, die eine schmalere Größenverteilung der Kristallite aufweisen als es die LSW-Funktion vorgibt, selbst wenn die Kristallitgröße kleiner als 20 nm war. Diese Tatsache beruht vermutlich auf einem Mechanismus, der Kristallwachstum und spätere Vergrößerung durch OSTWALD-Reifung verhindert [80]. Mit dem schematisch in Abbildung 82 gezeigten Mechanismus sind die beobachteten engen Kristallitgrößenverteilungen erklärbar.

Die Größe und Verteilung von Kristallen in der Glasmatrix sind maßgebend für die **Transparenz der Glaskeramik**. Diese kann zum Einen dadurch erreicht werden, dass die Kristall- und Restglasphase nur einen geringen Brechzahlunterschied aufweisen [12]. Hier können die Kristalle sogar mehrere Mikrometer groß sein und trotzdem weist die Glaskeramik optische Transparenz auf. Zum Anderen erkannte BEALL schon 1969, dass Faktoren wie eine schmale Größenverteilung von Kristalliten unter 20 nm und eine homogene Verteilung in der Glasmatrix wichtige Voraussetzungen sind, um transparente Glaskeramiken zu erzeugen [1], [2], [81].

In Abbildung 30 ist eine transparente Glaskeramik der Probe B6 zu sehen. Die Transmissionsspektren in Abbildung 31 zeigen keinen Unterschied zwischen dem Glas und einem Glas das bei 540 °C für 20 h getempert wurde. Die Absorption des Glases bis ca. 250 nm ist der Absorption von Fe^{3+} zuzuordnen, das in geringen Konzentrationen in Form von Fe_2O_3 in den Rohstoffen des Glasgemenges als Verunreinigung vorkommt. Im Infrarot-Spektralbereich ist die Transmission vor allem durch die Absorption von Fe^{2+} (FeO) und durch im Glas gelöstes Wasser (OH-Gruppen) eingeschränkt [11]. Das die Transmission in dem Diagramm nur etwa 90% erreicht, liegt an den Intensitätsverlusten durch die Reflexion an den Oberflächen der Proben. Die Reflexion R an einer Oberfläche bei senkrechter Einstrahlung des Lichtes berechnet sich nach der FRESNEL'schen Formel (Gleichung 5.8, [82]):

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 . \quad (5.8)$$

In Kapitel 4.2.2 wurde die Brechzahl des Glases bestimmt und beträgt bei 588 nm rund 1,5. Das bedeutet, dass nach Gleichung 5.8 ein Reflexionsverlust im Mittel von ca. 8% zu erwarten ist, d. h. die Transmission kann bei idealer Oberfläche maximal 92% betragen. Hierbei ist allerdings nicht berücksichtigt, dass die Brechzahl in einer dünnen Oberflächenschicht kleiner sein kann als im Volumen. Solche Effekte können bspw. von der Auslaugung während des Poliervorgangs herrühren.

In der Literatur wird hinsichtlich einer **Theorie zur Streuung** an weit auseinander liegenden Partikeln häufig die RAYLEIGH-GANS-Theorie angeführt. Die Extinktion lässt sich demnach mittels Gleichung 5.9 berechnen [1]:

$$\sigma_{RG} \approx \frac{2}{3} NV k^4 a^3 (n \Delta n)^2, \quad (5.9)$$

mit N als Partikeldichte, V als Volumen eines Partikels, a als Partikelradius, $k = 2\pi/\lambda$ mit λ als Wellenlänge, n als Brechzahl des Kristalls und Δn als Brechzahlunterschied zwischen Kristall und Matrix. Somit ist NV gleich dem Volumenanteil ϕ . Ein weiteres Modell schließt kleinere Partikel ein, die enger in der Matrix zusammen liegen. Als Bedingung darf der Abstand zwischen den Partikeln nicht kleiner als der Radius eines Partikels sein und darf bis zum sechsfachen des Radius betragen. Unter diesen Bedingungen wurde das Quasi-Kontinuum-Modell entwickelt und ist in Gleichung 5.10 angegeben [1]:

$$\sigma_{QK} \approx \left[\left(\frac{2}{3} \cdot 10^{-3} \right) k^4 \theta^3 \right] (n \Delta n)^2, \quad (5.10)$$

mit $\theta = a + W/2$ und W als Abstand zwischen den Partikeln. Dieser Abstand lässt sich aus der Volumenkonzentration ϕ mittels Gleichung 5.11 berechnen:

$$W = 2a \left(\sqrt[3]{\frac{\pi}{6\phi}} - 1 \right). \quad (5.11)$$

Dabei wird angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind und alle den gleichen Abstand zu einander besitzen.

In der Abbildung 84 ist die Extinktion der Probe nach der Temperaturbehandlung bei 540 °C für 20 h (siehe Abbildung 31) im Vergleich zu dem theoretischen Verlauf der Extinktion nach dem Modell von RAYLEIGH-GANS bzw. dem Quasi-Kontinuum-Modell dargestellt. Die Brechzahl des Kristalls wurde mit $n_e = 1,4759$ und die Brechzahl des Restglases mit $n_e = 1,503$ (entspricht der Brechzahl eines Glases mit 3,5 Mol% BaF₂ in der Glasphase, siehe Abbildung 19) angenommen. Die Konzentration an kristallinem BaF₂ beträgt bei dieser Probe etwa 5 Gew.-% (siehe Abbildung 24) und nach Gleichung 5.3 kann die Volumenkonzentration ϕ zu 2,7 Vol.-% ermittelt werden. Der mittlere Abstand der Partikel beträgt dann nach Gleichung 5.11 rund 39 nm. Beide Modelle sagen eine Transparenz im UV-Bereich voraus, die aber schon durch die Absorption des Grundglases nicht erreicht werden kann. Der Grund ist, wie bereits oben beschrieben, die Absorption des Fe³⁺-Anteils im Glas und in der Glaskeramik. Die Kurve nach dem RAYLEIGH-GANS Modell fällt etwas steiler als die Kurve nach dem Quasi-Kontinuum-Modell. Die logarithmische Skalierung der Ordinate verdeutlicht, dass die experimentell ermittelte Extinktion der Glaskeramik wiederum steiler abfällt als die theoretische Kurve nach dem RAYLEIGH-GANS-Modell und somit eine gute Transparenz im kurzwelligen Spektrum erreicht wird. Im weiteren Verlauf nähert sich die experimentelle Kurve eher dem Quasi-Kontinuum-Modell an.

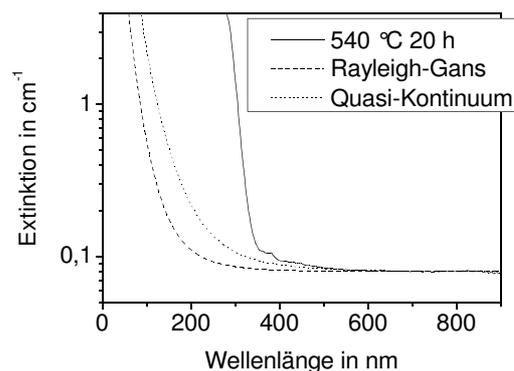


Abbildung 84: Extinktion der Glaskeramik im Vergleich zu Streumodellen nach RAYLEIGH-GANS und einem Quasi-Kontinuum.

EDGAR nimmt die streuenden Partikel als Kern-Hülle-Strukturen an und versucht zunächst analytisch ein neues Modell für die Streuung zu entwickeln, dass die hohe Transparenz solcher Glaskeramiken erklären könnte [83], [84]. Demnach scheint es

ein Minimum der Streuung bei einer bestimmten Relation der Größe des Kerns zur Hülle zu geben, die für eine hohe Transparenz verantwortlich sein könnte.

Im Rahmen des Projektes INTERCONY wurden numerische Simulationen zum Wachstum der Kristallite mit Hilfe von Diffusionsgleichungen durchgeführt. Mittels Monte Carlo-Simulation wurden die Spannungen, die während der Kristallisation auftreten, berücksichtigt. In Ref. [85] ist ein Vergleich von simulierten Daten mit experimentellen Werten der Probe B6 aufgezeigt und eine gute Übereinstimmung gefunden worden. Für diese Simulationen waren experimentelle Daten zur **Diffusion** der Kristallkomponenten im Glas und die **Änderung der Viskosität** während der Kristallisation notwendig.

Bei dem Diffusionsexperiment musste eine geeignete Temperaturbehandlung gewählt werden. Die Temperatur sollte oberhalb T_g des höher schmelzenden Glases B0 sein, sodass die Viskosität des Glases ausreichend gering ist, um Diffusion der Komponenten zu ermöglichen. Andererseits darf das Glas B3 bei dieser Temperatur nicht zu weich werden und breit fließen. Dadurch ist der Temperaturbereich dieses Experimentes auf 580 bis 680 °C begrenzt gewesen. Die experimentell ermittelten Diffusionsprofile von Barium und Fluorid (siehe Abbildung 53) wurden mit einer Funktion nach dem 2. FICK'schen Gesetz angepasst. Systematische Abweichungen der gemessenen Konzentration mit der angepassten Kurve sind nicht beobachtet worden. Somit wurde der Diffusionskoeffizient als unabhängig von der Konzentration angenommen, was aufgrund des geringen Unterschiedes (3 Mol-%) in der Barium- und Fluoridkonzentration zwischen den untersuchten Gläsern möglich ist [42]. Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten zeigen in der ARRHENIUS-Darstellung einen linearen Verlauf über den gesamten beobachteten Temperaturbereich im Rahmen der Fehlergrenzen. Der Diffusionskoeffizient von Fluorid ist etwa zwei Größenordnungen größer als der des Bariums.

In der Literatur sind nur wenige Ergebnisse beschrieben, welche die Diffusion von Fluorid in einem Glas beschreiben. In der Ref. [86] ist der Diffusionskoeffizient von

Fluorid in Kieselglas bei Temperaturen von 1000 bis 2000 °C beschrieben. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist mit $(383 \pm 29) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der exponentielle Vorfaktor mit $1,74\cdot 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben. Außerdem wird berichtet, dass die Hydroxyl- und Phosphatgruppen in einem SiO_2 -Glas die Diffusion von Fluorid begünstigen. Die Diffusion von Barium in Borosilicatgläsern mit und ohne Calcium wurde in der Ref. [87] für einen Temperaturbereich zwischen 300 und 450 °C untersucht. Der exponentielle Vorfaktor und die Aktivierungsenergie wurden zu $3,5\cdot 10^{-17} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und $23,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das Glas mit 10 Mol-% CaO bestimmt. Für das Glas ohne CaO ergaben sich die Werte zu $1,8\cdot 10^{-17} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und $18,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In silica-tischen Natrium-Kalium-Gläsern wurde die Diffusion von Barium in Ref. [88] bestimmt. Als Schlussfolgerung kann gesagt werden, dass mit steigendem Alkali-gehalt die Beweglichkeit von Ba^{2+} -Ionen zunimmt. Dennoch wurde eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigender Ca-Konzentration beobachtet, welche aber nicht von den anwesenden K^+ -Ionen beeinflusst wurde. In Gläsern der Zusammen- setzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{ BaO} \cdot 4 \text{ SiO}_2$, bei denen das molare Verhältnis Ba/Na vergleichbar mit den Gläsern des Glassystems B ist, wurde der exponentielle Vorfaktor und die Aktivierungsenergie für den Temperaturbereich zwischen 400 und 446 °C zu $0,0045 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ und $227 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt.

Im Vergleich zu Barium ist das Fluorid viel beweglicher. Um die Elektroneutralität zu gewährleisten, muss noch eine andere hoch bewegliche Spezies außer dem Barium und dem Fluorid diffundieren, welche für den Ladungsausgleich sorgt. Im Glas sind Na^+ - und K^+ -Ionen vorhanden, die als sehr beweglich gelten. Deren Konzentrations- profil sollte sich demnach auch während des Diffusionsexperimentes ändern. Diese Änderung wäre aber nur sehr gering während des Diffusionsprozesses und konnte nicht mit der angewandten Methode beobachtet werden. Es ist bekannt, dass der Elektronenstrahl einen starken Einfluss insbesondere auf einwertige Kationen ausübt, welche eine genaue Bestimmung der Konzentration erschwert [89]. Den Diffusionsmechanismus könnte man wie folgt beschreiben: Negativ geladene F⁻ diffundieren entlang des Konzentrationsgefälles während positiv geladene Ionen wie Na^+ , K^+ aber auch Ba^{2+} in die selbe Richtung diffundieren müssen.

Die **Viskosität** der Glasschmelze wird im Wesentlichen durch den BaF_2 -Anteil beeinflusst, wie die Abbildung 85 verdeutlicht. Die experimentellen Viskositätsdaten aus Kapitel 4.2.12 sind durch die AVRAMOV-Gleichung angepasst worden. Für verschiedene Temperaturen wurde die Viskosität errechnet und gegen die BaF_2 -Konzentration aufgetragen. Die Fluoridverdampfung (angenommene 40%) während des Einschmelzens wurde in der Achsenbeschriftung der Abszisse berücksichtigt. Der angegebene Konzentrationswert in Gew.-% setzt sich jeweils aus 60% BaF_2 und 40% BaO zusammen. Schon eine Zugabe von nur 1 Mol-% BaF_2 senkte die Viskosität merklich. Eine weitere Erhöhung des Fluoridgehaltes bewirkte nur eine leichte Abnahme der Viskosität. Die Daten wurden in Abbildung 85 mit einer exponentiellen Abnahme erster Ordnung angepasst.

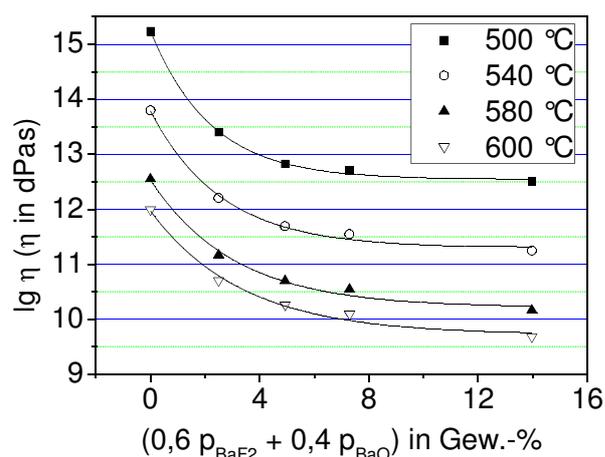


Abbildung 85: Viskosität der Gläser im Glassystem B in Abhängigkeit der BaF_2 -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen von 500 bis 600 °C.

Betrachtet man die kinetische Theorie [41] dann ergibt sich der Diffusionskoeffizient des Bariums D_{Ba} aus der mittleren Distanz Δ , die sich ein Ion zwischen zwei benachbarten Barrieren bewegen kann und der mittleren Zeit τ , die benötigt wird um so einen Sprung auszuführen:

$$D_{Ba} = \frac{\Delta^2}{\tau} \quad (5.12)$$

Die mittlere Zeit ist eine Funktion der Sprungfrequenz τ_0 und der Aktivierungsenergie E :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (5.13)$$

Kombiniert man nun Gleichung 5.12 und 5.13 erhält man:

$$D_{Ba} = \frac{\Delta^2}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (5.14)$$

mit ΔS als Aktivierungsentropie und der Aktivierungsenthalpie ΔH . Aus den Gleichungen 4.8 und 5.14 lässt sich nun Δ berechnen zu:

$$\Delta = \sqrt{D_0 \cdot \tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta S}{2R}\right), \quad (5.15)$$

mit $\tau_0 = 10^{-13}$ s und dem exponentiellen Vorfaktor D_0 (siehe Gleichung 4.8). Für die Diffusion von Barium mit einem $D_0 = 8,19 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich ein Wert für $\sqrt{D_0 \cdot \tau_0}$ von rund 900 nm. Nimmt man jetzt eine Sprungdistanz Δ für die Bariumdiffusion mit 0,2 nm an, ergibt sich die Aktivierungsentropie ΔS zu rund $17R$. Die entsprechenden Daten für die Fluoriddiffusion (mit $D_0 = 8,19 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ergeben einen Wert für $\sqrt{D_0 \cdot \tau_0}$ von rund 39 nm. Somit beträgt die Aktivierungsentropie für die F⁻-Diffusion ca. $11R$.

Damit lässt sich die Aktivierungsenergie der Diffusion für Barium zu $E_{Ba} \approx 289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 17RT$ angeben. Bei $T = T_g$ des Glases B0 ($T_g = 574 \text{ }^\circ\text{C}$) und B3 ($T_g = 494 \text{ }^\circ\text{C}$) beträgt die Aktivierungsenergie (170 ± 15) bzw. $(181 \pm 23) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im Falle der Diffusion von Fluorid ergibt sich die Aktivierungsenergie zu $E_F \approx 204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 11RT$ und berechnet sich für $T = T_g$ der Gläser B0 und B3 zu (127 ± 23) bzw. $(134 \pm 23) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Werte sind im Vergleich zur Aktivierungsenergie der Viskosität in Tabelle 13 aufgelistet. Die Werte für die Aktivierungsenergie der Viskosität als Funktion der Temperatur aus dem Tangentenverfahren liegen stets höher als die nach der AVRAMOV-Gleichung. AVRAMOV schreibt dazu in Ref. [90] dass es ein Fehler sei die Aktivierungsenergie direkt aus dem Anstieg der ARRHENIUS-Auftragung ($\lg \eta$ als Funktion von $1/T$) zu bestimmen. Viel zu hohe Werte würden daraus resultieren. Das AVRAMOV-MILCHEV-Modell beschreibt vielmehr die

Abhängigkeit der mittleren Sprungfrequenz der Moleküle von der Temperatur und dadurch die Viskosität.

Tabelle 13: Vergleich der Aktivierungsenergien der Diffusion und Viskosität.

Probe	Aktivierungsenthalpie ΔH_D der Diffusion in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Aktivierungsenergie ΔE_D der Diffusion bei T_g in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Aktivierungsenergie der Viskosität bei T_g in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	Barium	Fluorid	Barium	Fluorid	AVRAMOV- Gleichung	Tangenten- verfahren
B0			170 ± 15	127 ± 23	217 ± 22	421 ± 42
B3	289 ± 15	204 ± 23	181 ± 15	134 ± 23	184 ± 18	368 ± 37

Das bedeutet, dass nach der Berechnung von AVRAMOV die Aktivierungsenergie der Diffusion für Barium in etwa der Aktivierungsenergie für viskoses Fließen bei T_g entspricht. Betrachtet man hingegen die Werte, bestimmt nach dem Tangentenverfahren, dann ergibt sich ein Unterschied um den Faktor zwei zwischen der Aktivierungsenergie der Diffusion und der Viskosität.

In einer silicatischen Schmelze ist die Mobilität des Netzwerkes, d. h. hauptsächlich die Mobilität der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, ausschlaggebend für die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens. Daher ist es nicht überraschend, dass das viel kleinere Fluorid eine niedrigere Aktivierungsenergie der Diffusion besitzt. Interessanterweise ist aber der Wert für Barium im Bereich der Aktivierungsenergie der Viskosität, was für eine stärkere Einbindung in das Netzwerk spricht. Eine weitere Interpretation liefert das „Shoving Model“ [91], was davon ausgeht, dass ein Ion mit einem größeren Radius eine viel geringere Mobilität aufweist, weil es erst die anderen Komponenten zur Seite „schieben“ muss. Die Ionenradien von Ba^{2+} und F^- sind 143 bzw. 133 pm. Damit ist Fluorid kleiner als Barium, sollte demnach beweglicher sein und weist deshalb auch einen höheren Diffusionskoeffizienten auf.

Es lässt sich schlussfolgern, dass bei der Kristallisation von BaF_2 aus einem silicatischen Glassystem die Diffusion von Barium der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Fluorid ist die schneller diffundierende Komponente und besitzt eine niedrigere Aktivierungsenergie.

Prinzipiell ist der Diffusionskoeffizient D mit der Viskosität η über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung verknüpft:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}, \quad (5.16)$$

mit r als hydrodynamischen Radius der diffundieren Spezies und k_B als die BOLTZMANN-Konstante. Der Diffusionskoeffizient für Silicium in einem SiO_2 -Glas ist in der Ref. [92] untersucht worden. Bei einer Temperatur von $1400\text{ }^\circ\text{C}$, d. h. 180 K oberhalb T_g des Glases, beträgt der Diffusionskoeffizient $1,66 \cdot 10^{-22}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, was einer Viskosität von $3,9 \cdot 10^{-10}\text{ dPa} \cdot \text{s}$ entspricht [27]. Der hydrodynamische Radius, berechnet aus Gleichung 5.16, ergibt sich zu 203 pm . Dieser Wert entspricht in etwa der Größe eines $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders. Im Glassystem B entspricht die Viskosität bei $580\text{ }^\circ\text{C}$ in etwa dem Wert für ein SiO_2 -Glas bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Der hydrodynamische Radius für die Diffusionskoeffizienten von Barium und Fluorid ergeben sich damit nach Gleichung 5.16 zu $7,1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{-5}\text{ pm}$. Diese Werte sind jedoch unrealistisch klein, und einige Größenordnungen kleiner als der Ionenradius der diffundieren Spezies. Das bedeutet, dass die Diffusion von Barium und Fluorid nicht durch die Viskosität bei der entsprechenden Temperatur bestimmt wird. Dieser Sachverhalt demonstriert, dass die STOKES-EINSTEIN-Gleichung nicht zur Beschreibung der Diffusion von Netzwerkwandlern in einer silicatischen Glasschmelze geeignet ist. Dies ist aber prinzipiell schon bekannt (siehe Refs. [93] und [94]).

Das **Glasnetzwerk** wird nach dem Modell von ZACHARIASEN [95] als eine zufällige Verteilung von Netzwerkbildnern (NWB) und Netzwerkwandlern (NWW) beschrieben. Dabei sind die NWB, wie bspw. SiO_2 , B_2O_5 oder P_2O_5 , über kovalente Bindungen miteinander verknüpft und NWW, wie bspw. Na_2O , K_2O , CaO oder BaO , über ionischen Bindungen in das Netzwerk eingebaut. In den untersuchten Glassystemen ist SiO_2 der NWB und K_2O , Na_2O als auch Al_2O_3 wirken als NWW. BaF_2 wird über ionische Bindungen in das Netzwerk eingebaut. Wenn eine Koordinati-

onzahl von acht für das Ba^{2+} angenommen wird, dann ist es aus Gründen der Elektroneutralität von zwei nicht-brückenbildenden und sechs brückenbildenden Sauerstoffen umgeben. Für den Einbau von Fluor in das Glasnetzwerk gibt es mehrere Möglichkeiten. In der Ref. [96] wurden Untersuchungen zur Struktur von fluorhaltigen Kalk-Natron-Gläsern und Alumosilicaten durchgeführt. In den alkali-haltigen Gläsern erscheint das F^- in der Nähe von Na^+ . Hingegen bevorzugt das F^- in Ca-haltigen Gläsern die Nähe von Ca^{2+} . Für Gläser die zusätzlich Al^{3+} enthalten, koordiniert sich das F^- vorzugsweise mit Al^{3+} . In Kapitel 4.2.10 ist mittels **Festkörper-MAS-NMR** die Struktur von Proben vor und nach der Temperaturbehandlung untersucht worden. Aus den Spektren wird deutlich, dass das F^- im Glas höchst wahrscheinlich an Aluminium in der Form Al-F-Ba und Al-F-Na Bindungen in das Glasnetzwerk eingebaut wurde. Außerdem sind Ba-F Bindungen beobachtet worden, die einer ungeordneten Anordnung von Ba^{2+} und F^- entsprechen. Durch die ^{27}Al -NMR konnte nachgewiesen werden, dass Al hauptsächlich in vierfacher Koordination auftrat, aber auch fünf- und sechsfach koordiniertes Al wurde beobachtet. Analog dazu ist in der Ref. [97] von solchen höher koordinierten Al-Verbindungen in einem $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Glas berichtet worden.

Nach der Temperaturbehandlung war kristallines BaF_2 entstanden, dass auch den entsprechenden Ba-F Bindungen zugeordnet werden konnte. Anscheinend wandelten sich die ungeordneten Ba^{2+} und F^- Strukturen im Glas während der Kristallisation zu geordneten, kristallinen Strukturen um. Erst wenn diese Bereiche aufgebraucht wurden, konnte ein Teil des F^- von den Al-Bindungen abgezogen und zur Kristallisation des BaF_2 verwendet werden. In der Glasmatrix befand sich weiterhin F^- in Form von Al-F-Ba und Al-F-Na Bindungen wobei die Konzentration mit zunehmender Kristallisation abnahm (siehe Abbildung 47). Mit erhöhter Temperatur ist in Abbildung 46 nur noch vierfach koordiniertes Al nach der Temperaturbehandlung nachzuweisen. Eine Änderung der Si- als auch Na-Umgebung vor und nach der Temperaturbehandlung konnte nicht beobachtet werden.

Diese Ergebnisse sind analog den Beobachtungen von HILL in Refs. [98] und [99] in Calcium-Alumosilicatgläsern. Auch hier bindet sich das F^- bevorzugt an Ca^{2+} in Form von F-Ca und Al-F-Ca. Eine Bindung von Si-F-Ca wurde hier als unwahrscheinlich beschrieben. In der Ref. [100] wird diskutiert, dass die NWW wie M^{2+} ($M = Ba, Ca, Mg$) mit steigender Feldstärke der Ionen der Anteil an F- M^{2+} Bindungen im Glas steigt, da sie effektiver um das F^- konkurrieren als das Al^{3+} . Der starke Einfluss von Fluorid auf die Eigenschaften des Glases, wie die Absenkung der Viskosität und T_g (siehe Abbildung 18 und 85) wird in der Ref. [66] durch eine Komplexbildung mit dem Erdalkaliion CaF^+ beschrieben. Dieser Komplex wirkt dann mehr wie ein Alkaliion und hat einen stärkeren Einfluss auf die Depolymerisierung des Glasnetzwerkes als Ca^{2+} , das brückenbildend zwischen zwei nicht-brückenbildenden Sauerstoffatomen wirken kann.

Die *In-Situ* Untersuchung mittels **Neutronenbeugung** zeigt in Abbildung 48 bereits im ersten Diffraktogramm kristallines BaF_2 , das sich mit zunehmender Zeit nur geringfügig änderte. Anscheinend bildete sich schon während der Aufheizphase oder während der ersten 10 min in denen noch keine Messung erfolgen konnte, erste BaF_2 -Kristallite. Die Bildung der Keime und der Beginn der Kristallisation konnte daher mit dieser Methode nicht weiter beobachtet werden.

Die Bildung von Keimen und die Kinetik der Kristallisation wird in Ref. [101] beschrieben. Hier wurde davon ausgegangen, dass die Keimbildung der bestimmende Schritt bei der Kristallisation ist. Bevorzugt können sich die Keime in beweglichen Bereichen eines starren Glasnetzwerkes bilden, den sogenannten „floppy-regions“. Nach dem Konzept von Phillips und Thorpe [102] wird ein dreidimensionales Netzwerk unbeweglich, wenn die mittlere Anzahl an kovalenten Bindungen pro NWB-Einheit ν einen kritischen Wert von $\nu_{krit} = 2,4$ überschreitet. In so einem starren („rigid“) Netzwerk können sich kleine bewegliche Bereiche befinden, die als „floppy-regions“ bezeichnet werden. Der Radius R dieser Bereiche lässt sich mittels Gleichung 5.17 bestimmen [101]:

$$R = d_0 \left(\frac{\nu_{starr}}{\nu - \nu_{krit}} \right)^\beta \quad (5.17)$$

Dabei ist d_0 die Größe einer strukturellen Einheit, $\beta = 0,85$ und ν_{starr} ist die mittlere Anzahl der kovalenten Bindungen pro NWB, wenn das Netzwerk vollständig starr ist. In einem SiO_2 -Netzwerk ist $\nu_{starr} = 4$. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Glases ändert sich die Struktur und damit ν , was mittels $\nu = \nu_{starr} - m$ und Gleichung 5.18 aus dem Verhältnis der NWW und NWB berechnet wurde:

$$m = \frac{2(x_{\text{Na}_2\text{O}} + x_{\text{K}_2\text{O}} + x_{\text{BaF}_2} + 0.6x_{\text{BaF}_2} - x_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{x_{\text{SiO}_2} + 2x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (5.18)$$

mit dem molaren Anteil der entsprechenden Komponente x .

In Gleichung 5.18 ist Al_2O_3 mit einer Bildung von vier kovalenten Bindungen zu Sauerstoff als NWB angenommen. Damit entsteht eine negative Ladung die durch ein Kation wie bspw. Na^+ oder K^+ ausgeglichen werden kann. Der verbleibende Anteil von ca. 60% Fluorid im Glas nach dem Schmelzen der Gläser wurde als NWW-Komponente angenommen. Mit Änderung der chemischen Zusammensetzung ändert sich also auch die Größe der „floppy-region“.

Um den **Einfluss der Alkalikonzentration** (und damit auch die Größe der „floppy-region“) auf die Kristallisation zu untersuchen, wurde die Konzentration an K_2O und Na_2O auf Kosten des SiO_2 variiert (siehe Kapitel 4.4). Die Alkalikonzentration stieg bei den Proben von 16,1 auf 20,3 Mol-%. In diesem relativ kleinen Bereich änderten sich die Kristallisationseigenschaften drastisch. Während bei der Probe mit der geringsten Alkalikonzentration spontane Kristallisation von BaF_2 während des Abkühlens auftrat, war bei der Probe mit der höchsten Alkalikonzentration keine Kristallisation in dem untersuchten Temperaturbereich zu beobachten. Mit zunehmender Alkalikonzentration nahm die Kristallitgröße zu während die Menge an kristalliner Phase abnahm (siehe Abbildung 60 und 61). Daraus kann man die Anzahl der Kristallite pro Volumeneinheit mittels Gleichung 5.4 berechnen und in Abhängigkeit der Alkalikonzentration in Abbildung 86 (logarithmische Skalierung

der Ordinate) darstellen. Die Anzahl an Kristalliten sinkt mit zunehmender Alkalikonzentration von etwa $100 \cdot 10^3 / \mu\text{m}^3$ nach der Temperaturbehandlung der Probe B6 bei 520 und 550 °C für 20 h auf ca. $3 \cdot 10^3 / \mu\text{m}^3$ bei der Probe C4, die bei 550 °C für 20 h getempert wurde. Es ist außerdem zu erkennen, dass auch mit zunehmender Temperatur die Anzahl an Kristalliten sinkt. Bei der Probe C2 sind nach der Temperaturbehandlung bei 520 °C für 20 h $50 \cdot 10^3$ Kristallite pro μm^3 entstanden und bei 580 °C werden nur $6 \cdot 10^3$ Kristallite pro μm^3 beobachtet.

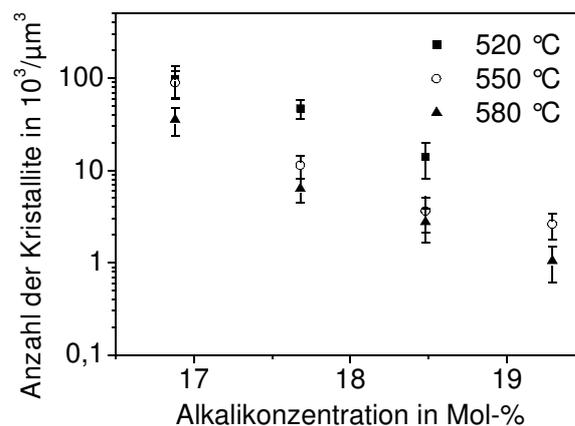


Abbildung 86: Anzahl der Kristallite pro Volumeneinheit in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration im Glassystem B.

Dieses Verhalten kann mit einer kleineren Keimbildungsrate bei niedrigeren Temperaturen und Alkalikonzentrationen begründet werden. Gleichzeitig steigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und führt zu größeren Kristalliten.

Betrachtet man T_g der Restglasphase nach der Temperaturbehandlung, so wurde im Glassystem B in der Abbildung 27 analog dem CaF_2 -System in Ref. [17] ein Anstieg mit der Haltezeit bis zu einer Temperatur beobachtet, die in etwa der Kristallisationstemperatur entsprach. Wie bereits diskutiert, wurde dies als Hinweis auf die Bildung einer hochviskosen Schicht um die Kristallite gedeutet, die als eine Art Diffusionsbarriere wirken kann. Mit zunehmender Alkalikonzentration sinkt jedoch T_g des Glases (siehe Abbildung 63) und nach der Temperaturbehandlung zwischen 500 und 600 °C erreichte T_g der Restglasphase bspw. bei der Probe C3 (siehe Abbildung 64) keinen höheren Wert als 470 °C. Daraus kann man schließen, dass sich in diesem Fall keine Kern-Hülle Struktur bildete, die weiteres Wachstum des Kristalls verhinderte.

Dass T_g bei höherer Alkalikonzentration während der Temperaturbehandlung weniger zunimmt, kann folgende Ursachen haben: (1) T_g des Ausgangsglases mit höherer Alkalikonzentration ist niedriger und (2) die Menge an kristalliner Phase ist geringer. Somit bleibt mehr BaF_2 in der Glasmatrix, was zu einer Erniedrigung von T_g in der Restglasphase führt.

In der Ref. [103] wurde der Einfluss der Alkalikonzentration auf die Kristallisation von CaF_2 aus einem Oxyfluoridglassystem untersucht. Auch hier wurden mit größerer Na_2O -Konzentration (7,65 bis 12,65 Mol-%) größere Kristallite (8 bis 48 nm) beobachtet und mit einem Anstieg der Größe der berechneten „floppy-regions“ von 12 auf 39 strukturelle Einheiten (R/d_0) korreliert. Nimmt man an, dass die Kristallite innerhalb dieser beweglichen Bereiche sehr schnell wachsen können, weil die Diffusion und strukturelle Umordnung sehr schnell von statten gehen, werden sie innerhalb kurzer Zeit diesen gesamten Bereich ausfüllen. Wenn das geschehen ist, wächst der Kristallit nur noch langsam weiter, d. h. die Kristallwachstumsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab. Das Glasnetzwerk stellt den wachsenden Kristalliten Spannungen entgegen, die zunächst überwunden werden müssen (siehe Refs. [21] und [22]). Damit wird das Wachstum kinetisch gehemmt. Im Gegensatz dazu ist im betrachteten BaF_2 -System nur eine Änderung von 2,8 auf 3,1 strukturelle Einheiten aufgrund der geringeren Variation der chemischen Zusammensetzung zu erwarten. Jedoch steigt auch hier die Kristallitgröße merklich von etwa 11 auf 32 nm (nach der Temperaturbehandlung bei 580 °C für 20 h) mit zunehmender Alkalikonzentration an (siehe Abbildung 87).

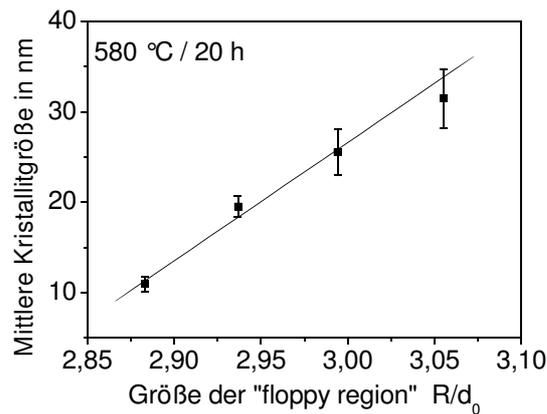


Abbildung 87: Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Größe der „floppy-region“ nach Temperaturbehandlung bei 580 °C für 20 h.

Wenn der Kristall über die Grenzen der „floppy-region“ hinaus wächst, dann können anscheinend in den Proben mit höherer Alkalikonzentration auftretende Spannungen schneller relaxieren. Daher wird der Kristallit nicht so stark in seinem Wachstum behindert. Die beobachtete Kristallitgröße ist somit von der Zusammensetzung und Struktur der Restglasphase abhängig und damit von der Ausbildung von Spannungen als auch Änderung der Keimbildungsrate bei unterschiedlichen Alkalikonzentrationen beeinflusst.

Bei den Untersuchungen zu Kristallisationseigenschaften mit zunehmender Alkalikonzentration ist in der Probe C4 ($x = 15$) mit dem höchsten Alkaligehalt (bei dem noch Kristallisation auftrat) eine geringe Konzentrationen an einer **metastabilen, orthorhombischen Hochdruckmodifikation des BaF_2** im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen worden (siehe Abbildung 59). Im Weiteren wird die Kristallisation dieser Phase aus verschiedenen Gläsern diskutiert.

Bei der Probe mit der Bezeichnung AK11 (siehe Tabelle 6) trat zum ersten Mal die spontane Kristallisation der orthorhombischen Modifikation des BaF_2 aus der Glasphase auf. In Abbildung 88 sind die Elementarzellen des kubischen und orthorhombischen BaF_2 dargestellt. Die orthorhombische Modifikation besitzt eine Koordinationszahl von neun und eine Röntgendichte von $5,409 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Im Vergleich dazu

besitzt die stabile, kubische Modifikation, auch Frankdicksonit genannt, eine niedrigere Koordinationszahl von acht und eine niedrigere Röntgendichte von $4,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

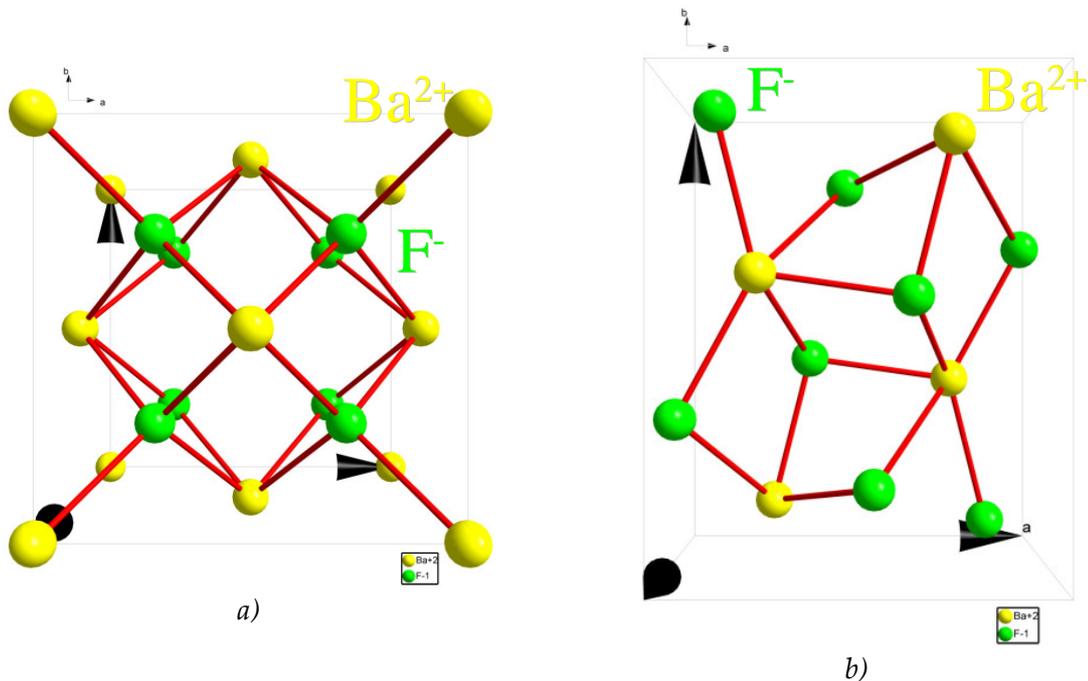


Abbildung 88: Elementarzelle a) der kubischen Modifikation und b) der orthorhombischen Modifikation des BaF_2 .

Die spontane Kristallisation der metastabilen Modifikation während des Abkühlens ist anscheinend von der Glaszusammensetzung abhängig. Mit einer Erhöhung der K_2O -Konzentration auf Kosten des SiO_2 (siehe Tabelle 6) wurde die spontane Kristallisation des kubischen BaF_2 unterdrückt und die orthorhombische Modifikation begünstigt (siehe Abbildung 55). Weiterhin konnte nach der Temperaturbehandlung der amorphen Proben A4 ebenfalls orthorhombisches BaF_2 beobachtet werden (siehe Kapitel 4.1.4). Mit der Substitution von 2 Mol-% K_2O durch Na_2O und dem Verzicht auf eine zusätzliche Komponente für den Fluoridausgleich, war in der Probe B6 nur noch kubisches BaF_2 nachweisbar gewesen. Setzt man allerdings KF zu (siehe Probe BKF in Abbildung 57), war auch hier orthorhombisches BaF_2 nach der Temperaturbehandlung in der Glaskeramik vorhanden.

In der Literatur ist die Kristallisation von orthorhombischen BaF_2 in Refs. [104] und [105] beschrieben. Hier wurden wässrige Lösungen von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit NH_4F hergestellt und dabei BaF_2 ausgefällt. In frühen Phasen der Fällungsre-

aktion wurde orthorhombisches BaF_2 beobachtet, das dann nur in der Suspension in die stabile kubische Modifikation umwandelte. Als trockenes Pulver war orthorhombisches BaF_2 auch noch nach Monaten nachzuweisen. Die Entstehung der metastabilen Phase wurde dabei im Einklang mit der OSTWALD'schen Stufenregel beschrieben, die besagt, dass sich bevorzugt die metastabile Modifikation zuerst bildet und anschließend in die thermodynamisch stabile Phase umwandelt.

In den Refs. [106] und [107] wird eine Umwandlung von kubischem BaF_2 in die orthorhombische Modifikation beschrieben, wenn bei Raumtemperatur ein Druck von etwa 2,3 bis 3 GPa ausgeübt wird. Außerdem wurde beobachtet, dass nach der Entlastung der Probe eine Mischung aus kubischer und orthorhombischer Kristallphase vorlag.

In der Ref. [108] wurde berichtet, dass homogene Keimbildung in isochemischen Systemen nur dann auftreten kann, wenn der Unterschied in den Dichten der Glas- und Kristallphase um nicht mehr als 10% voneinander abweichen. Ansonsten wären die entstehenden Spannungen während der Kristallisation so hoch, dass keine Kristallisation stattfinden könnte. Bei den untersuchten Gläsern dieser Arbeit handelt es sich jedoch um nicht-isochemische Systeme. Die Zusammensetzung der Glasphase ändert sich während der Kristallisation.

In den experimentellen Ergebnissen in Kapitel 4.1.4 und 4.2.4 wurde festgestellt, dass bei der Kristallisation von kubischem BaF_2 die Dichte der Glaskeramik mit zunehmendem kristallinem Anteil sinkt. Hingegen ändert sich die Dichte mit dem Übergang von Glas zur Glaskeramik kaum, wenn die orthorhombische Hochdruckmodifikation des BaF_2 während der Kristallisation entsteht. Das ist ein erster Hinweis, dass Spannungen während der Kristallisation in diesen Proben auftreten müssen.

In der Ref. [19] wird diskutiert, dass die Kristalle während der Kristallisation unter Druck geraten können. Durch die Volumenausdehnung der Kristallphase muss das Glasnetzwerk weichen bzw. relaxieren. Ist diese Relaxationszeit groß genug, können sich Spannungen aufbauen, die das Kristallwachstum beeinflussen. Auch die

Ausbildung einer Schicht mit erhöhter Viskosität um die Kristallite führt zu einer größeren Relaxationszeit. Wenn der Druck groß genug ist, könnte die Hochdruckmodifikation des BaF₂ thermodynamisch bevorzugt sein und sich demnach zuerst bilden. Für einen elastischen Körper ist der Kompressionsmodul K aus der Druckspannung P (entspricht der entstehenden Spannung, die während der Kristallisation auftritt [21], [109]) und der Volumenänderung in Gleichung 5.19 definiert [110]:

$$K = \frac{P \cdot V}{\Delta V} . \quad (5.19)$$

Mit dem Ausdehnungsparameter δ , der aus dem Unterschied zwischen den spezifischen Volumen der Kristall- und Glasphase nach $\Delta V/V$ berechnet wird, ergibt sich Gleichung 5.20 aus Gleichung 5.19:

$$P = \delta K . \quad (5.20)$$

Der Kompressionsmodul ist auch durch den Elastizitätsmodul E und die Poissonzahl μ bestimmt [110]:

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)} . \quad (5.21)$$

Für orthorhombisches BaF₂ waren keine elastischen Konstanten verfügbar, sodass die Daten der kubischen Modifikation mit $E = 60$ GPa und $\mu = 0,3$ benutzt wurden. Damit ergibt sich nach Gleichung 5.20 für die Druckspannung $P = 2,5$ GPa wenn für $\delta = 0,05$ angenommen wird. Dieser Druck wäre hoch genug um die Bildung der orthorhombischen Modifikation des BaF₂ zu begünstigen.

Das Auftreten des orthorhombischen BaF₂ ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Beispielsweise kristallisierte in der Probe B6 kein orthorhombisches BaF₂, während in der Probe A4 nach der Temperaturbehandlung bei 530 und 550 °C (siehe Abbildung 15) die metastabile, orthorhombische Modifikation entstanden war. Nach einer Temperaturbehandlung bei 580 °C konnte auch in der Probe A4 hauptsächlich kubisches BaF₂ nachgewiesen werden. Man kann davon ausgehen, dass bei der

höheren Temperatur die Spannungen im Glasnetzwerk leichter und schneller relaxieren können während es bei 530 und 550 °C nicht der Fall war.

In der Tabelle 14 sind die chemischen Zusammensetzungen der Restglasphasen der einzelnen Proben nach der Kristallisation in oxidischer Schreibweise aufgelistet. Das bedeutet, dass BaF_2 in einen BaO - und F^- -Anteil getrennt wurde. Außerdem ist ein Fluoridverlust von 40% angenommen worden. In der Probe B6 und C4 ($x = 15$) wäre nach der Kristallisation die gesamten zur Verfügung stehenden F^- -Konzentration in der Kristallphase und zusätzlich BaO in der Restglasphase enthalten. Hingegen wäre nach dieser Rechnung bei der Probe A4 etwa 1 Mol-% an Fluorid in der Restglasphase übrig geblieben, während der gesamte Ba-Anteil bei der Kristallisation verbraucht wurde. Das bedeutet, dass die Menge an kristallinem BaF_2 in der Probe A4 durch die Ba^{2+} -Konzentration und im Falle der Probe B6 von der F^- -Konzentration abhängig wäre. Auffällig ist, dass in den Proben BKF, C4 und A4, in denen die orthorhombische Modifikation beobachtet wurde, im Vergleich zur Probe B6 (nur kubisches BaF_2 kristallisiert) eine höhere K_2O -Konzentration in der Restglasphase zu erwarten wäre.

Tabelle 14: Glaszusammensetzung der Restglasphase in oxidischer Schreibweise nach Kristallisation von BaF_2 unter Berücksichtigung des Fluoridverlustes von 40% nach dem Einschmelzen.

<i>Probe</i>	<i>Zusammensetzung in Mol-%</i>					
	<i>Al_2O_3</i>	<i>K_2O</i>	<i>Na_2O</i>	<i>SiO_2</i>	<i>BaO</i>	<i>F</i>
B6	7,77	15,55	1,94	71,9	2,84	
BKF	8	16	2	74		
C4 ($x = 15$)	7,77	17,10	2,14	70,15	2,84	
A4	80,5	18,49	2,05	70,44		0,96

In der Literatur sind empirische Gleichungen angegeben, mit deren Hilfe man die Eigenschaften eines oxidischen Glassystems berechnen kann. Allerdings sind für fluoridische Glaskomponenten keine experimentell bestimmten Koeffizienten bekannt. Wenn das gesamte zur Verfügung stehende Fluorid in die Kristallphase eingebaut wird, dann würde die Restglasphase einzig aus oxidischen Bestandteilen

bestehen. Von oxidischen Gläsern ist es möglich, die Temperatur für bestimmte Werte der Viskosität mittels der Gleichung 5.22 nach CUARTAS zu bestimmen [27]:

$$T = \frac{\sum c_i p_i}{p_{\text{SiO}_2}}, \quad (5.22)$$

mit der Temperatur T in °C, der Konzentration der oxidischen Komponenten p_i in Gew.-% und den empirischen Koeffizienten c_i , die für die entsprechende Viskosität angegeben werden.

Für die Probe A4, bei der hauptsächlich orthorhombisches BaF₂ kristallisierte, wurde T_g der Restglasphase mittels Gleichung 5.22 zu 564 °C (bei $\eta = 10^{13}$ dPa·s) bestimmt. Demnach wären die Temperaturen von 530 und 550 °C bei der Temperaturbehandlung der Probe unterhalb T_g der Restglasphase. Hingegen fand bei 580 °C eine Temperaturbehandlung leicht oberhalb T_g statt. Das könnte erklären, warum bei 580 °C nur kubisches BaF₂ in der Probe entstand.

Wird die Probe abgekühlt, spielt unterhalb von T_g der Unterschied des thermischen Ausdehnungsverhaltens der Glas- und Kristallphase eine Rolle. Nimmt man einen kugelförmigen Partikel an, so kann mittels der ESHELBY-Gleichung die entstehende Spannungsänderung P berechnet werden [33]:

$$P = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_M}{\left(\frac{1 + \mu_M}{2} + (1 - 2\mu_K) \frac{E_M}{E_K} \right)} \quad (5.23)$$

In der Gleichung 5.23 ist $\Delta\alpha = \alpha_K - \alpha_M$ der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und ΔT ist er Unterschied in der Temperatur zwischen der niedrigsten Temperatur, bei der die Probe noch relaxieren kann (wird mit T_g angenommen) und Raumtemperatur. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Glasphase beträgt in etwa $10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ und kubisches BaF₂ wird mit ca. $3 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ angegeben. Mit $\Delta\alpha = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ und $\Delta T = 550$ °C ergibt sich ein Absinken der Druckspannung um 0,6 GPa während des Abkühlens. Dieser nachlassende Druck von 2,5 GPa auf 1,9 GPa führt dazu, dass sich die orthorhombische Phase in die kubische Phase umwandeln kann. Die schneller abgekühlten Proben in Abbildung 17

zeigen nach der Temperaturbehandlung mehr orthorhombisches BaF_2 als die langsam abgekühlten Proben, weil die Umwandlung in kubisches BaF_2 bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten gehemmt wird.

Das Auftreten von Spannungen während der Kristallisation und deren Größenordnung hängt offensichtlich von der Zusammensetzung und damit den veränderten Eigenschaften der Restglasphase ab. Soweit bekannt, ist in dieser Arbeit zum ersten Mal die Bildung einer Hochdruckmodifikation während der Kristallisation aus einer Glasphase beobachtet worden, ohne einen äußeren Druck anzuwenden. Dabei war die orthorhombische, metastabile Phase in den Glaskeramiken auch noch nach mehreren Monaten nachzuweisen.

Bei der **Dotierung mit Seltenen Erden** ist entscheidend, ob Mischkristalle bei der Temperatur und entsprechendem Konzentrationsverhältnis entstehen können. Die Phasendiagramme in Abbildung 89 lassen auf ein Mischkristallgebiet bei 800 °C bis ca. 20 Mol-% SmF_3 bzw. ErF_3 schließen [111].

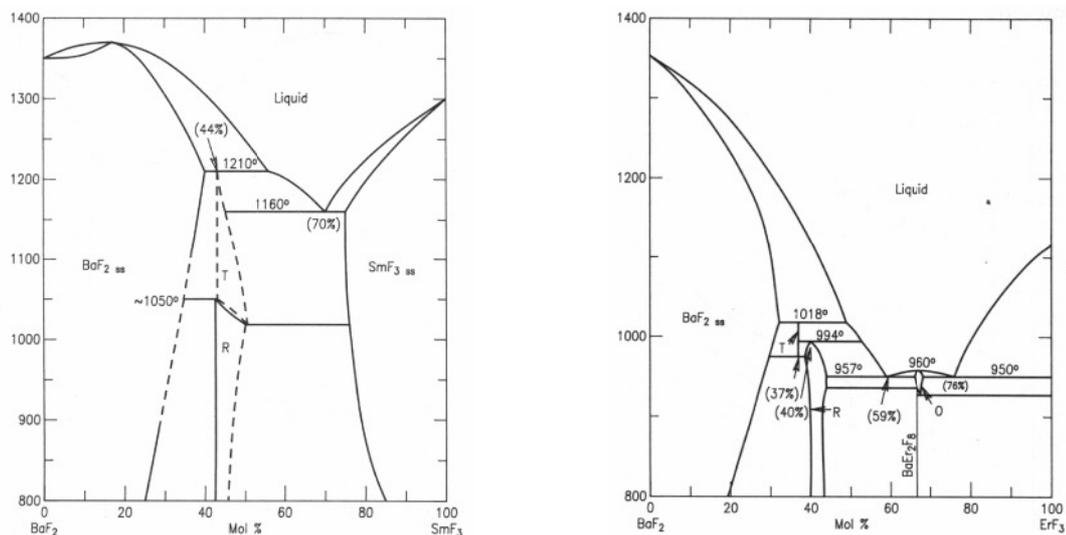


Abbildung 89: Phasendiagramme von BaF_2 mit SmF_3 und ErF_3 .

Quelle: Ref. [111]

In der Sm-dotierten Probe AS (siehe Kapitel 4.5) konnte nach der Temperaturbehandlung im Vergleich zur Probe A4 keine orthorhombische Modifikation des BaF_2 beobachtet werden. Eine Verschiebung der Röntgenreflexe und damit einen Hinweis

auf den Einbau der Sm^{3+} -Ionen in die BaF_2 -Kristalle konnte nicht erhalten werden. Auch die Fluoreszenzspektren der Abbildung 68 zeigen keine erhöhte Fluoreszenzintensität der Glaskeramiken, was ein weiterer Hinweis auf einen erfolgreichen Einbau der Seltenenerdionen in die Kristallphase wäre. Der Effekt, dass das Ausgangsglas teilweise eine höhere Intensität zeigte als nach der Temperaturbehandlung (siehe Abbildung 73), kann damit erklärt werden, dass während der Kristallisation die Seltenenerdionen in der Glasmatrix verbleiben und die günstige fluoridische Umgebung abnimmt. Außerdem kann bei zunehmender Volumenkonzentration an kristalliner Phase, und damit zunehmendem Volumenanteil an Seltenenerdionen, in der Glasmatrix der sogenannte „Quench-Effekt“ die Fluoreszenzintensität verringern [112].

In der Probe B6 konnte mittels TEM-Replica Aufnahmen keine Entmischungsstruktur in den Glasproben festgestellt werden (siehe Abbildung 34). Wurden diesem Glas Seltene Erden in Form von Fluoriden hinzugefügt, konnte selbst bei geringen Konzentration von nur 0,05 Mol-% SmF_3 oder ErF_3 eine Entmischungsstruktur im Glas beobachtet werden (siehe Abbildung 71). Die Größe dieser tröpfchenförmigen Struktur konnte mit dem Zusatz bzw. der Erhöhung der BaO-Konzentration verringert werden. Die Größe wurde von 90 auf 30 nm bzw. 20 nm mit steigender BaO-Konzentration gesenkt. Aus der Verbreiterung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm konnte BaF_2 mit Kristallitgrößen von unter 20 nm bestimmt werden. Die Partikel in der Probe DS mit 3 Mol-% BaO waren ca. 400 nm groß und die Glaskeramik erschien dementsprechend opak. Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Entmischungen und der Kristallit- bzw. Partikelgröße nach der Temperaturbehandlung ist nicht erkennbar. Die absolute Größe der Entmischungsstruktur könnte in den TEM-Replica Aufnahmen durch das Ätzen und besonders durch die Ätzdauer verändert worden sein.

Nach der Temperaturbehandlung der Gläser sind in den meisten Fällen transparente Glaskeramiken entstanden. Diese enthielten kubisches BaF_2 als kristalline Phase. In der Abbildung 76 ist zu sehen, dass mit steigender BaO-Konzentration die Kristal-

litgröße leicht abnimmt. Nach der Temperaturbehandlung bei 550 °C für 12 h war keine Kristallisation in der Probe DS (siehe Tabelle 10) mit der höchsten BaO-Konzentration (3 Mol-%) zu beobachten. Erst bei längeren Haltezeiten von 60 h oder höheren Temperaturen von 600 °C konnte kristallines BaF₂ in den Proben nachgewiesen werden. Allerdings waren diese Glaskeramiken nicht mehr transparent sondern erschienen opak. Diese Opazität kann nicht mit der Kristallitgröße begründet werden. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der Proben lieferte mittlere Kristallitgrößen von <15 nm. Diese würden nicht zu einer Streuung von Wellenlängen im sichtbaren Spektrum beitragen. Allerdings sind in den REM-Aufnahmen dieser Probe in der Abbildung 77 Partikel zu sehen, die eine Größe von rund 400 nm besitzen. Diese sind groß genug um eine Streuung des Lichts zu bewirken und die Opazität der Glaskeramiken zu erklären. Man kann auf den Aufnahmen unterschiedlich helle Kontraste innerhalb der Partikel erkennen. Diese Partikel bestehen daher aus vielen kleineren Einkristallen, die agglomeriert sind. Die Kontrastunterschiede beruhen auf einer unterschiedlichen Beugung des Elektronenstrahls auf Grund einer unterschiedlichen Orientierung der Kristallite in der Matrix. Das würde auch die kleine Kristallitgröße erklären, die aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt wurde. Im Röntgendiffraktogramm können nur die Größen von einkristallinen Bereichen bestimmt werden. Agglomeration oder dendritisches Wachstum zu größeren Partikeln kann man hierbei nicht unterscheiden von einer homogenen Verteilung in der Matrix.

In der Ref. [8] wurde berichtet, dass Ionen von Seltenen Erden erfolgreich in kristallines BaF₂ in einer Glaskeramik dotiert werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht diese Ergebnisse zu reproduzieren. Für die Glasschmelze wurde ein Korundtiegel entsprechend den Angaben in Ref. [8] benutzt. Die Elementanalyse im REM/EDX zeigte einen erheblichen Anteil an Al₂O₃ in dem Glas, was offenbar durch die Glasschmelze vom Tiegelmateriale gelöst wurde. Außerdem wurde ein relativ hoher Fluoridverlust von 64% festgestellt, sodass die reale Glaszusammensetzung stark von der angegebenen Zusammensetzung abweicht. Die amorph erhaltene Probe wurde anschließend einer Temperaturbehandlung

unterzogen und die Kristallisation von BaF_2 im Röntgendiffraktogramm beobachtet (siehe Abbildung 65). Auffällig ist dabei eine Verschiebung der Röntgenreflexe des BaF_2 zu größeren Winkeln. Diese Verschiebung wird in der Ref. [8] ebenfalls beobachtet und als Indiz für den Einbau des kleineren Er^{3+} mit einem Ionenradius von 89 pm (der Ionenradius des Ba^{2+} beträgt 143 pm) in das BaF_2 -Gitter interpretiert, da eine Verschiebung zu höheren Winkeln eine Verkleinerung des Gitterparameters bedeutet. Als weitere Ursache für eine Verschiebung könnten ungleichmäßige Spannungen in Frage kommen, die auf das Kristallgitter einwirken (siehe Kapitel 2.3.1). In Glaskeramiken kommen vor allem Spannungen in Frage, die aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungsverhaltens von Kristall- und Glasphase entstehen. Im Falle von sphärischen Kristalliten kann man aber davon ausgehen, dass der Druck auf den Kristall isostatisch ist und sich nicht mit der Kristallitgröße ändert (siehe Kapitel 2.3). Somit können Spannungen in diesem Fall als Ursache für die Verschiebung im Röntgendiffraktogramm ausgeschlossen werden.

Bei den untersuchten Proben in Kapitel 4.5, die mit unterschiedlichen Konzentrationen an Selten Erden dotiert wurden, konnte keine Verschiebungen der Röntgenreflexe beobachtet werden. Auch die Fluoreszenz der Glaskeramik weist im Vergleich zu den entsprechenden Gläsern keine verstärkte Intensität oder verlängerte Fluoreszenzlebensdauer auf. Die leicht erhöhte Fluoreszenz in der Probe DS in Abbildung 78 b) könnte vor allem in der Transluzenz der Probe begründet sein. Auch in Ref. [113] wurde eine erhöhte Fluoreszenzintensität bei nicht transparenten Proben beobachtet. Hier wurde darauf verwiesen, dass durch Reflexion und Streuung an den größeren Partikeln eine erhöhte Intensität der Fluoreszenz bedingt wird.

Zusammenfassend konnte kein Hinweis erhalten werden, dass die Seltenenerdionen quantitativ in die Kristallphase des BaF_2 bei den untersuchten Proben eingebaut wurden. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass es eine Verteilung der Seltenen Erden in die Kristall- und Glasphase geben könnte. Demnach wäre die Konzentration der Seltenenerdionen in der Kristallphase so gering, dass kein Nachweis möglich ist, d. h. die Kationen bevorzugen anscheinend die glasige Umgebung. In Ref. [114] wird

angegeben, dass Seltenenerdionen die Umgebung von nicht-brückenbildenden Sauerstoffen in Gläsern bevorzugen und somit in Konkurrenz zu den Alkali und Erdalkaliionen treten können.

Das Auftreten von Entmischungen im Glas der dotierten Proben könnte auch dazu führen, dass die Seltenen Erden nicht in die Kristallphase eingebaut werden. Bilden sich die BaF_2 -Kristallite bei der Temperaturbehandlung bevorzugt in diesen entmischten Bereichen, könnte das den Einbau und die Diffusion der Seltenenerdionen zum Kristall behindern. Eine Optimierung der Glaszusammensetzung hinsichtlich der Dotierung mit Seltenen Erden und zusätzliche Nachweismethoden, wie bspw. die Messung des „upconversion“-Effektes, sind lohnenswerte Ziele für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet.

6 Zusammenfassung

Mit dem Ziel grundlegende Mechanismen zur Keimbildung und Kristallisation von Nanopartikeln besser zu verstehen, wurde aus Gläsern des Multikomponentensystems $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}/\text{SiO}_2/\text{BaF}_2/\text{KF}$ die Kristallphase BaF_2 in Form von Nanokristalliten während einer Temperaturbehandlung ausgeschieden. Die hergestellten Gläser zeigten einen mittleren Fluoridverlust von ca. 34% während des Einschmelzvorgangs. Durch Wiederaufschmelzen und Rühren mit einem Flügelrührer konnte die Homogenität der Gläser entscheidend verbessert werden.

Mit zunehmender BaF_2 -Konzentration sind Änderungen verschiedener Eigenschaften der Gläser beobachtet worden: Die Brechzahl nahm im Glassystem B linear zu, während im Glassystem A die Brechzahl leicht sank. Das konnte mit dem größeren Einfluss der Brechzahlerhöhung durch Ba^{2+} im Glassystem B erklärt werden. Im Glassystem A überwiegt die Brechzahlverringerung durch F^- . Die Dichte der Gläser nahm in beiden Glassystemen linear zu, während mit zunehmender Kristallisation die Gesamtdichte der Probe B6 sank. Die Transformationstemperatur T_g sank in den Gläsern mit zunehmender BaF_2 -Konzentration. Während einer Temperaturbehandlung stieg T_g der Restglasphase etwa auf den Wert der Kristallisationstemperatur an.

Nach der Temperaturbehandlung im Bereich zwischen 500 bis 600 °C sind transparente Glaskeramiken erhalten worden, deren mittlere Kristallitgrößen mit der Temperatur von 6 auf 15 nm leicht anstiegen. Die Volumenkonzentration an kristalliner Phase nahm hingegen mit zunehmender Temperatur ab, d. h. die Anzahl der Kristallite nahm ebenfalls ab. Mit zunehmender Haltezeit war keine Änderung der Kristallitgröße als auch kristallinem Volumenanteil festzustellen. Man kann davon ausgehen, dass geringe Mengen an BaF_2 nach der Temperaturbehandlung in der Restglasphase verblieben.

Die hohe Transparenz der Glaskeramiken wurde durch Kristallite von nur wenigen Nanometern Größe erreicht. Die Absorption im UV-Bereich bis zu ca. 250 nm Wellenlänge sind den geringen Eisenverunreinigungen der Rohstoffe und der Fe^{3+} -

Absorption zuzuordnen. Im Vergleich zu Streutheorien nach RAYLEIGH-GANS und einem Quasi-Kontinuum-Modell konnte keine zufriedenstellende Übereinstimmung gefunden werden. Die Entwicklung und Formulierung von neuen Theorien, die von Kern/Hülle-Struktur ausgehen ist für diese Art von Glaskeramiken notwendig.

Die direkte Beobachtung der Nanokristallite mittels Elektronenmikroskopie zeigte eine sehr schmale Kristallitgrößenverteilung und homogene Verteilung der BaF₂-Kristallite in der Glasmatrix. Die berechneten Kristallitgrößen mittels SCHERRER-Gleichung und der Linienverbreiterung in den Röntgendiffraktogrammen lieferte eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten mittleren Kristallitgrößen aus den Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM).

Der Vergleich der experimentellen Kristallitgrößenverteilung, ermittelt aus TEM-Aufnahmen, mit Funktionen der Wachstumstheorien nach LIFSHITZ, SLYOZOV und WAGNER sowie BRAILSFORD & WYNBLATT lieferte eine schlechte Übereinstimmung. Die Kristallitgrößenverteilungen waren schmaler als es die Theorien, welche die Vergrößerung durch OSTWALD-Reifung während der Kristallisation berücksichtigen, vorher sagten.

Die Anwendung von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) ermöglichte die Abbildung einer Elementverteilung und den Nachweis einer SiO₂-reichen Schicht von ca. 1 nm Dicke um die Kristallite. Der Kristallisationsmechanismus kann wie folgt beschrieben werden: Bei der Kristallisation von BaF₂ verarmt das Restglas an den Kristallkomponenten. Da es sich dabei um netzwerk wandelnde Komponenten handelt, steigt die Viskosität in der näheren Umgebung des Kristallites stark an. Diese Schicht wirkt somit als Diffusionsbarriere und verhindert weiteres Wachstum der Kristallite sowie OSTWALD-Reifung im weiteren Verlauf der Kristallisation. Aus diesem Grund ist die Nanokristallisation in diesem Glassystem kinetisch kontrolliert und ein Beispiel für einen selbst-organisierten Prozess.

Um numerische Simulationen des Kristallisationsprozesses zu ermöglichen, sind experimentelle Werte zur Diffusion sowie Viskositätsänderungen der Restglasphase

notwendig. Aus den durchgeführten Diffusionsexperimenten konnten Diffusionskoeffizienten und die Aktivierungsenergien der Diffusion für die Kristallkomponenten Ba^{2+} und F^- erhalten werden. Daraus wurde ersichtlich, dass die Diffusionskoeffizienten von Fluorid etwa um zwei Größenordnungen größer sind, als die des Bariums. Eine empirische Gleichung wurde entwickelt, welche die Viskosität als Funktion der BaF_2 -Konzentration und Temperatur beschreibt. Die Aktivierungsenergie der Viskosität bei T_g ist bei Anwendung der AVRAMOV-Gleichung in etwa gleich der Aktivierungsenergie der Diffusion des Bariums. Daraus kann geschlossen werden, dass Barium stärker in das Glasnetzwerk eingebunden ist. Der Vergleich von experimentellen Werten zum Kristallwachstum in Probe B6 mit Daten aus der Monte Carlo-Simulation lieferte eine gute Übereinstimmung.

Die Rolle des Fluorids im Glasnetzwerk wurde mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass im Glas Ba-F, Al-F-Ba und Al-F-Na-Bindungen existieren. Mit der Temperaturbehandlung und Kristallisation entsteht aus den Ba-F-Bindungen das kristalline BaF_2 und erst wenn diese Bindungen aufgebraucht sind, werden zusätzliche Kristallkomponenten aus den Al-F-Ba und Al-F-Na-Bindungen verbraucht.

In Gläsern mit höherer Alkalikonzentration (gleiches $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnis) war während der Kristallisation ein weit geringerer Anstieg der Transformationstemperatur festzustellen und T_g erreichte nicht mehr die Kristallisationstemperatur. Die Viskosität der Restglasphase lag deutlich niedriger und im untersuchten Temperaturbereich konnte sich keine Schicht um die Kristallite bilden, die ein weiteres Wachstum effektiv verhindert hätte. Daher sind mit erhöhter Alkalikonzentration größere Kristallite beobachtet worden. Weiterhin wurde eine Zunahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeit und Abnahme der Keimbildungsrate beobachtet.

Die Kristallisation von BaF_2 aus der Glasphase bei Temperaturen oberhalb T_g führt zu Spannungen. Diese entstehen aufgrund hoher Relaxationszeiten des Glasnetzwerkes bzw. Viskosität der Restglasphase bei den entsprechenden Temperaturen und sind in der Literatur ausführlich aber meist nur theoretisch behandelt worden. Bei einigen

Proben in dieser Arbeit wurde die Kristallisation der Hochdruckmodifikation des BaF_2 beobachtet. Soweit bekannt, ist die Kristallisation einer Hochdruckphase aus einem Glas ohne die Anwendung von äußerem Druck in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Die Bildung dieser orthorhombischen Hochdruckmodifikation des BaF_2 ist ein erster experimenteller Nachweis von Druckspannungen, die während der Kristallisation die Entstehung und das Wachstum von Keimen bzw. Kristallen beeinflussen, so wie es bereits theoretisch in der Literatur vorhergesagt wurde.

Erste Versuche hinsichtlich der Dotierung der Glaskeramiken mit den Seltenenerdionen Er^{3+} und Sm^{3+} wurden durchgeführt. Ein eindeutiger Nachweis der quantitativen Dotierung der BaF_2 -Kristallite mit den Seltenenerdionen konnte bisher nicht erbracht werden. In diesem Zusammenhang wurde eine Entmischung des Glases bei geringen Konzentrationen der Dotierungssubstanz (0,05 Mol-% ErF_3 bzw. SmF_3) beobachtet. Mit zunehmender BaO -Konzentration in den Gläsern konnte die Entmischungsneigung reduziert werden. Dabei wurde allerdings nach der Temperaturbehandlung eine leichte Abnahme der Kristallitgröße von 18 auf 10 nm bei gleichzeitig zunehmender Agglomeration der Nanokristallite zu Partikeln von 400 nm im Durchmesser beobachtet.

Die grundlegenden Erkenntnisse dieser Arbeit zur Nanokristallisation aus Oxyfluoridischen Multikomponentensystemen bilden eine wichtige Basis für weitere mögliche Untersuchungen hinsichtlich der optischen Anwendung solcher transparenten Glaskeramiken.

Literaturverzeichnis

- [1] **G. H. Beall, L. R. Pinckney**, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 5-16.
- [2] **G. H. Beall**, Glass Sci. Technol. 73 (2000) 3-11.
- [3] **D. Ehrt**, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 7 (2003) 135-141.
- [4] **L. Wetenkamp, G. F. West, H. Többen**, J. Non-Cryst. Solids 140 (1992) 35-40.
- [5] **M. J. Dejneka**, J. Non-Cryst. Solids 239 (1998) 149-155.
- [6] **M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel**, Opt. Mater. 16 (2001) 255-267.
- [7] **Y. Wang, J. Ohwaki**, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3268-70.
- [8] **X. Qiao, X. Fan, M. Wang**, Scr. Mater. 55 (2006) 211-214.
- [9] **S. Tanabe, H. Hayashi, T. Hanada, N. Onodera**, Opt. Mater. 19 (2002) 343-349.
- [10] **D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou**, J. Solid State Chem. 179 (2006) 532-537.
- [11] **W. Vogel**: *Glaschemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1993.
- [12] **T. Berthier, V. M. Fokin, E. D. Zanotto**, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1721-1730.
- [13] **K. F. Kelton**, J. Non-Cryst. Solids 274 (2000) 147-154.
- [14] **I. Gutzow, J. Schmelzer**: *The Vitreous State*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1995.
- [15] **G. H. Beall**: *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, American Ceramic Society, Westerville, OH 1972.
- [16] **P. W. MacMillan**: *Glass-Ceramics*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1979.
- [17] **C. Rüssel**, Chem. Mater. 17 (2005) 5843-47.
- [18] **D. N. Patel, R. B. Reddy, S. K. Nash-Stevenson**, Appl. Opt. 37 (1998) 7805-7808.
- [19] **J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, I. Avramov, V. M. Fokin**, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 434-443.
- [20] **J. Moeller, J. Schmelzer, I. Avramov**, Phys. Status Solidi B 196 (1996) 49-62.
- [21] **I. Avramov**, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2889-2892.
- [22] **I. Avramov**, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4959-4961.
- [23] **G. H. Frischat**, Chem. unserer Zeit 11 (1977) 65-74.
- [24] **W. Höland**: *Glaskeramik*, vdf Hochschulverlag, Zürich 2006.
- [25] **W. Sack**, Chem. Ing. Tech. 37 (1965) 1154 - 1165.

- [26] **V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, J. W. P. Schmelzer**, *J. Non-Cryst. Solids* 252 (2006) 2681-2714.
- [27] **H. Scholze**: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1988.
- [28] **G. Tammann**: *Der Glaszustand*, L. Voss, Leipzig 1933.
- [29] **L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teicher**: *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner, Wiesbaden 2005.
- [30] **R. Allmann**: *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2003.
- [31] **H. P. Klug, L. E. Alexander**: *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley, New York 1959.
- [32] **R. Jenkins, R. L. Snyder**: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Wiley, New York 1996.
- [33] **J. D. Eshelby**, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 241 (1957) 376–396.
- [34] **G. Will**: *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2006.
- [35] **TOPAS V3**, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany 2005.
- [36] **L. S. Zevin, G. Kimmel**: *Quantitative X-Ray Diffractometry*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1995.
- [37] **I. Avramov**, *J. Non-Cryst. Solids* 238 (1998) 6-10.
- [38] **I. Avramov**, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 160 (2007) 165-174.
- [39] **Yuanzheng Yue**, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 8053-8059.
- [40] **P. Hrma**, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3389-3399.
- [41] **I. Avramov**, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3163-3173.
- [42] **H. Schmalzried**: *Festkörperreaktionen - Chemie des festen Zustandes*, Akademie, Berlin 1973.
- [43] **K. Hauffe**: *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- [44] **J. Crank**: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, New York 1975.
- [45] **G. Nölle**: *Technik der Glasherstellung*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
- [46] **L. Reimer**: *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1995.

- [47] **H. Müller:** *Präparation von technisch-physikalischen Objekten für die elektronenmikroskopische Untersuchung*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1962.
- [48] **G. Pietzka, P. Ehrlich**, Z. Anorg. Chemie 5 (1953) 131-135.
- [49] **R. S. Macomber:** *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*, Wiley, New York 1998.
- [50] **M. Cable**, J. Non-Cryst. Solids 196 (1996) 309-313.
- [51] **M. D Abramoff, P. J. Magelhaes, S. J. Ram**, Biophotonics Intl. 11 (1997-2007) 36-42.
- [52] **P. Pötschke, K. Wallheinke, A. Janke, C. Bellmann, H. Stutz, W. Heckmann**, J. Macromol. Sci. Part B Phys. 38 (1999) 527-539.
- [53] **S. J. Andersena, B. Holmeb, C. D. Marioara**, Ultramicroscopy 108 (2008) 750-762.
- [54] **K. Fleischer**, Biom. J. 36 (1994) 193-203.
- [55] **J. C. Russ:** *Practical Stereology*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1986.
- [56] **T. J. Kiczenski, J. F. Stebbins**, J. Non-Cryst. Solids 306 (2002) 160-168.
- [57] **S. Matsuya, A. Stamboulis, R. G. Hill, R. V. Law**, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 237-243.
- [58] **SciGlass v6.6**, Glass Information System - Glass Database, ITC, Inc., Newton, MA, USA 2006.
- [59] **L. Reimer:** *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1985.
- [60] **A. Herrmann, D. Ehrt**, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 916-926.
- [61] **L. A. Bueno, Y. Messaddeq, F. A. Dias filho, S. J. L. Ribeiro**, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3804-3808.
- [62] **S. H. Wemple**, J. Phys. Chem. 67 (1977) 2151-2168.
- [63] **E. Yousuf, M. Hotzel, C. Rüssel**, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 333-338.
- [64] **J. E. Shelby**, J. Appl. Phys. 50 (1979) 8010-8015.
- [65] **A. Karamanov, M. Pelino**, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 649-654.
- [66] **R. G. Hill, N. Da Costa, R. V. Law**, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 69-74.
- [67] **R. G. Duan, K. M. Liang, S. R. Gu**, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 1143-1149.
- [68] **S. Bhattacharya, C. Bocker, T. Heil, J. R. Jinschek, T. Höche, C. Rüssel**, Nano Lett. 9 (2009) 2493-2496.
- [69] **L. Alexander**, J. Appl. Phys. 25 (1954) 155-161.
- [70] **I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov**, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35-50.
- [71] **A. Baldan**, J. Mater. Sci. 37 (2002) 2171-2202.

- [72] **C. S. Jayanth, P. Nash**, J. Mater. Sci. 24 (1989) 3041-3052.
- [73] **A. D. Brailsford, P. Wynblatt**, Acta Metall. 27 (1979) 489-497.
- [74] **J. L. Johnson, L. G. Campbell, Seong Jin Park, R. M. German**, Metall. Mater. Trans. A 40 (2009) 426-437.
- [75] **S. Takajo, W. A. Kaysser, G. Petzow**, Acta Metall. 32 (1984) 107-113.
- [76] **D. McCauley, R. E. Newnham, C. A. Randall**, J. Am. Ceram. Soc. 81 [4] (1998) 979-87.
- [77] **S. Joshi, S. Sen, P. C. Ocampo**, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 4105-4110.
- [78] **G. Kellermann, A. F. Craievich**, Crystallogr. Rep. 53 (2008) 1241-1251.
- [79] **J. G. Couillard, H. G. Craighead**, J. Mater. Sci. 33 (1998) 5665 - 5669.
- [80] **C. Bocker, S. Bhattacharyya, T. Höche and C. Rüssel**, Acta Mater. (2009) in press.
- [81] **G. H. Beall, D. A. Duke**, J. Mater. Sci. 4 (1969) 340-352.
- [82] **S. P. Parker**: *McGraw-Hill - Encyclopedia of Physics - 2nd Edition*, McGraw-Hill, Inc., New York 1993.
- [83] **A. Edgar**, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 041909.
- [84] **A. Edgar**, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 18 (2007) 335-338.
- [85] **N. Tsakiris, P. Argyrakis, I. Avramov, C. Bocker, C. Rüssel**, Europhys. Lett. (2009) submitted.
- [86] **J. Kirchhof, S. Unger, K.-F. Klein, B. Knappe**, J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 266-273.
- [87] **S. Kumar, R. K. Mishra, B. S. Tomar, A. K. Tyagi, C. P. Kaushik, K. Raj, V. K. Manchanda**, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 266 (2008) 649-652.
- [88] **F. Natrup, H. Bracht, C. Martiny, S. Murugavel and B. Roling**, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 3225-3231.
- [89] **G. Völksch, H. Reiß, L. Horn**, Silikattechnik 32 (1981) 52-54.
- [90] **I. Avramov**, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 48 (1) (2007) 61-63.
- [91] **J. C. Dyre, T. Christensen, N. B. Olsen**, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 4635-4642.
- [92] **O. Jaoul, F. Bézina, F. Élie and F. Abel**, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2038 - 2041.
- [93] **S. Gerlach, O. Claußen, C. Rüssel**, J. Non-Cryst. Solids 226 (1998) 11-18.
- [94] **S. Gerlach, O. Claußen, C. Rüssel**, J. Non-Cryst. Solids 240 (1998) 110-117.
- [95] **W. H. Zachariasen**, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841-3851.
- [96] **J. F. Stebbins, Q. Zeng**, J. Non-Cryst. Solids 262 (2000) 1-5.

- [97] **J. F. Stebbins, S. Kroeker, S. K. Lee, T. J. Kiczenski**, J. Non-Cryst. Solids 275 (2000) 1-6.
- [98] **R. G. Hill, R. V. Law, A. Stamboulis**, J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 101-107.
- [99] **N. Karpukhina, R. V. Law, R. G. Hill**, Adv. Mater. Res. 39 (2008) 25-30.
- [100] **T. J. Kiczenski, Lin-Shu Du, J. F. Stebbins**, J. Non-Cryst. Solids 337 (2004) 142-149.
- [101] **I. Avramov, R. Keding, C. Rüssel**, J. Non-Cryst. Solids 272 (2000) 147-153.
- [102] **M. Thorpe**, J. Non-Cryst. Solids 57 (1983) .
- [103] **R. P. F. de Almeida, C. Bocker, C. Rüssel**, Chem. Mater. 20 (2008) 5916-5921.
- [104] **Z. Kolar, J. J. M. Binsma, B. Subotic**, J. Cryst. Growth 76 (1986) 408-412.
- [105] **Z. Kolar, J. J. M. Binsma, B. Subotic**, J. Cryst. Growth 116 (1991) 473-482.
- [106] **G. A. Kourouklis, E. Anastassakis**, Phys. Status Solidi B 152 (1989) 89-99.
- [107] **J. M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, S. Hull**, Phys. Rev. B: Condens. Matter 52 (1995) 13247-13256.
- [108] **E. D. Zanotto, E. Müller**, J. Non-Cryst. Solids 130 (1991) 220-221.
- [109] **J. Moeller, J. Schmelzer, R. Pascova, I. Gutzow**, Phys. Status Solidi B 180 (1993) 315-333.
- [110] **H. Franke**: *Lexikon der Physik*, Franckh, Stuttgart 1950.
- [111] **L. P. Cook, H. F. McMurdie**: *Phase diagrams for ceramists - Volume VII*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio 1989.
- [112] **L. G. Van Uitert, L. F. Johnson**, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3514-3522.
- [113] **D. Ehrt, H. T. Vu, A. Herrmann, G. Völksch**, Adv. Mater. Res. 39 (2008) 231-236.
- [114] **D. Caurant, A. Quintas, O. Majerus, T. Charpentier, I. Bardez**, Adv. Mater. Res. 39 (2008) 19-24.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Verlauf der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur.....	6
Abbildung 2.2: Freie Bildungsenthalpie eines Keimes in Abhängigkeit des Keimradius.....	8
Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf einer TAMMANN'schen Kurve.....	10
Abbildung 2.4: Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit KG von GeO ₂	11
Abbildung 2.5: Kenngrößen eines Beugungsreflexes.....	12
Abbildung 2.6: Geometrische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen.....	12
Abbildung 2.7: Einfluss von Spannungen auf die Elementarzellen und den Röntgenreflex.....	14
Abbildung 2.8: Spezielle Lösung des zweiten FICK'schen Gesetzes.....	19
Abbildung 2.9: a) Auswertung des Konzentrationsprofils und b) Bestimmung der MATANO-Ebene.....	20
Abbildung 3.1: Verwendete Typen an Rührern beim Wiederaufschmelzen.....	22
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Probenbereitung für Diffusionsversuche.....	23
Abbildung 4.1: T _g als Funktion der BaF ₂ -Konzentration im Glassystem A.....	31
Abbildung 4.2: Brechzahl als Funktion der BaF ₂ -Konzentration im Glassystem A.....	31
Abbildung 4.3: Dichte als Funktion der BaF ₂ -Konzentration im Glassystem A.....	32
Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramme nach Temperaturbehandlung bei unterschiedlicher Temperatur für 20 h im Glassystem A.....	32
Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme nach Temperaturbehandlung bei 500 °C und unterschiedlicher Haltezeit im Glassystem A.....	33
Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme der Probe A4 nach Temperaturbehandlung bei 530 °C für 20 h mit unterschiedlichen Aufheiz (HR)- und Abkühlraten (KR).....	34
Abbildung 4.7: T _g als Funktion der BaF ₂ -Konzentration im Glassystem B.....	36
Abbildung 4.8: Brechzahl als Funktion der BaF ₂ -Konzentration im Glassystem B.....	37
Abbildung 4.9: Dichte als Funktion der BaF ₂ -Konzentration im Glassystem B.....	37
Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen für 20 h.....	38

Abbildung 4.11: Mittlere Kristallitgröße als Funktion der Temperatur (Probe B6).....	38
Abbildung 4.12: Dichte der Probe B6 vor und nach der Temperaturbehandlung bei einer Haltezeit von 20 h in Abhängigkeit von der Temperatur.....	39
Abbildung 4.13: Menge an kristallinem BaF ₂ in Abhängigkeit der Temperatur (Probe B6).....	39
Abbildung 4.14: Röntgendiffraktogramme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 500 °C für unterschiedliche Haltezeiten.....	40
Abbildung 4.15: Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Haltezeit (Probe B6)...	40
Abbildung 4.16: Transformationstemperatur T _g der Restglasphase der Probe B6 in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 500 °C.....	41
Abbildung 4.17: Dichte der Probe B6 vor und nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C als Funktion der Haltezeit.....	41
Abbildung 4.18: Menge an kristallinem BaF ₂ als Funktion der Haltezeit bei 500 und 540 °C (Probe B6).....	42
Abbildung 4.19: Transparente Glaskeramik der Probe B6.....	43
Abbildung 4.20: Transmissionsspektren der Probe B6 vor und nach der Temperaturbehandlung.....	43
Abbildung 4.21: Schlieren im Glas B6 a) ohne und b) mit Wiederaufschmelzen/Rühren mit Flügelrührer.....	44
Abbildung 4.22: Schlieren im Glas B6 nach Wiederaufschmelzen und Rühren mit dem Flaggenrührer.....	45
Abbildung 4.23: TEM-Aufnahme im Replica-Verfahren des Glases B6.....	45
Abbildung 4.24: TEM Aufnahme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h.....	46
Abbildung 4.25: HRTEM eines Nanokristallites der Probe B6 nach der Temperaturbehandlung bei a) 600 °C für 20 h und b) 540 °C für 20 h.....	46
Abbildung 4.26: Dunkelfeld-TEM Aufnahme und Kristallitgrößenverteilung der Probe B6 nach der Temperaturbehandlung bei a) 540°C für 20 h und b) 600 °C für 20 h.....	47
Abbildung 4.27: a) TEM-Hellfeld Aufnahme der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 700 °C für 2 h und b) die entsprechende beobachtete und korrigierte Kristallitgrößenverteilung.....	50
Abbildung 4.28: Vergleich der mittleren Kristallitgröße aus den TEM-Aufnahmen und der Linienverbreiterung in den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen der Probe B6.....	50
Abbildung 4.29: EELS von Ba- bzw. Si-Ionisierungsbanden der Probe B6 a) eines BaF ₂ Kristallites und b) in der Glasmatrix.....	51

Abbildung 4.30: a) TEM-Hellfeld b) und Si-Verteilung durch EFTEM der Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h.....	51
Abbildung 4.31: Simulierte Abbildungen der Elementverteilung im EFTEM.....	52
Abbildung 4.32: TEM-Aufnahmen der Probe B6 vor und nach einer Linienanalyse über einen Kristall nach der Temperaturbehandlung bei 700 °C für 2 h.....	53
Abbildung 4.33: Qualitative Si-Verteilung um einen BaF ₂ -Kristall.....	53
Abbildung 4.34: ¹⁹ F-NMR des Glases B6 für unterschiedliche Temperaturen.....	54
Abbildung 4.35: ²⁷ Al-NMR des Glases B6 für unterschiedliche Temperaturen.....	55
Abbildung 4.36: ¹⁹ F-NMR der Probe B6 für unterschiedliche Haltezeiten von 5 bis 160 h bei 500 °C.....	56
Abbildung 4.37: In-Situ-Messungen mittels Neutronenbeugung des Glases B6.....	56
Abbildung 4.38: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben a) B1, b) B2, c) B3 und d) B6.....	57
Abbildung 4.39: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für das Glas ohne BaF ₂	59
Abbildung 4.40: REM-Aufnahme der Probe für den Diffusionsversuch nach der Temperaturbehandlung bei 640 °C und 40 h.....	60
Abbildung 4.41: REM-Aufnahme der unbehandelten Glasproben als Referenzmessung für den Diffusionsversuch.....	60
Abbildung 4.42: Diffusionsprofil von Barium und Fluorid bei unterschiedlichen Temperaturen.....	61
Abbildung 4.43: Diffusionskoeffizient D als Funktion der Temperatur für Barium und Fluorid.....	62
Abbildung 4.44: Röntgendiffraktogramme nach spontaner Kristallisation der Proben mit steigender K ₂ O-Konzentration.....	63
Abbildung 4.45: Röntgendiffraktogramme von Probe B6 und BK17 nach Temperaturbehandlung bei 550 °C für 24 h.....	64
Abbildung 4.46: Röntgendiffraktogramme der Probe BKF vor und nach Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h.....	64
Abbildung 4.47: Röntgendiffraktogramme der Probe C2 (x = 5).....	66
Abbildung 4.48: Röntgendiffraktogramme der Proben mit unterschiedlichem Alkaligehalt nach Temperaturbehandlung bei 550 °C für 20 h.....	66
Abbildung 4.49: Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Alkalikonzentration....	67
Abbildung 4.50: Menge an kristalliner Phase in Gew.-% in Abhängigkeit des Alkaligehaltes.....	68
Abbildung 4.51: Mittlere Kristallitgröße als Funktion der Temperatur bei einer	

Haltezeit von 20 h.....	68
Abbildung 4.52: a) T_g und b) Dichte der Gläser in Abhängigkeit des Alkaligehaltes..	69
Abbildung 4.53: Transformationstemperatur T_g der Restglasphase in Abhängigkeit von der Temperatur bei 20 h Haltezeit für die Proben C2 und C3.....	70
Abbildung 4.54: Röntgendiffraktogramme vor und nach Temperaturbehandlung der Er-dotierten Probe der Zusammensetzung: 60 SiO ₂ · 17 ZnF ₂ · 20 BaF ₂ · 3 ErF ₃ (in Mol-%).....	71
Abbildung 4.55: Fluoreszenzspektren der Probe mit Zusammensetzung: 60 SiO ₂ · 17 ZnF ₂ · 20 BaF ₂ · 3 ErF ₃ (in Mol-%) und 10 ²⁰ Er ³⁺ /cm ³ vor und nach Temperaturbehandlung.....	72
Abbildung 4.56: Röntgendiffraktogramme der Probe AS mit 10 ²⁰ Sm ³⁺ /cm ³	73
Abbildung 4.57: Fluoreszenzspektren der Probe AS mit 10 ²⁰ Sm ³⁺ /cm ³ vor und nach der Temperaturbehandlung.....	73
Abbildung 4.58: Fluoreszenzlebensdauer der Probe AS mit 10 ²⁰ Sm ³⁺ /cm ³ vor und nach Temperaturbehandlung im Vergleich zu FP03 und Duran®.....	74
Abbildung 4.59: Fluoreszenz und -lebensdauer der Probe BS mit 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³ vor und nach der Temperaturbehandlung.....	74
Abbildung 4.60: TEM-Replica Aufnahme der Probe BS mit 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³ (0,05 Mol-% SmF ₃).....	75
Abbildung 4.61: Röntgendiffraktogramme der Probe BE mit 10 ¹⁹ Er ³⁺ /cm ³ vor und nach der Temperaturbehandlung.....	75
Abbildung 4.62: Fluoreszenzspektren der Probe BE mit 10 ¹⁹ Er ³⁺ /cm ³ vor und nach der Temperaturbehandlung.....	76
Abbildung 4.63: TEM-Replica Aufnahme der Probe BE mit mit 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³ (0,05 Mol-% ErF ₃).....	76
Abbildung 4.64: TEM-Replica Aufnahmen der Probe a) DS (1,5 Mol-% BaO) und b) ES (3 Mol-% BaO) mit 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³	77
Abbildung 4.65: Kristallitgröße in Abhängigkeit der BaO-Konzentration mit 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³	77
Abbildung 4.66: REM-Aufnahmen der Probe DS mit 3 Mol-% BaO und 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³ nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 60 h.....	78
Abbildung 4.67: Fluoreszenzspektren der Probe a) ES (1,5 Mol-% BaO) und b) DS (3 Mol-% BaO) mit 10 ¹⁹ Sm ³⁺ /cm ³ vor und nach Temperaturbehandlung.....	78
Abbildung 4.68: a) REM-Aufnahme und b) TEM-Replica Aufnahme der spontan kristallisierten Probe FS.....	79
Abbildung 5.1: Brechzahl als Funktion der Photonenenergie in der Auftragung entsprechend der W _{EMPLE} -Gleichung.....	83

Abbildung 5.2: Anzahl der Kristallite als Funktion der a) Haltezeit und b) Temperatur in Probe B6.....	87
Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Modellvorstellung zur Nanokristallisation.....	88
Abbildung 5.4: Vergleich der Histogramme der normierten Kristallitgrößenverteilungen	94
Abbildung 5.5: Extinktion der Glaskeramik im Vergleich zu Streumodellen nach RAYLEIGH-GANS und einem Quasi-Kontinuum.....	97
Abbildung 5.6: Viskosität der Gläser im Glassystem B in Abhängigkeit der BaF ₂ -Konzentration.....	100
Abbildung 5.7: Anzahl der Kristallite pro Volumeneinheit in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration im Glassystem B.....	107
Abbildung 5.8: Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Größe der „floppy-region“ nach Temperaturbehandlung bei 580 °C für 20 h.....	109
Abbildung 5.9: Elementarzelle a) der kubischen Modifikation und b) der orthorhombischen Modifikation des BaF ₂	110
Abbildung 5.10: Phasendiagramme von BaF ₂ mit SmF ₃ und ErF ₃	115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Glaszusammensetzungen im Glassystem A (in Mol-%).....	30
Tabelle 4.2: Ergebnisse der Fluoridanalyse im Glassystem A an zwei unterschiedlichen Gläsern.....	35
Tabelle 4.3: Glaszusammensetzungen im Glassystem B (in Mol-%).....	35
Tabelle 4.4: Fluoridanalyse verschiedener Gläser mit 6 Mol-% BaF ₂	42
Tabelle 4.5: Parameter der AVRAMOV-Gleichung (Gleichung 2.15) und Aktivierungsenergien der Viskosität.....	59
Tabelle 4.6: Zusammensetzungen der Gläser mit spontaner Kristallisation des orth. BaF ₂ bei steigender K ₂ O-Konzentration (in Mol-%).....	63
Tabelle 4.7: Zusammensetzungen der Gläser ohne spontaner Kristallisation nach dem Abkühlen (in Mol-%).....	64
Tabelle 4.8: Glaszusammensetzungen der Proben mit variierendem Alkaligehalt (in Mol-%).....	65
Tabelle 4.9: Glaszusammensetzung nach der Einwaage und nach der Elementanalyse mittels REM/EDX.....	70
Tabelle 4.10: Glaszusammensetzungen der dotierten Gläser mit SmF ₃ und ErF ₃ in Mol-%.....	72
Tabelle 5.1: Mittlere Anregungsenergie der Elektronen E _s und Dispersionsenergie E _d für Proben aus dem Glassystem A und B.....	83
Tabelle 5.2: Die Halbwertsbreite der GAUSS-Anpassung der beobachteten Kristallitgrößenverteilung im Vergleich zur LSW- und B&W-Theorie für Kristallwachstum.....	94
Tabelle 5.3: Vergleich der Aktivierungsenergien der Diffusion und Viskosität.....	102
Tabelle 5.4: Glaszusammensetzung der Restglasphase in oxidischer Schreibweise nach Kristallisation von BaF ₂ unter Berücksichtigung des Fluoridverlustes von 40% nach dem Einschmelzen.....	113

Anhang

Verwendete Rohstoffe

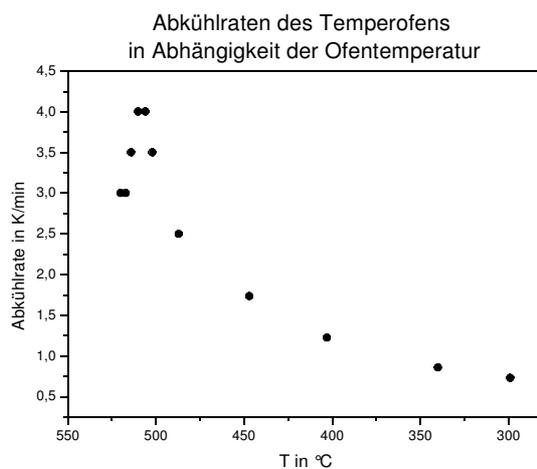
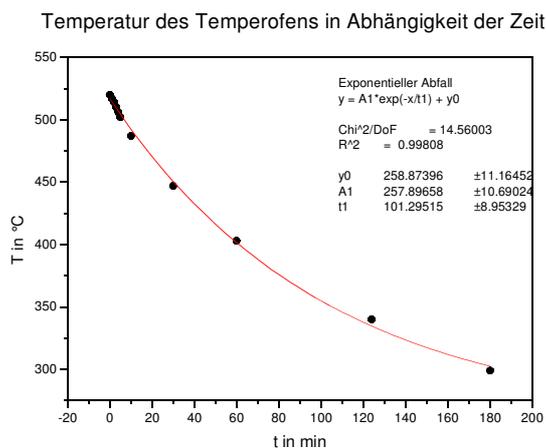
In der folgenden Tabelle sind die Rohstoffe aufgelistet, die für das Gemenge der Gläser verwendet wurden.

Eingesetzte Rohstoffe im Glasgemenge

<i>Rohstoff</i>	<i>Hersteller</i>
SiO ₂	Schott AG Quarzmehl C
Al(OH) ₃	Riedel-De Haen AG Seelze-Hannover, chem. rein
Na ₂ CO ₃	DDR VK Labor- und Feinchemikalien, wasserfrei reinst zur Analyse
K ₂ CO ₃	Carl Roth GmbH, ≥ 99% p.a., ACS, ISO
BaF ₂	DDR VEB Chemiewerk Nünchritz, zur Analyse (p.a.)
KF	DDR VEB Chemiewerk Nünchritz, reinst zur Analyse (puriss.)

Charakteristika der verwendeten Temperöfen

Der Temperofen für die Wärmebehandlung und gesteuerte Kristallisation hat ein natürliches Abkühlverhalten. Beim Ausschalten der Heizung fällt die Temperatur abhängig von der Anfangstemperatur und der Dämmung des Ofenraumes. Die Temperatur fällt von 520 °C Ausgangstemperatur exponentiell mit der Zeit ab. Die Abkühlraten betragen anfänglich 3 bis 4 K·min⁻¹ und sinken dann auf 1 K·min⁻¹ bei 400 °C Ofentemperatur bzw. nach 60 min ab.

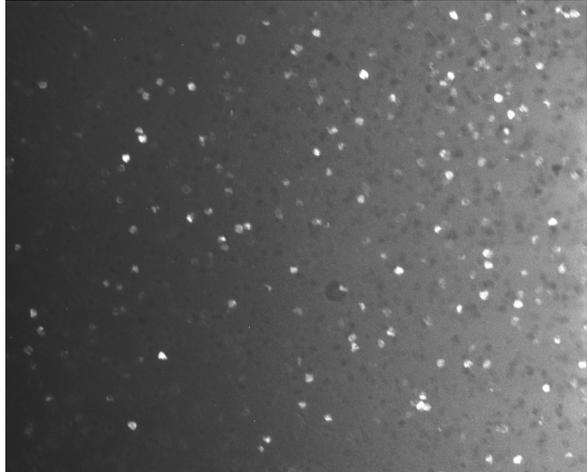
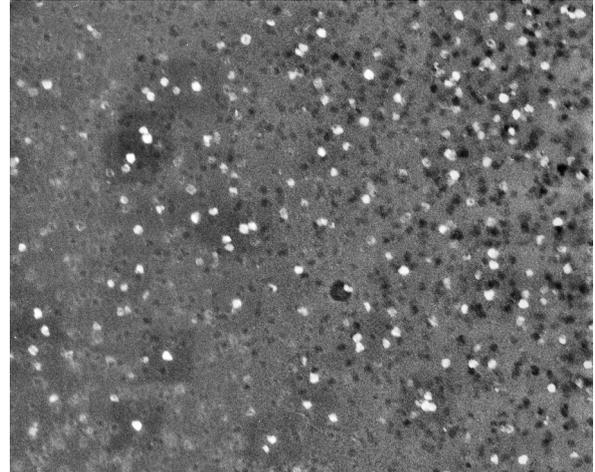
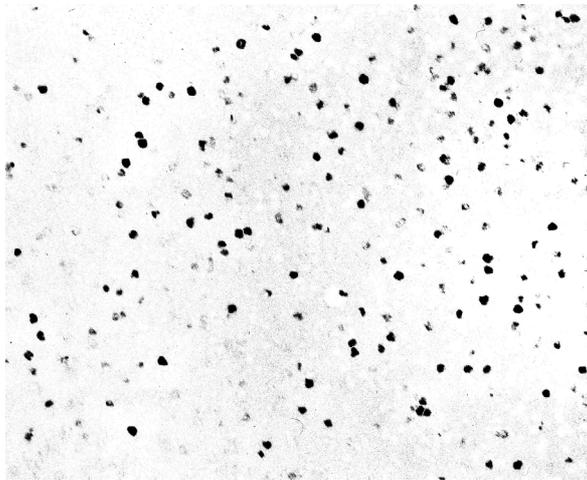
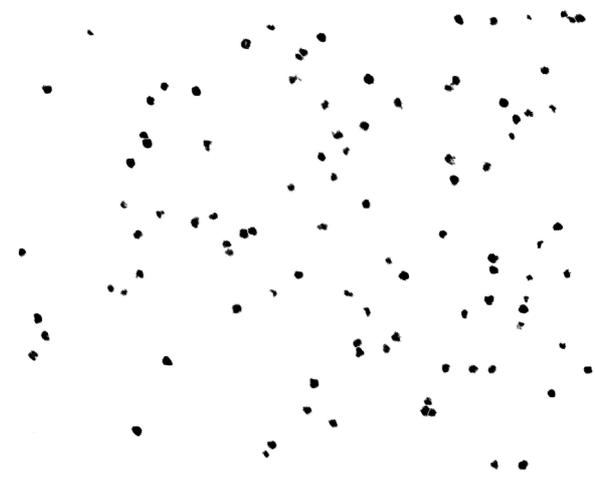


Natürliches Abkühlverhalten des Temperofens.

Bildbearbeitung der TEM-Aufnahmen für die Auswertung durch die Software ImageJ:

Probe B6 nach Temperaturbehandlung bei 600 °C für 20 h

Dunkelfeld-TEM Aufnahmen:

Rohdaten	Hintergrund-Korrektur und Kontrast/Helligkeit
	
Binäres Bild und manuelles Trennen zusammenhängender Kristallite	Manuelle Auswahl zur Partikelanalyse
	

Danksagung

Ich danke Prof. Christian Rüssel für die Möglichkeit zur Promotion am Otto-Schott-Institut und für die Leitung, fruchtbare Diskussion und interessante Themenstellung dieser Arbeit. Ich möchte mich für die gute Zusammenarbeit und für die wertvolle und lehrreiche Zeit bedanken.

Weiterhin danke ich den Partnern innerhalb des Projektes, mit denen ich auf zahlreichen Treffen interessante Diskussionen führen konnte und hilfreiche Unterstützung und Mitarbeit an meinem Thema erhielt: Prof. Thomas Höche und Dr. Somnath Bhattacharyya vom IOM, Leipzig, Prof. Isak Avramov vom IPC, Sofia, Prof. Alica Duran, Dr. Francisco Munoz, Dr. Maria Jesus Pascual und Aracelli de Pablos vom CSIC, Madrid, Prof. Panos Argyrakis von der AUTH, Thessaloniki und Adj. Prof. Ulrich Fotheringham sowie Dr. Peter Blaum von der SCHOTT AG, Mainz.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen am Otto-Schott-Institut für die Unterstützung, die anregenden Diskussionen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Stellvertretend möchte ich meine Laborkollegen Dr. Sandra Gerlach, Marc Dittmer, Roman Wurth, und Kathrin Ritter erwähnen. Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Stellvertretend sind hier Prof. Dörte Stachel, HDoz. Dr. Doris Ehrt, Dr. Günter Völksch, Dr. Matthias Carl, Dr. Matthias Müller, Angelika Hacker, Gabi Möller und Steffi Ebbinghaus zu nennen.

Ich bedanke mich herzlich bei meiner Familie, meinen Eltern und meiner Frau Anja für die Unterstützung, die Ermutigungen und ihr Verständnis.

Diese Arbeit ist Teil des EU-geförderten Projektes INTERCONY und ich danke der EU für die finanzielle Förderung.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre,

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

Christian Bocker

Jena, 18. November 2009

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Bocker
Geburtsdatum: 12.11.1980
Geburtsort: Moskau
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet
Adresse: Löbdergraben 28, 07743 Jena
Telefon: +493641 309038
E-Mail: christian.bocker@uni-jena.de

Schulbildung

1987 - 1991 POS „Arthur Becker“, Rothenstein
1991 - 1999 Staatliches Gymnasium „Leuchtenburg“, Kahla
07/1999 Abschluss mit Abiturnote 1,5

Grundwehrdienst

09/1999 - 06/2000 4./Gebirgstransportbtl. 83, Kümmersbruck

Akademische Bildung

10/2000 - 06/2005 Studiengang Werkstoffwissenschaft/Materialwissenschaft
an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Abschluss als Dipl.-Ing. der Werkstoffwissenschaften mit
Prädikat: „ausgezeichnet“ (1,2)

Seit 07/2005 Promotion am Otto-Schott-Institut für Glaschemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Thema: „Nanokristallisation in Glaskeramiken“
Wissenschaftliche Mitarbeit und zeitweise
stellvertretender Projektmanager im EU-Projekt:
INTERCONY (Interface Controlled Nucleation and
Crystallization for Nanoparticle Synthesis)

10/2007 - 11/2007 Auslandsaufenthalt während des projektbezogenen
Wissenschaftlerausstausches an der Universidade de
Aveiro, Portugal

Praktische Erfahrung

08/2003 - 09/2003 JENOPTIK Automatisierungstechnik GmbH, Forschung
und Entwicklung
08/2004 - 09/2004 SCHOTT Lithotec AG, Produktion und Qualitätssicherung

Sprachkenntnisse

gute Englischkenntnisse, Grundkenntnisse Russisch

Jena, 18. November 2009