

## HVG-Mitteilung Nr. 2094

Optische Emissionsspektroskopie an eisenhaltigen Gläsern  
(HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13653 BR)

A. Baum, M. Müller, C. Rüssel, Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Jena

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 12. Oktober 2005 in Würzburg

### 1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Überlegungen zum Aufbau eines Labormessplatzes zu Erfassung der Emission von Glasschmelzen vorgestellt. Gemäß dem KIRCHHOFF'schen Satz ist das Absorptionsvermögen eines Körpers gleich seinem Emissionsvermögen bei gleicher Temperatur und Wellenlänge. Daher ist es grundsätzlich möglich, aus den gemessenen Emissionsspektren der Glasschmelzen, auf die Quantität der färbenden Ionen ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) zu schließen. Durch die Faltung mit der Intensität des Schwarzen Strahlers ist die Auswertung der Spektren jedoch komplizierter als bei den Absorptionsmessungen.

### 2. Theoretische Betrachtungen

Das Absorptionsvermögen  $\alpha(\lambda, T)$  eines Glases ist gegeben durch:

$$\alpha(\lambda, T) = 1 - \exp[a(\lambda, T) \cdot dx] \quad (1)$$

wobei  $a(\lambda, T)$  der Absorptionskoeffizient und  $T$  die Temperatur des Glases in Kelvin ist.  $\lambda$  ist die jeweilige betrachtete Wellenlänge. Nach der Entwicklung des Exponentialterms ergibt sich:

$$\alpha(\lambda, T) = a(\lambda, T) \cdot dx \quad (2)$$

Hieraus folgt nach dem eingangs bereits erwähnten KIRCHHOFF'schen Satz:

$$\alpha(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) = a(\lambda, T) \cdot dx \quad (3)$$

Das Absorptionsvermögen  $\alpha(\lambda, T)$  eines Körpers ist demnach gleich dem Emissionsvermögen  $\varepsilon(\lambda, T)$  bei gleicher Wellenlänge und Temperatur. Die senkrecht zur Oberfläche austretende Strahlungsintensität  $L$  einer dünnen, semitransparenten Glasschicht mit der Temperatur  $T$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$L = (1-R) a \exp(-ax) dx \cdot L_B \quad (4)$$

Dabei beschreibt  $(1-R)$  die Reflexion an der Glasoberfläche und  $L_B$  die emittierte Strahlungsintensität eines Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur, die durch das PLANCK'sche Gesetz gegeben ist:

$$L_B = \frac{C_1}{\lambda^5} \left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (5)$$

$C_1$  und  $C_2$  sind Konstanten. Durch die entsprechende Integration der Gl. 4 erhält man für eine isotherme Glasschicht der Dicke  $d$ :

$$L = (1-R)L_B [1 - \exp(-ad)] \quad (6)$$

Bei isothermen Glasschmelzen ergibt sich nun jedoch das Problem, dass sich die emittierten Intensitäten der Schmelzen bei großen Schichtdicken  $d$  und/oder großen Absorptionskoeffizienten  $a(\lambda, T)$  der Intensität des Schwarzen Strahlers der betreffenden Temperatur annähern. Die Emission des Tiegels verstärkt diesen Effekt noch, da sich diese in erster Näherung wie ein Schwarzer Strahler der entsprechenden Temperatur verhält. Untersucht man jedoch eine Glasschmelze mit Temperaturgradienten, verändert sich die Situation entscheidend. Zwar ist nun eine Berechnung der emittierten Intensität aus Gl. 4 nicht mehr analytisch möglich, jedoch ist sie numerisch lösbar. Dabei zerlegt man die nicht-isotherme Schmelze in sehr viele, dünne quasi-isotherme Glasschichten. Eine eigens dafür entwickelte Software simuliert die Emissionsintensitäten, so dass die Abhängigkeiten der Emission von der Temperatur, des Temperaturgradienten, der Art sowie der Konzentration der färbenden Ionen untersucht werden können.

### 3. Experimentelles

Das Grundglas hatte die Zusammensetzung  $16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-74\text{SiO}_2$  (mol%) und wurde mit verschiedenen Konzentrationen an Eisenionen dotiert. Die Ausgangsstoffe waren  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

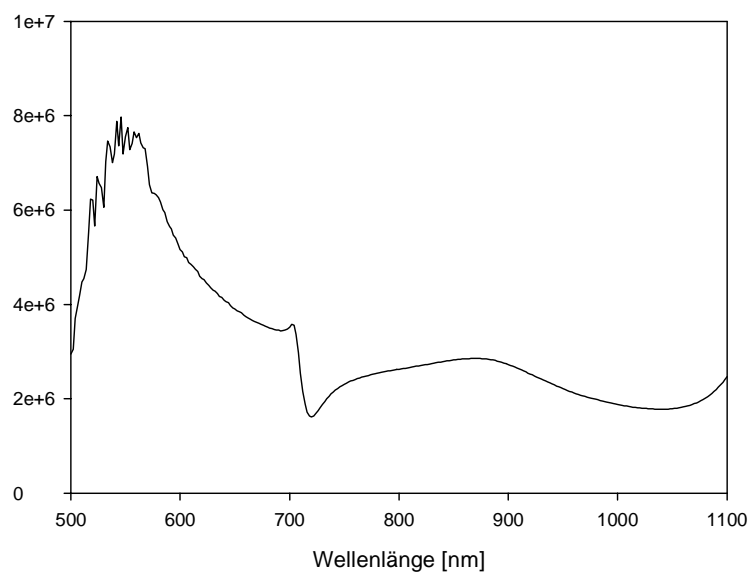
Ein modulares Spektrometer bestehend aus einem LockIn-Verstärker SR830 (STANFORD RESEARCH), einem optischen Chopper sowie einem Gitter-Monochromator TRI-AX320 mit Si- und PbSe-Detektor (JOBIN-YVON) diente zur experimentellen Erfassung der von den Glasschmelzen emittierten Intensitäten. Über einen OffAxis-Parabolspiegel wurde die Strahlung der Glasschmelze um  $90^\circ$  abgelenkt und auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Der mit diesem Aufbau zu erfassende Messbereich liegt zwischen 500 und 5.000 nm. Die Schmelze befand sich in einem Pt-Tiegel, der durch ein induktiv gesteuertes Hochfrequenz-Aggregat erhitzt wurde. Mittels einem  $3,4\mu\text{m}$ -Pyrometer wurde die Temperatur der Glasschmelze geregelt, ein weiteres Pyrometer ( $5,1\mu\text{m}$ ) überprüfte die Oberflächentemperatur.

Zur Ermittlung der Empfindlichkeitskurve des Spektrometers erfolgte die Eichung der Messanordnung mit einem Hohlraumstrahler (Schwarzer Strahler). Durch die Aufnahme der emittierten Intensitäten dieses Hohlraumstrahlers war es später möglich, die Emissionsintensitäten der Glasschmelzen auf die des Schwarzen Strahlers (entspricht 100 %) zu beziehen und umzurechnen. In Abb. 1 sind die Empfindlichkeitskurven des Spektrometers dargestellt.

Voraussetzung für die Simulationsrechnungen waren Kenntnisse über die Temperaturabhängigkeiten der Absorptionskoeffizienten der färbenden Ionen. Die Spektren der Gläser wurden zu diesem Zweck im interessanten Temperaturbereich aufgenommen und in vier Sätze von GAUSS-Banden zerlegt, um eine gute Simulation über den gesamten Temperaturbereich zu gewährleisten. Die Parameter der Banden (Position, Halbwertsbreite, Intensität) fanden als Funktion der Temperatur Eingang in die Simulationsrechnungen.

Eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus ermöglichte das Anblasen der Glasoberfläche und somit eine Erhöhung des Temperaturgradienten in der Schmelze.

## Empfindlichkeitskurve 500-1100nm



## Empfindlichkeitskurve 1000-3000nm

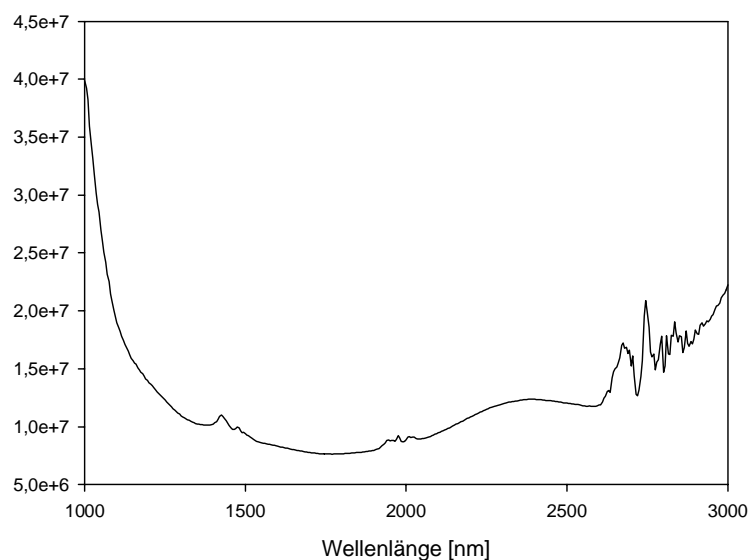


Abb. 1: Empfindlichkeitskurven des Spektrometers für den kürzerwelligen (Si-Detektor, links) und den NIR-Bereich (PbSe-Detektor, rechts). Durch das starke Rauschen unterhalb von 550 nm ist eine Interpretation dieser Messdaten nicht mehr sinnvoll.

#### 4. Resultate

Mittels eines Gebläses wurde die Oberfläche der Schmelze angeblasen. Durch das Nachregeln der Leistung konnte die Oberflächentemperatur im Vergleich zur unangeblasenen Glasschmelze deutlich erhöht werden. Der Temperaturgradient stieg dadurch im Tiegel von ca. 20 K auf ca. 130 K. In Abb. 2 sind die Emissionsspektren der Gläser gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich mit steigendem Temperaturgradienten die Differenzierung der verschiedenen Konzentrationen verbessert.

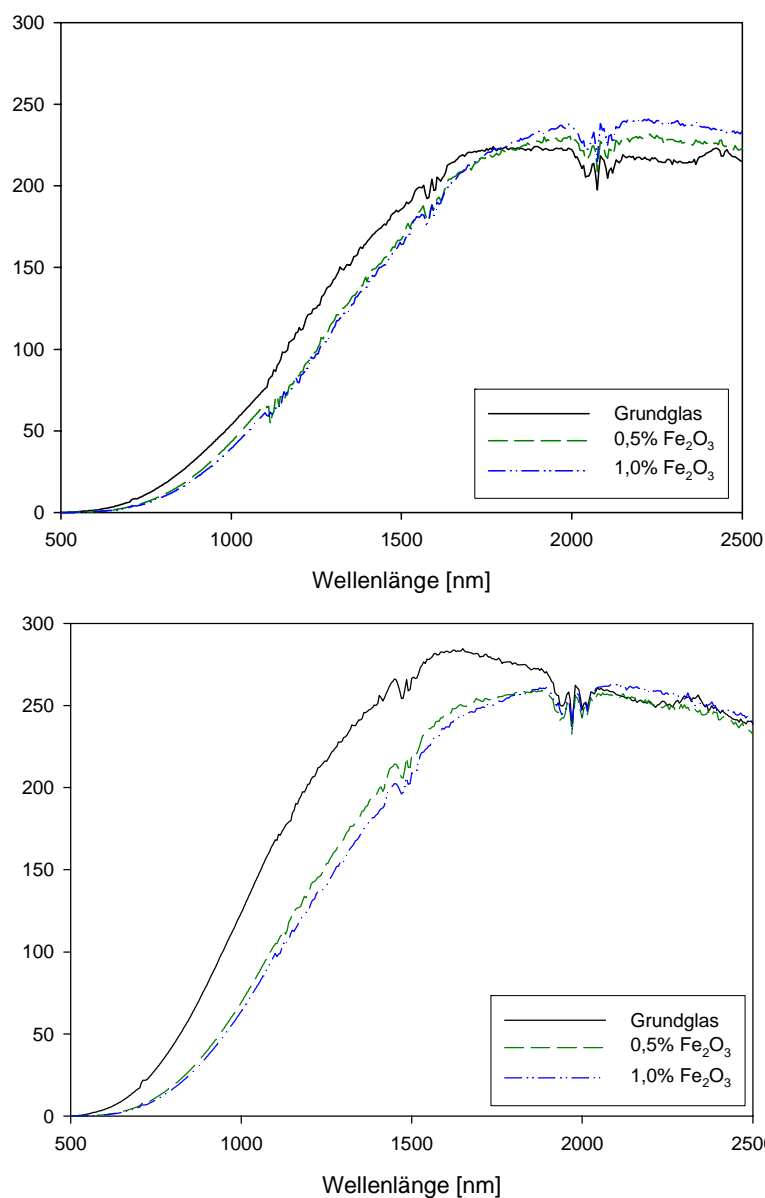


Abb. 2: Emissionsspektren ohne (obere Abb.) und mit (untere Abb.) Anblasen der Oberfläche. Durch Erhöhung des Temperaturgradienten in der Schmelze verbessert sich Differenzierung der Spektren.

Auch in der Simulation zeigt sich der Unterschied zwischen einem kleinen und einem großen Temperaturgradienten (Abb. 3). Bei gleicher Konzentration der Ionen zeigt das Glas mit dem höheren Temperaturgradienten einen deutlich größeren Unterschied zum Schwarzen Strahler als das Glas mit geringeren Gradienten.

In Abb. 4 sind die simulierten und gemessenen Spektren im Vergleich dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich der Verlauf der gemessenen und emittierten Spektren sehr ähnlich verhalten. Der Unterschied der verschiedenen Konzentrationen zum Grundglas ist deutlich zu erkennen.

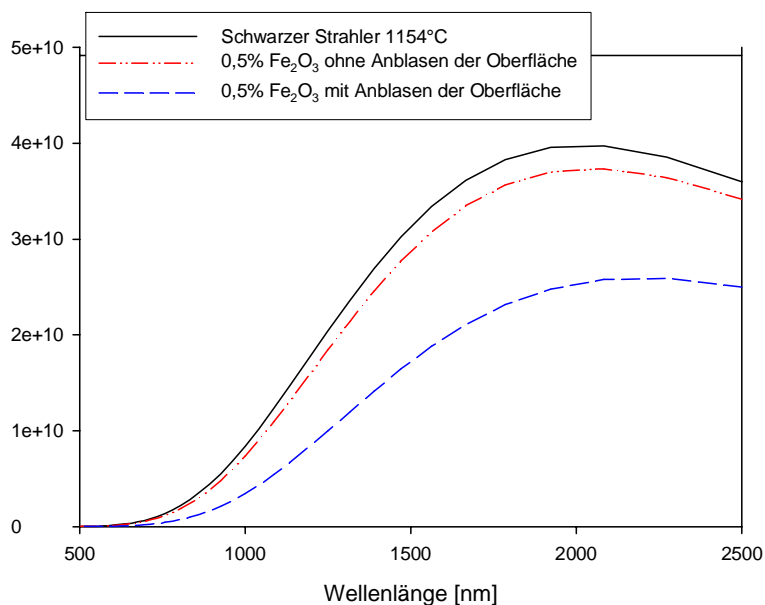


Abb. 3: Simulierte Spektren: Schwarzer Strahler, Glas mit 1,0 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit und ohne Anblasen der Oberfläche.

## 5. Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, verschiedene Konzentrationen der Ionen im Grundglas zu unterscheiden. Die Interpretation und Auswertung der Emissionsspektren ist auf Grund von Simulationsrechnungen möglich, die Parameter wie Schichtdicke, Temperaturverlauf, Art und Konzentration der färbenden Ionen sowie deren temperaturabhängiges Absorptionsverhalten, welches experimentell ermittelt wurde, berücksichtigen. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen zeigt sich deutlich, dass ein erhöhter Temperaturgradient in der Schmelze eine größere Differenzierung der Emissionsspektren und damit eine deutlich verbesserte Auswertung zur Folge hat. Mit den Simulationsrechnungen konnte zudem gezeigt werden, dass es möglich ist, die gemessenen Spektren mit geeigneten Parametern, welche auch sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen, zu simulieren.

## 6. Danksagung

Die Autoren danken der AiF „Otto von Guericke“ für die Möglichkeit, diese Arbeiten im Rahmen der AiF-FV-Nr. 13653 BR (Emissionsspektroskopie) durchführen zu können. Den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses gilt unser Dank für die kritischen und hilfreichen Diskussionen.

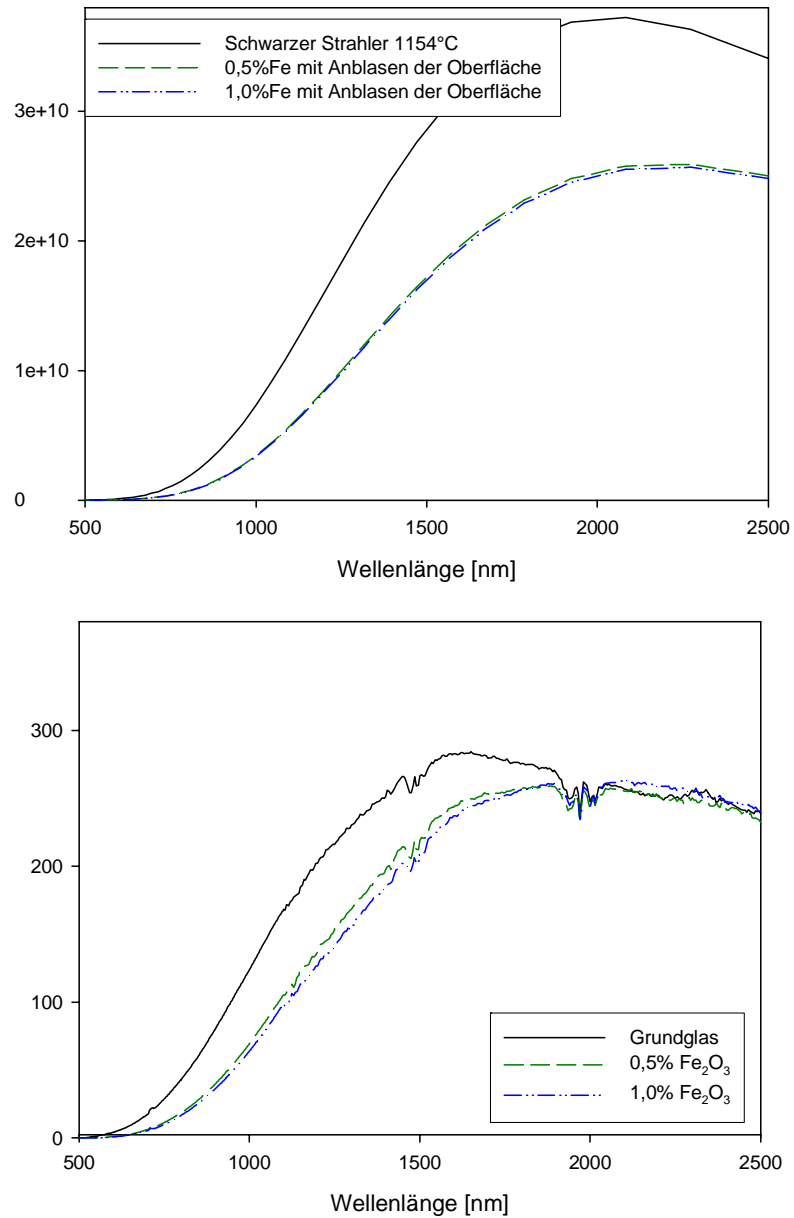


Abb. 4: Oben sind die Simulationen des Schwarzen Strahlers und das Glases mit 0,5 bzw. 1,0 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zum Vergleich sind unten die gemessenen Spektren dargestellt jedoch nicht im Vergleich zum Schwarzen Strahler sondern zum Grundglas.