

Strukturuntersuchungen zum Einbau von Fremdionen und nanoskaligen Silberteilchen in Silikatgläser mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Dissertation



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

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Fachbereich Physik)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Sven Brunsch

geb. am: 06.11.1969 in: Schkeuditz

Gutachter:

1. Prof. G. Dräger : Martin-Luther-Universität Halle
2. Doz. Dr. Dubiel : Martin-Luther-Universität Halle
3. Prof. H. Bertagnolli: Universität Stuttgart

Tag der Verteidigung: 18.07.2000

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	4
2. Experimentelle Methoden	7
2.1. Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	7
2.2. Elektronenmikroskopie.....	10
3. Probenpräparation	11
3.1. Ionenaustausch.....	11
3.2. H ₂ -Temperung.....	13
3.3. Sol-Gel-Methode.....	14
3.4. Präparation für die XAS- und HREM-Messungen.....	14
4. Grundlagen und Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren	16
4.1. XANES.....	16
4.2. EXAFS.....	17
4.3. Analyse der Absorptionsspektren.....	18
4.4. Ratio-Methode.....	23
4.5. Thermischer Ausdehnungskoeffizient.....	24
5. Struktur ionenausgetauschter Gläser	26
5.1. Silberionenaustausch.....	26
5.2. Kaliumionenaustausch.....	30
5.3. Rubidiumionenaustausch.....	32
6. Temperaturbehandlung Ag/Na-ionenausgetauschter Gläser	35
6.1. Natriumsilikatglas.....	35
6.2. Grünlas.....	38

7. Silberteilchen in der Glasmatrix	41
7.1. Silber als kristalline Referenz.....	41
7.2. Ionenausgetauschte Grüngläser nach einmaliger Temperaturbehandlung.....	47
7.3. Ionenausgetauschte Grüngläser nach zweimaliger Temperaturbehandlung.....	56
7.4. Ionenausgetauschte Grüngläser nach verlängerten Austausch- und Temperzeiten.....	62
7.5. Grünglas mit permanenten Wärmespannungen.....	67
7.6. Ionenausgetauschtes Natriumsilikatglas nach der Temperaturbehandlung in einer H ₂ -Atmosphäre.....	70
7.7. Silberhaltige Sol-Gel-Schicht auf Silikatsubstrat.....	74
7.8. Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Silberteilchen.....	76
8. Interpretation der EXAFS-Experimente an Silberteilchen in einer Glasmatrix	78
8.1. Silber-Silber-Abstände.....	78
8.2. Debye-Waller-Faktor.....	80
8.3. Thermischer Ausdehnungskoeffizient.....	81
8.4. Modell zur Beschreibung des Einflusses der Glasmatrix auf die Ag-Ag-Abstände der Silberteilchen.....	82
9. Zusammenfassung	86
10. Literaturverzeichnis	89

1. Einleitung

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe spielen Gläser, deren physikalische Eigenschaften durch den Einbau von Metallionen bzw. kleinen Metallteilchen gezielt beeinflusst werden können, zunehmend eine wichtige Rolle. So lassen sich Parameter wie Färbung, Brechzahl, elektrische Leitfähigkeit oder Festigkeit solcher Gläser variieren. Neben der Ionenimplantation und dem Sol-Gel-Verfahren stellt der Ionenaustausch eine geeignete Methode dar, um solche oberflächenmodifizierte Gläser oder Kompositsysteme herzustellen. Eine besondere Position unter diesen Kompositsystemen nehmen Gläser ein, die Silber in ionischer bzw. atomarer Form enthalten. Das liegt an dem breiten Spektrum an Eigenschaften, das sich durch den Einbau von Silber erzielen läßt. So ist es zum Beispiel möglich, durch einen Silberionenaustausch Gläser zu erzeugen, die ein bestimmtes Profil des Brechungsindex besitzen und so von großem Interesse für die Herstellung von passiven Bauelementen im Bereich der integrierten Optik [1-4] sind. Kleine Silberpartikel können in Gläsern eine breite Variation der Absorptionsspektren oder der nichtlinearen optischen Eigenschaften [5,6] wie z.B. eine Erhöhung der Suszeptibilität dritter Ordnung hervorrufen. Sie eignen sich deshalb besonders für die Entwicklung optischer Bauelemente, wie beispielsweise optische Schalter, die den nichtlinearen Brechungsindex nutzen. Gegenüber den elektronischen Bauelementen haben sie den Vorteil, Signale wesentlich schneller zu verarbeiten und eine elektronische Umwandlung von Lichtsignalen aus Glasfasernetzen zu vermeiden [7]. Die Interpretation dieser Eigenschaften erfolgte zunächst auf der Basis sich verändernder Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Größe und Form der Metallteilchen sowie deren Konzentration und Anordnung zueinander in der umgebenden Matrix. So wurden beispielsweise im Vergleich zum kompakten Material an nanoskaligen Metallteilchen neben Schmelzpunktniedrigungen auch verkürzte interatomare Abstände beobachtet [8,9]. Diese Effekte können mit der erhöhten Anzahl von Oberflächenatomen bei kleinen Metallteilchen erklärt werden. Für eingebettete Silberpartikel hat sich jedoch gezeigt, daß die Ausbildung der Grenzfläche, d.h. des Übergangsbereiches von der in der Regel kristallinen fcc-Struktur der Ag-Teilchen zur ungeordneten Struktur eines Glasnetzwerkes, einen wesentlichen Einfluß auf die makroskopischen Parameter des Gesamtsystems hat.

Der Wechselwirkungsprozeß der Glasmatrix mit der Gitterstruktur der Teilchen und der damit verbundene Einfluß auf deren physikalischen Eigenschaften soll ein Schwerpunkt

dieser Arbeit sein. Da die Teilchenherstellung zu einem großen Teil bei hohen Temperaturen (400-600°C) erfolgt, ist der thermische Ausdehnungskoeffizient dieser Teilchen von besonderem Interesse zur Aufklärung der Struktureffekte in Ag-Glassystemen, wofür bis jetzt keine Ergebnisse vorliegen. Für isolierte kleine Teilchen im Nanometerbereich ist bekannt, daß die Oberflächenspannung mit abnehmender Teilchengröße eine zunehmende Gitterkontraktion zur Folge hat. Es ist zu erwarten, daß sich auch für eingebettete Teilchen die Grenzflächeneffekte in einer veränderten Gitterstruktur widerspiegeln. Für das System Ag-Teilchen/Silikatglasmatrix gibt es bisher wenige Ergebnisse hinsichtlich der Struktur, die zudem noch unterschiedliche Ergebnisse für verschiedene Herstellungsverfahren aufweisen. Gläser, die nach einem Ag/Na-Ionenaustausch zur Erzeugung der Metallteilchen mit leichten Ionen bestrahlt wurden, weisen eine Erhöhung der Ag-Ag-Abstände gegenüber dem kompakten Material auf [10]. Für Ag-Teilchen, die mit einer SiO₂-Schicht bedeckt worden sind, wird der Wert des fcc-Gitters nachgewiesen [11], währenddessen Experimente an Silberpartikeln in porösen Silikaten eine Dilatation der Gitterkonstanten zeigen [12]. Eine systematische Untersuchung und Erklärung dieser Effekte fehlt jedoch noch.

Um den Einfluß der Teilchengröße sowie der Herstellungsmethode auf die beobachteten Effekte zu untersuchen, ist es notwendig, die atomare Struktur der kleinen Teilchen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Es existieren eine Reihe von Möglichkeiten, um die Struktur von nanoskaligen Teilchen zu charakterisieren. Neben Streuexperimenten mit Elektronen, Neutronen oder Röntgenstrahlen (XRD) erlauben besonders die hochauflösende Elektronenmikroskopie (HREM) und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS bzw. XANES) eine struktursensitive Untersuchung dieser Teilchen. Für die Röntgenstreuung müssen kristalline Teilchen mit einer Größe von mehreren Nanometern vorhanden sein, da sonst die Verbreiterung der Streupeaks eine genaue Analyse unmöglich macht. Die Elektronenmikroskopie, die in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt wird, erlaubt die Abbildung der Netzebenen von einzelnen Teilchen bis zu einem Durchmesser von etwa 1 nm.

Verglichen mit XRD und HREM erlaubt EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) die Bestimmung von interatomaren Abständen ohne Limitierung durch die Teilchengröße mit hoher Genauigkeit ($\Delta R \leq 0,005 \text{ \AA}$). Zusätzlich können die XAS-Experimente (X-Ray Absorption Spectroscopy) bei beliebigen Temperaturen durchgeführt werden und mit der XANES-Analyse (X-Ray Absorption Near Edge Structure) sind auch Valenzzustände (Oxidationsstufen) zugänglich. Allerdings wird mit dieser Methode die Nahordnung von Silber oder anderen Elementen gleichzeitig in jeglicher Erscheinungsform in

dem detektierten Volumen erfaßt. Das erfaßte Silber kann somit atomar in den Teilchen oder in ionischer Form in der Glasmatrix vorliegen. Diese Tatsache ist besonders bei der Probenherstellung und der Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen. Um die Größenverteilung der Silberteilchen in den Proben zu erfassen, war die Elektronenmikroskopie eine notwendige Ergänzung zu den EXAFS-Untersuchungen.

In den letzten Jahren beschäftigten sich eine Reihe von Untersuchungen mit der Strukturanalyse nanoskaliger Teilchen mittels EXAFS. Dabei führten besonders temperaturabhängige Experimente, sowohl an kleinen Teilchen als auch an kompakten Material, unter Berücksichtigung von anharmonischen Wechselwirkungspotentialen zu neuen Ergebnissen für Bindungslängen, Koordinationszahlen, Einsteintemperatur und thermische Ausdehnungskoeffizienten [13-19].

Die in dieser Arbeit untersuchten Silberteilchen wurden in Natriumsilikatglas bzw. in sogenanntem Grünglas, welches einen höheren Anteil an Eisenoxid besitzt, erzeugt. Obwohl die Silberteilchen in den Natriumsilikatglasproben mit optischer Spektroskopie und Elektronenmikroskopie [20] nachgewiesen werden konnten, überwog der Anteil an ionischem Silber in diesen Gläsern. Damit war eine detaillierte Untersuchung der Struktur dieser Teilchen mit Hilfe der EXAFS-Analyse nicht möglich [21,22]. Dennoch konnte an den Natriumsilikatgläsern der Einbau von Fremdionen mittels Ionenaustausch als weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit untersucht werden. Dabei waren die grundlegenden Prozesse des Ionenaustausches einschließlich der Relaxation des Glasnetzwerkes von Interesse. Weiterhin galt es, die Reduktion der Ionen als Vorstufe für die Bildung von nanoskaligen Ausscheidungen zu analysieren. Neben Silberionen wurden für die Untersuchungen des Ionenaustausches Kalium- und Rubidiumionen verwendet, da sich diese hinsichtlich ihrer Eigenschaften (z.B. Ionenradius) besonders stark im Vergleich zu Natrium und Silber unterscheiden.

Um den Anteil an atomaren Silber in den Gläsern zu erhöhen, wurde Grünglas neben dem bisher verwendeten Natriumsilikatglas als Ausgangsmaterial genutzt. Zur Beschreibung der mit der EXAFS-Analyse ermittelten Temperaturabhängigkeit der Ag-Ag-Korrelationen in den Silberteilchen, mußte ein geeignetes Modell gefunden werden. Mit einer theoretische Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Silberteilchen und der Glasmatrix auf Grundlage unterschiedlicher Materialparameter und variiertes Herstellungsbedingungen sollten die Ergebnisse abschließend interpretiert werden.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie handelt es sich um eine Methode, mit der es möglich ist, die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch zu untersuchen. Dabei kann man zum Beispiel interatomare Abstände, Art und Anzahl der Nachbaratome bestimmen, sowie Aussagen zur statischen und thermischen Unordnung machen. Weiterhin lassen sich Informationen über die elektronischen Zustände gewinnen. Hier spielen vor allem die Oxidationsstufe, die Art der Bindung und die Besetzung von Energiezuständen eine wesentliche Rolle. Die gemessene Röntgenabsorption lässt sich darstellen, als

$$\mu(E)d = \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) \quad (1)$$

wobei μ den energieabhängigen Absorptionskoeffizienten, d die Probendicke, I_1 die Intensität vor und I_2 die Intensität nach der Probe beschreiben.

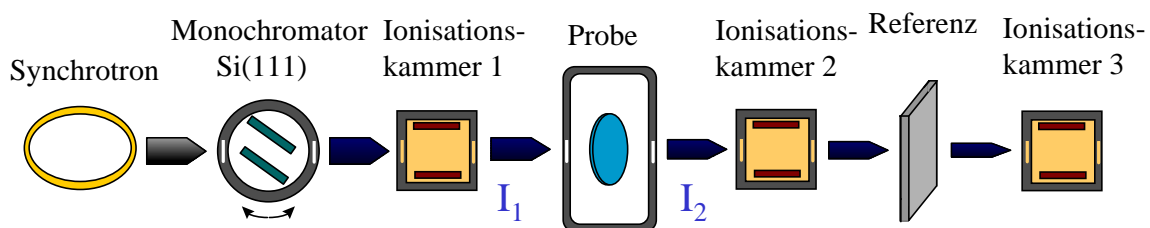


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung in Transmission

Die Abbildung 1 zeigt den Versuchsaufbau zur Untersuchung von Proben mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie in Transmission. Aus der von einem Synchrotron-speicherring erzeugten Röntgenstrahlung wird mit Hilfe eines geeigneten Doppelkristall-monochromators die gewünschte Wellenlänge eingestellt und die Intensität vor und hinter der Probe von Ionisationskammern gemessen. Zusätzlich kann man mit einer dritten Ionisationskammer eine Referenzprobe vermessen, um so die Energiekalibrierung zu

verbessern. Eine weitere Option besteht darin, die zweite Ionisationskammer durch einen Fluoreszenzdetektor auszutauschen und statt einer Transmissions- eine Fluoreszenzmessung durchzuführen. Diese Methode bietet sich immer dann an, wenn bei einer Probe besonders die oberflächennahen Bereiche von Interesse sind bzw. geringe Konzentrationen untersucht werden sollen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenabsorptionsmessungen an der Ag K-Kante (25,514 keV), der Fe K-Kante (7,112 keV), der Rb K-Kante (15,200 keV) und der K K-Kante (3,608 keV) wurden am HASYLAB in Hamburg durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Transmission bei Raumtemperatur bzw. mit einem Stickstoff-Kryostat bei 77 K. Für systematische Tieftemperaturexperimente an den Proben, die Silberteilchen enthielten, stand ein Helium-Durchfluß-Kryostat zur Verfügung, der Messungen im Temperaturbereich von 4 bis 300 K bei homogener Probenkühlung im Gasstrom erlaubte. Ergänzende Fluoreszenzmessungen an der Ag K-Kante fanden an der ESRF in Grenoble statt. Zusätzlich wurde die Na K-Kante (1,072 keV) mit der TEY- (total electron yield) Methode in Daresbury untersucht. Dabei wurde ein Be (1010)-Monochromator benutzt und die Elektronenausbeute über einen isolierten Probenhalter gemessen.

In der Abbildung 2 ist ein typisches Absorptionsspektrum dargestellt. Mit zunehmender Energie verringert sich die Absorption. Erst wenn die Energie eines Photons ausreicht, um ein Elektron des absorbierenden Atoms anzuregen, steigt die Absorption sprunghaft an. Die Position dieser Absorptionskante ist vom Energieniveau, aus dem das Photoelektron angeregt wurde, und dem Endzustand abhängig. Darin spiegelt sich auch das elementspezifische Verhalten dieser Methode wider. Ein solches Spektrum besteht aus zwei wesentlichen Bereichen, einmal dem kantennahen XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure), der sich bis etwa 50 eV oberhalb der Kante erstreckt, und die darauffolgende EXAFS-Region (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Im XANES-Bereich werden Photoelektronen in energetisch höhere, gebundene Zustände und in das Kontinuum angeregt. Es können im Nahkantenbereich scharfe Maxima und Vorpeaks vorhanden sein, welche von Mehrfachstreuprozessen bzw. Übergängen in verbotene Zustände hervorgerufen werden. Dabei besitzt das Photoelektron nur eine geringe kinetische Energie und wird an den Nachbaratomen mehrfach gestreut, bevor es am Absorberatom mit der ausgehenden Photoelektronenwelle interferiert.

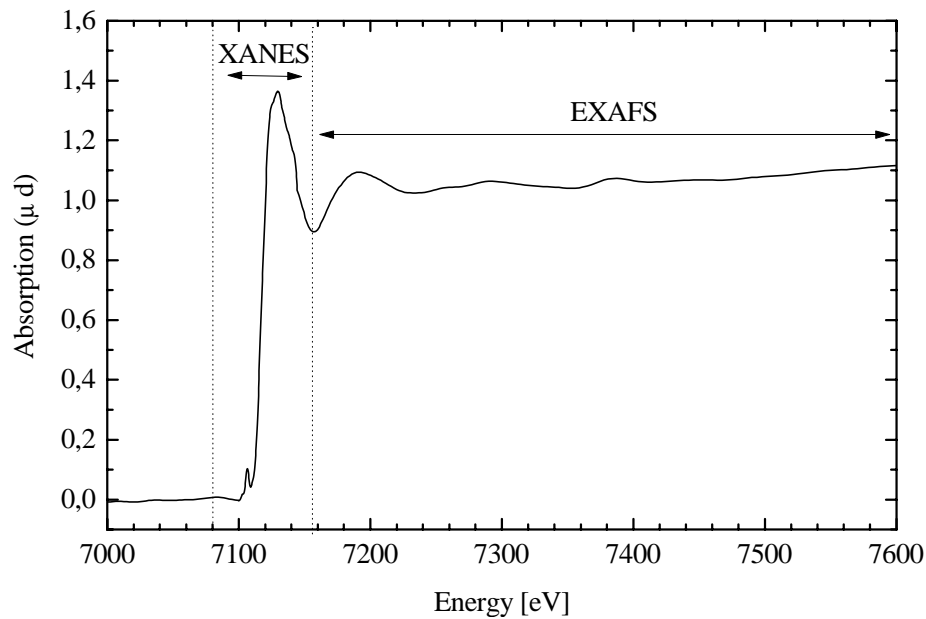


Abb. 2: Absorptionsspektrum an der Eisen K-Kante mit der Unterteilung in XANES- bzw. EXAFS-Bereiche

Im Gegensatz zu diesen intensiven Peaks sind die Oszillationen im EXAFS-Bereich deutlich schwächer und langwelliger. Sie erstrecken sich bis zu 1000 eV oberhalb der Kante und werden vorwiegend durch Einfachstreuungsprozesse hervorgerufen. Die kinetische Energie der angeregten Elektronen ist hier so hoch, daß die Rückstreuung am Nachbaratom hauptsächlich in Vor- oder Rückwärtsrichtung stattfindet. Die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der ausgehenden mit der rückgestreuten Photoelektronenwelle ist die Ursache für die Maxima bzw. Minima im Absorptionsspektrum. Die Frequenz dieser EXAFS-Schwingungen ist dabei dem Abstand zum Rückstreuatom und die Amplitude der Anzahl der Rückstreuer proportional. In einzelnen Fällen können zusätzliche Peaks im EXAFS-Bereich der Absorptionsspektren auftreten, die von Mehrfachanregungen hervorgerufen werden. Dabei kommt es zur gleichzeitigen Anregung mehrerer Elektronen bei einer bestimmten Energie. Bei der Analyse der Gläser, die Rubidiumionen enthielten (siehe Kap. 5.3.), wurden solche Effekte beobachtet.

2.2. Elektronenmikroskopie

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die beiden Transmissions-elektronenmikroskope JEM 100 C und JEM 4000 EX am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle benutzt. Mit dem JEM 100 C (100 kV) konnte die Größe und die Verteilung der Teilchen im Glas bestimmt werden (siehe Abb. 3). Diese Angaben waren notwendig zur Bestimmung eines mittleren Durchmessers für die Silberteilchen der jeweilige Probe.

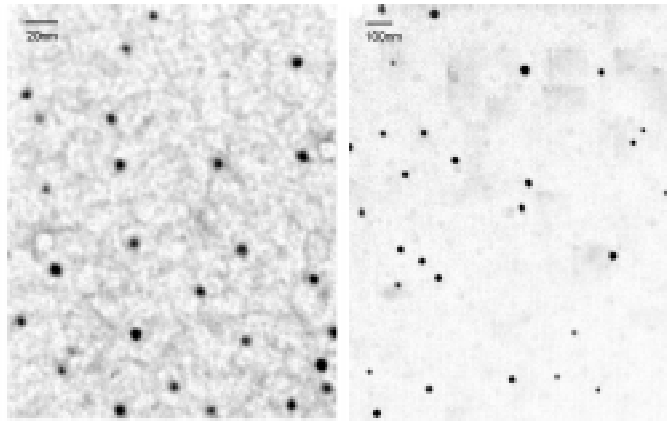


Abb. 3: TEM-Abbildungen von Ag-Teilchen im Glas bei Eindringtiefen von $3\mu\text{m}$ (links) und $75\mu\text{m}$ (rechts).

Das JEM 4000 EX (400 kV), mit einem Auflösungsvermögen von ca. 0,18 nm, ermöglichte zusätzlich noch die Abbildung von Netzebenen einzelner, geeignet orientierter Silberteilchen und damit den Nachweis kristalliner Silberausscheidungen.

3. Probenpräparation

3.1. Ionenaustausch

Als Basisgläser für den Silbereinbau wurden kommerzielle Natriumsilikatgläser (Flachglaswerk Torgau und Flachglas AG, Werk Weiherammer) verwendet. Die Bestandteile dieser Gläser sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Untersuchungen wurde zuerst nur Glas I benutzt. Die entsprechenden Ergebnisse werden im Kapitel 5 diskutiert. Als bedeutend effektiver für die Reduktion des ionischen Silbers erwies sich jedoch Glas II (Floatglas) mit dem erhöhten Eisenoxidgehalt, ein sogenanntes Grünglas. Obwohl es sich dabei ebenfalls um ein Natriumsilikatglas handelt, wird es im weiteren Verlauf zur Unterscheidung nur als Grünglas bezeichnet. Insbesondere für die Charakterisierung der Ag-Teilchen mittels EXAFS konnten nur die Grüngläser verwendet werden, da nur in den Meßspektren dieser Proben das Signal der Ag-Ag-Korrelationen eine detaillierte Auswertung erlaubte.

Bestandteile	Glas I [%]	Glas II [%]
SiO ₂	72,60	71.87
Na ₂ O	14,37	13.30
CaO	6,18	8.69
MgO	4,06	4.15
Al ₂ O ₃	1,54	0.59
K ₂ O	0,64	0.31
BaO	-	0.01
TiO ₂	-	0.079
SO ₃	0,40	0.148
Fe ₂ O ₃	0,13	0.865

Tab. 1: Zusammensetzung des Natriumsilikatglases (Glas I) und des Grünglases (Glas II) in Masse-%

Probe	Austausch	Temperaturbehandlung	Dicke	Bezeichnung
Glas I	0,05 % AgNO ₃ 330°C 310 h	-	0,15 mm	GI005
	0,2 % AgNO ₃ 330°C 310 h	-		GI02
	0,5 % AgNO ₃ 330°C 310 h	-		GI05
	2,0 % AgNO ₃ 330°C 310 h	-		GI2
	5,0 % AgNO ₃ 330°C 310 h	-		GI5
	100% KNO ₃ 400°C 44 h	-	0,15 mm	GIK4
	100% KNO ₃ 500°C 24 h	-		GIK5
	100% KNO ₃ 580°C 24h	-		GIK6
	100% RbNO ₃ 430°C	-		GIR4
	100% RbNO ₃ 600°C	-		GIR6
0,05 % AgNO ₃ 330°C 310 h	480°C 168 h		0,15 mm	GI0054
0,05 % AgNO ₃ 330°C 310 h	600°C 22 h			GI0056
0,2 % AgNO ₃ 330°C 310 h	600°C 22 h			GI026
5,0 % AgNO ₃ 330°C 310 h	500°C 5 h H ₂ -Temperung		0,15 mm	GIH25
Sol-Gel 200°C 3-fach				SGdo2
Glas II	0,05 % AgNO ₃ 330°C 291 h	600°C 22 h	0,3 mm	GII961
	0,05 % AgNO ₃ 330°C 291 h	600°C 22 h + 580°C 96 h		GII962
	0,05 % AgNO ₃ 330°C 291 h	480°C 168 h		GII941
	0,05 % AgNO ₃ 330°C 310 h	410°C 95 h + 480°C 186 h		GII942
	0,05 % AgNO ₃ 330°C 407 h	410°C 162 h + 480°C 280 h	0,12 mm	GII943
	0,05 % AgNO ₃ 330°C 331 h	410°C 73 h + 480°C 187 h		GII944
	2,0 % AgNO ₃ 400°C 2 h	635°C 50 min langsam abgek.	4,0 mm	GII54l
	2,0 % AgNO ₃ 400°C 2 h	635°C 50 min abgeschreckt		GII54k

Tab. 2: Herstellungsbedingungen für alle untersuchten Proben

Der Einbau der Silberionen in die Gläser erfolgte mit Hilfe eines Ionenaustausches in AgNO₃/NaNO₃-Mischschmelzen bei einer Temperatur von 330 bzw. 400°C, d.h. weit unterhalb der Glastransformationstemperatur ($T_G=535^\circ\text{C}$), in Zeiträumen von bis zu 407 h. Weiterhin wurden die Zusammensetzungen der Schmelzen variiert (siehe Tab.2) und so Ag/Na-Austauschgrade, d.h. Ag/(Ag+Na)-Verhältnisse im Glas, zwischen 5 und 80% erreicht.

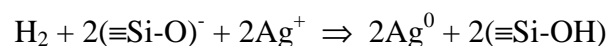
Anschließend wurden Temperaturbehandlungen zwischen 480 und 635°C durchgeführt, um eine strukturelle Relaxation zu bewirken und Silberteilchen zu bilden. Es ist zu berücksichtigen, daß während des Ionenaustausches bei 330°C Silber im wesentlichen in ionischer Form im Glas auftritt [23], bei höheren Temperaturen zunächst eine Reduktion zu neutralem Silber und anschließend die Bildung von kristallinen Ausscheidungen stattfindet. Als Reduktionsmittel dienen zweiwertige Eisenionen, was in Kapitel 6 noch nachgewiesen wird.

Es wurden hauptsächlich Proben mit einer geringen Dicke verwendet, um in den entsprechenden Austauschzeiten eine möglichst homogene Verteilung der Ionen über den Probenquerschnitt zu erzielen. Beim Abdünnen der Proben wurde darauf geachtet, daß die zinnhaltige Schicht der Floatgläser entfernt wird, um eine Reduktion der Silberionen durch die Zinnionen zu vermeiden.

Um die Veränderungen in der Glasstruktur während eines solchen Ionenaustausches noch komplexer zu analysieren, wurde auch Kalium bzw. Rubidium mittels Ionenaustausch in das Glasnetzwerk eingebaut.

3.2. H₂-Temperung

Bei der H₂-Temperung wird im Gegensatz zur Temperaturbehandlung an Luft ein zusätzliches Reduktionsmittel zur Verfügung gestellt [24], so daß sich nahezu beliebig hohe Silberteilchenkonzentrationen erzeugen lassen. Der eindiffundierte Wasserstoff reduziert die nach dem Ionenaustausch im Glas vorhandenen Ag⁺-Ionen [25]. Diese Silberreduktion kann vereinfacht durch folgende Reaktion beschrieben werden:

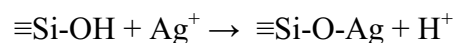


Bei den hier vorliegenden hohen Wasserstoffkonzentrationen kann man davon ausgehen, daß alle Silberionen, die innerhalb der wasserstoffreichen Schicht liegen, reduziert werden. Zusätzlich zu dieser Reduktion durch den Wasserstoff kommt es jedoch durch das Vorhandensein von Eisenoxid als Bestandteil des Ausgangsglases zur herkömmlichen

Reduktion, wie sie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Die Überlagerung dieser beiden Effekte erschwert die Interpretation der Meßergebnisse.

3.3. Sol-Gel-Methode

Die Sol-Gel-Methode ist eine weitere Möglichkeit, Silberteilchen in einer Glasmatrix (Sol-Gel-Schicht) zu erzeugen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Probe SGdo2 wurde am INM der Universität Saarbrücken hergestellt. Ausgangspunkt ist eine Lösung, die aus Tetraethoxysilan (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), Silbernitrat, Wasser, Salpetersäure, n-Propanol ($\text{C}_3^{\text{n}}\text{H}_7\text{OH}$) und i-Butanol ($\text{C}_4^{\text{i}}\text{H}_9\text{OH}$) besteht. Dabei werden 75% des Wassers für Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen benötigt. Der Rest dient zur Auflösung des AgNO_3 . Gelangen Ag^+ -Ionen in diese Lösung, kommt es zu folgender Reaktion:



Das zu beschichtende Glas wird dann in die Lösung eingetaucht und mit einer bestimmten konstanten Geschwindigkeit (einige cm/s) herausgezogen. Die Höhe dieser Geschwindigkeit beeinflusst die Dicke der auf dem Trägerglas zurückbleibenden Sol-Gel-Schicht wesentlich. Je größer sie ist, desto dicker ist im allgemeinen die Schicht [26]. Dann werden die Proben 30 min bei ca. 60°C getrocknet und anschließend einer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen ($200\text{-}600^\circ\text{C}$) unterzogen, wobei es zur Bildung von Silberteilchen kommt.

3.4. Präparation für die XAS- und HREM-Messungen

Neben der eigentlichen Probenherstellung erforderten die einzelnen Meßmethoden eine spezifische Präparation. Das gilt insbesondere für die Elektronenmikroskopie. Für die Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie müssen durchstrahlbare Glasbereiche mit möglichst unveränderter Zusammensetzung und Struktur gegenüber dem Ausgangszustand hergestellt werden, deren Dicke kleiner als 50 nm ist. Dafür ist eine aufwendige mechanische Präparation notwendig. Es wurden auf Grund der

Verschiedenartigkeit der vorliegenden Proben zwei unterschiedliche Methoden, die Querschnittspräparation und die planare Präparation, angewendet. Dabei können durchstrahlbare Bereiche durch Sägen, Schleifen, mit Hilfe eines Dimple-Grinders und schließlich Ionenstrahlätzen (Argon-Stahl der Energie von 4 keV) erstellt werden. Für die Querschnittspräparation werden Schnitte senkrecht zur Probenoberfläche erzeugt und in Messingringe eingebettet, um Konzentrations- und Größenveränderungen der Metallteilchen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in das Glas zu registrieren.

Der Aufwand zur Herstellung geeigneter Proben für die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist im Vergleich zur Elektronenmikroskopie wesentlich geringer. Da für den Ionenaustausch möglichst dünne Proben verwendet wurden, ist es für eine optimale Absorption lediglich notwendig, mehrere Glasplättchen einer Probe übereinander zu legen und anschließend zu messen.

4. Grundlagen und Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren

4.1. XANES

Die XANES-Struktur wird im wesentlichen durch zwei Vorgänge bestimmt. Das ist zum einen die Anregung des Photoelektrons in gebundene elektronische Zustände ($\Delta l=1$) und zum anderen die Mehrfachstreuung des ins Kontinuum angehobenen Elektrons an den nächsten Nachbaratomen. Aus der Struktur des XANES-Bereichs und dem Vergleich mit Referenzsubstanzen können Informationen über die Valenz und die lokale Koordinationsgeometrie gewonnen werden.

Aus der Lage der Absorptionskante läßt sich die Oxidationsstufe des Absorberatoms bestimmen. Nimmt die Anzahl der Valenzelektronen ab, so verringert sich auch die Abschirmung der kernnahen Elektronen, die effektive Kernladung erhöht sich und damit auch die Bindungsenergie des anzuregenden Elektrons. Damit verschiebt sich die Absorptionskante zu einer höheren Energie („valence shift“). Unterschiedliche Bindungslängen zwischen Absorber- und Rückstreuatom führen ebenfalls zu veränderten Positionen der Absorptionskante. Zusätzlich kann es bei Ligandenwechsel am Absorberatom zu einem „chemical shift“ kommen. Damit ist die Verschiebung der Absorptionskante nicht mehr eindeutig auf einen Wechsel der Oxidationsstufe zurückzuführen.

In der Vorkantenregion können zusätzliche Peaks geringer Halbwertsbreite auftreten, wenn das Absorberatom tetraedrisch von Liganden umgeben ist. Diesem Vorpeak kann man einem eigentlich dipolverbotenen Übergang ($\Delta l=2$) zuordnen. Am Beispiel von Eisen würde dies einem $1s-3d$ -Übergang entsprechen. Die Tetraedersymmetrie führt zu einer stärkeren Überlappung der d-Orbitale des Absorberatoms mit den p-Orbitalen der Liganden und damit zu einer höheren von Null verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeit. Mit Hilfe dieses Vorpeaks läßt sich zwischen Oktaeder- und Tetraeder-Symmetrie unterscheiden, der Grad an Symmetriestörung auswerten und bei ähnlicher Koordinationssymmetrie die Oxidationsstufe bestimmen.

4.2. EXAFS

Die EXAFS-Funktion nach der Absorptionskante ist definiert als

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (2)$$

wobei $\mu(E)$ der gemessene und $\mu_0(E)$ der Absorptionskoeffizient eines isolierten Atoms ist. Für die Ermittlung struktureller Parameter muß χ als Funktion der Wellenzahl k ausgedrückt werden:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}. \quad (3)$$

Die Energie des Elektrons läßt sich mit der Dispersionsrelation

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h} (E - E_0)} \quad (4)$$

in die Wellenzahl k umrechnen. Dabei ist m_e die Masse des Elektrons, h das Plancksche Wirkungsquantum, E die Energie des Photons und E_0 die Energie an der Absorptionskante. Die EXAFS-Oszillationen, hervorgerufen durch die Interferenz der ausgehenden mit der an den Nachbaratomen rückgestreuten Photoelektronenwelle, können beschrieben werden mit [27-29]

$$\chi(T, k) = \sum_i (N_i / k \cdot r_i^2(T)) \cdot S_i^2(k) \cdot F_i(k) \cdot \exp(-2\sigma_i^2(T)k^2 + 2C_{4i}(T)k^4 / 3) \cdot \exp(-2r_i(T) / \lambda) \cdot \sin(2kr_i(T) + \varphi_i(T, k) - 4\sigma_i^2 k / r_i [1 + r_i / \lambda] - 4C_{3i}(T)k^3 / 3) \quad (5)$$

N_i ist die Anzahl der Nachbaratome der i -ten Koordinationssphäre mit dem Abstand $r_i(T)$. $F_i(k)$ steht für die charakteristischen Rückstreuamplituden der Nachbaratome. Der Faktor S_i^2 beschreibt die Dämpfung der Amplituden durch Vielteilcheneffekte („many-body-effects“). Der Debye-Waller-Faktor wird mit $\sigma_i^2(T)$ und die Phasenverschiebung mit $\varphi_i(k)$ bezeichnet. Die mittlere freie Weglänge λ der angeregten Elektronen beschränkt die radiale

Paarverteilungsfunktion, die man durch eine Fouriertransformation der EXAFS-Oszillationen erhält, auf kurze Abstände zum Absorberatom. Anharmonische Anteile der radialen Paarverteilungsfunktion werden durch die Faktoren C_3 und C_4 angegeben. Sie beschreiben im Gegensatz zum Debye-Waller-Faktor den unsymmetrischen Beitrag im Wechselwirkungspotential zweier benachbarter Atome. Der Debye-Waller-Faktor, der die mittlere quadratische Abweichung der interatomaren Abstände bzw. den harmonischen Anteil der Paarverteilungsfunktion beschreibt, setzt sich aus einem statischen und dynamischen Beitrag zusammen. Bei den in die Glasmatrix eingebauten Silberteilchen wird der statische Anteil hauptsächlich durch die Atome an der Oberfläche der Teilchen verursacht. Dagegen bestimmen die thermischen Schwingungen der Atome im Volumen der Teilchen den dynamischen Anteil des Debye-Waller-Faktors. Bei Materialsystemen mit einem hohen temperaturabhängigen Schwingungsanteil, reicht der Debye-Waller-Faktor zur Beschreibung der Paarverteilungsfunktion jedoch nicht mehr aus. Es ist dann notwendig, Kumulanten höherer Ordnung (C_3 , C_4) zu berücksichtigen. Dies gilt besonders dann, wenn man sich für die thermische Ausdehnung der untersuchten Materialien interessiert. Die Funktion $\chi(T,k)$ kann für jede Koordinationssphäre, bestehend aus Amplituden- ($A(T,k)$) und Phasenfunktion ($\Phi(T,k)$), beschrieben werden mit

$$\chi(T,k) = A(T,k) \sin \Phi(T,k). \quad (6)$$

4.3. Analyse der Absorptionsspektren

Für die Auswertung der Spektren wurde auf der Grundlage der Kugelwellentheorie [30] das Programmsystem UWXAFS 3.0 [31,32] und FEFF 7.1 [33] verwendet. Die Amplituden- und Phasenfunktionen, sowie das theoretische EXAFS-Spektrum können mit FEFF 7.1. für beliebige Systeme berechnet werden. Es müssen lediglich Gittertyp und Gitterkonstante bzw. die Atomkoordinaten bekannt sein. Neben diesen Modellreferenzen können aber auch Referenzproben (Ag-Folie, Rubidiumdisilikat, Kaliumdisilikat) gemessen und zur Berechnung der Amplituden- und Phasenfunktionen verwendet werden.

An den gemessenen Spektren wird mit Hilfe der ersten Ableitung die Lage der Absorptionskante bestimmt und bei einer Abweichung vom Literaturwert korrigiert. Für die XANES-Analyse geschieht dies nur mit der Referenzprobe. Die Kantenlage der anderen Proben bleiben relativ zu dieser konstant, so daß mögliche Kantenverschiebungen erhalten bleiben. Das energiekorrigierte Spektrum kann nun einer EXAFS-Analyse unterzogen werden. Im ersten Schritt erfolgt die Untergrundkorrektur mit dem Programm-Modul AUTOBK (siehe Abb.4). Zuerst wird dabei die Grundabsorption der untersuchten Probe eliminiert, indem der Vorkantenbereich (E_0-200 bis E_0-50 eV) mit einer Funktion angepaßt, über den ganzen Energiebereich extrapoliert und vom Spektrum subtrahiert wird. Dann wird der Bereich oberhalb der Absorptionskante durch eine Spline-Funktion, die das Absorptionsspektrum eines isolierten Atoms beschreiben soll, simuliert und vom gemessenen Spektrum abgezogen [34]. Das Kriterium für die beste Spline-Funktion ist ein Vergleich der Fouriertransformierten der resultierenden EXAFS-Funktion mit der einer Modellsubstanz, wobei unterhalb einer bestimmten Grenze (R_{bkg}) keine signifikanten Peaks mehr auftreten sollten. Der Wert für R_{bkg} liegt etwas unter der Bindungslänge des ersten Nachbaratoms.

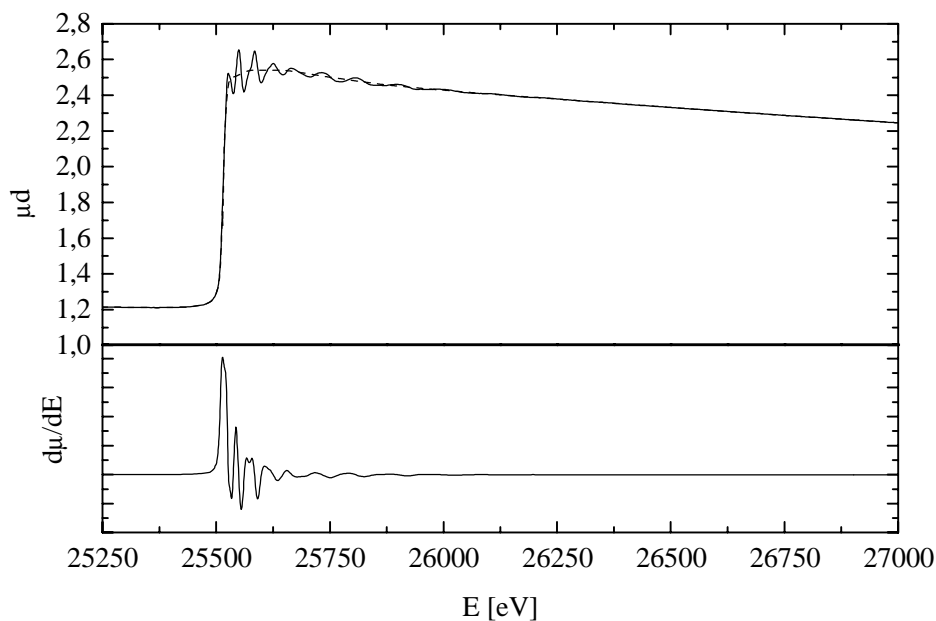


Abb. 4: Oben: Absorptionsspektrum an der Ag K-Kante (durchgezogen) mit der Untergrundkorrektur (gestrichelt); unten: erste Ableitung des Spektrums zur Bestimmung der Kantenlage

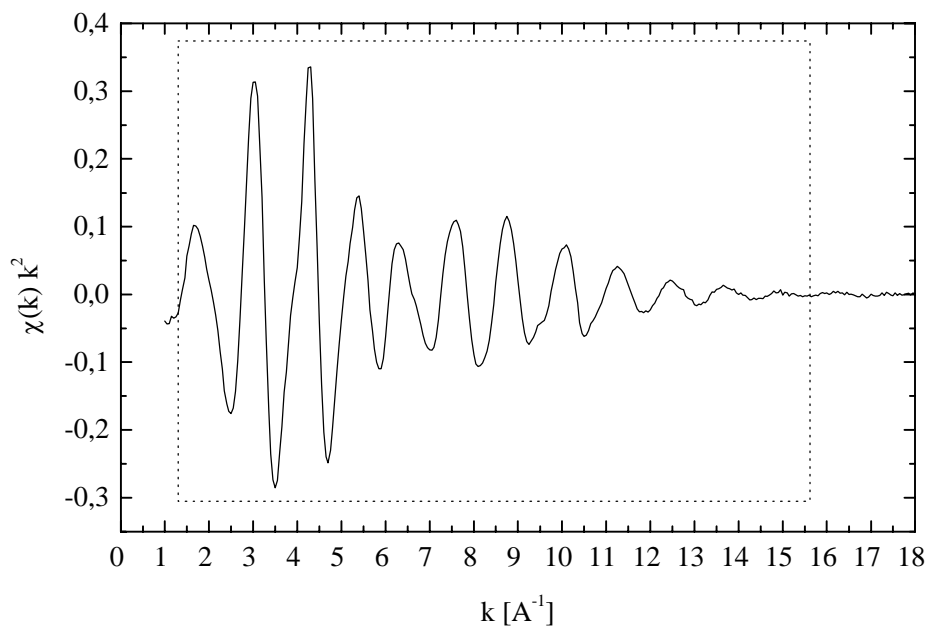


Abb. 5: EXAFS-Funktion nach der Untergrundkorrektur des Absorptionsspektrums (gewichtet mit k^2) zusammen mit einer möglichen Fensterfunktion zur Auswahl eines geeigneten Bereichs für die Fouriertransformation

In der Abbildung 5 ist das Ergebnis, die eigentliche EXAFS-Funktion, dargestellt. Die Transformation in den k -Raum wird von dem Programm gleichzeitig durchgeführt. Um eine radiale Verteilungsfunktion der Umgebung des Absorberatoms zu erhalten, führt man eine Fouriertransformation durch. Mit einer Fensterfunktion kann man den zu transformierenden Bereich der EXAFS-Funktion auswählen (siehe Abb.5). In der Abbildung 6 ist eine solche Fouriertransformierte dargestellt. Man erkennt deutlich die ersten vier Koordinationssphären des Silbers. An dieser Stelle muß man darauf hinweisen, daß die Peakpositionen nicht die exakten Abstände R vom Absorberatom angeben. Die Phasenverschiebung, welche die Photoelektronenwelle am Absorber- und am Nachbaratom erfährt, ist in den Fouriertransformierten noch nicht berücksichtigt und führt damit zu kürzeren Abständen im Vergleich zu den exakten Fit-Ergebnissen. Dies gilt für alle in dieser Arbeit dargestellten Fouriertransformierten. Für den Fit wird ein Bereich ausgewählt und dieser dann mit Hilfe von theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen (FEFF) durch Variation der Fit-Parameter angepaßt. Aus diesem Grund wurde mit dem Programm FEFF 7.1 eine theoretische EXAFS-Funktion für kompaktes Silber mit fcc-Struktur und einer Temperatur von 10 K

berechnet. Neben dieser theoretischen EXAFS-Funktion liefert das Programm auch die Phasen- und Amplitudenfunktionen jedes einzelnen Streupfades von Atomen innerhalb eines begrenzten Abstandes vom Absorberatom. Außer direkt gestreuten Elektronenwellen wird dabei auch die Mehrfachstreuung berücksichtigt.

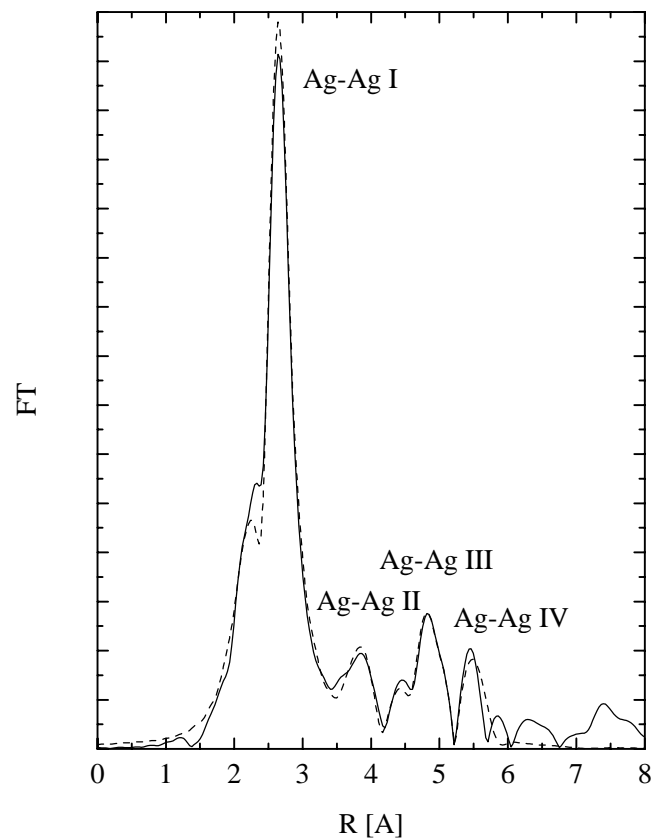


Abb. 6: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktion (durchgezogen) zusammen mit der Anpassung (gestrichelt)

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Streupfade für das kristalline fcc-Gitter von Silber bei 10 K, welche mit FEFF berechnet wurden, beispielhaft zusammengefaßt. Die halbe Pfadlänge wird durch R_{eff} angegeben. Dies entspricht bei einfacher Streuung dem Abstand zwischen Absorber- und Streuatom. N_{deg} bezeichnet die Anzahl der möglichen Pfade. Wie viele Streuwege zwischen der vom Absorberatom ausgehenden und der rückgestreuten Photoelektronenwelle liegen, kann man an N_{leg} ablesen. Der C_{cw} -Wert gibt die Bedeutung des jeweiligen Pfades für das gesamte EXAFS-Spektrum im Verhältnis zum wichtigsten Streupfad an.

Diese Methode der Auswertung beruht also auf dem Vergleich eines experimentellen Spektrums mit einer theoretisch berechneten Referenz. Sie hat den Vorteil, daß man die Anzahl der in dem Fit zu berücksichtigenden Streupfade variieren kann, je nachdem wie genau die Anpassung sein soll bzw. was die Spektrqualität zuläßt.

Das Maß der Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den angepaßten Spektren wird durch die quadratische Abweichung χ^2 angegeben. Sie wird berechnet aus der Summe der Quadrate der Abweichung zwischen den Fouriertransformierten der gemessenen und der berechneten Spektren:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [\tilde{\chi}_{Daten}(R_i) - \tilde{\chi}_{Model}(R_i)]^2}{\sum_{i=1}^N [\tilde{\chi}_{Daten}(R_i)]^2} \quad (7)$$

Pfad-Nr.	$R_{\text{eff}} [\text{Å}]$	N_{deg}	N_{leg}	C_{cw}
1	2.8776	12	2	100.0
2	4.0696	6	2	18.3
3	4.3165	48	3	7.7
4	4.9124	48	3	4.2
5	4.9842	24	2	38.3
6	5.3698	48	3	4.3
7	5.3698	96	3	14.3
8	5.7553	12	2	11.8
9	5.7553	12	3	5.0
10	5.7553	24	3	46.9
11	5.7553	12	4	8.5
12	5.7553	12	4	2.1
13	5.7553	12	4	48.7
14	6.4346	24	2	16.0

Tab. 3 Streupfade für Silber bei 10 K innerhalb eines Radius von 6,5 Å um das Absorberatom berechnet mit FEFF

Eine andere Möglichkeit besteht darin, als Referenz eine Modellsubstanz zu messen, die der zu untersuchenden Probe ähnelt und deren Struktur bekannt ist. Eine solche Analyse ist allerdings nur für die erste Koordinationssphäre möglich. Dieses Prinzip findet auch in der sogenannten Ratio-Methode Anwendung, welche im folgenden Abschnitt erläutert wird.

4.4. Ratio-Methode

Ausgehend von der Gleichung 6 ist es möglich, die Parameter σ^2 und C_3 mit Hilfe des Verhältnisses der Amplitudenfunktionen (Gl. 8) bzw. der Differenzen der Phasenfunktionen (Gl. 9) einer Probe ($A(T,k)$ bzw. $\Phi(T,K)$) und einer Referenz ($A_0(T,k)$ bzw. $\Phi_0(T,K)$) zu bestimmen [27,29,35]:

$$\ln[A(T,k)/A_0(T,k)] = \ln[Nr_0^2(T)/N_0r^2(T)] - 2(\sigma^2(T) - \sigma_0^2(T))k^2 + 2C_4(T)k^4/3, \quad (8)$$

$$[\Phi(T,k) - \Phi_0(T,k)]/2k = r(T) - r_0(T) - 2C_3(T)k^2/3 - [\sigma^2(T) - \sigma_0^2(T)][2/r(T) + 2/\lambda]. \quad (9)$$

Als Referenz dienen die Messungen bei der tiefsten Temperatur der jeweiligen Probe.

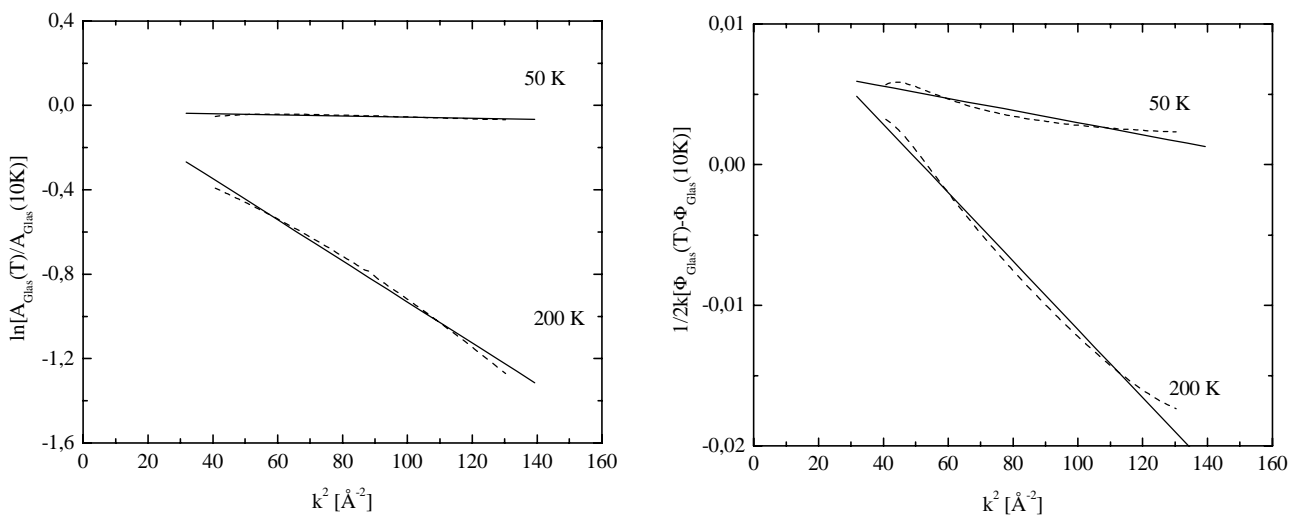


Abb. 7: Verhältnisse der Amplitudenfunktionen (links) bzw. Differenzen der Phasenfunktionen (rechts) der Probe GII961, jeweils für die Meßtemperaturen von 50 und 200 K (gestrichelt) zusammen mit der linearen Anpassung (durchgezogen)

Unter der Annahme, daß C_4 in dem Temperaturbereich zwischen 10 und 300 K zu vernachlässigen ist, und bei einer Darstellung dieser Funktionen in Abhängigkeit von k^2 lassen sich $\Delta\sigma^2$ und ΔC_3 durch eine lineare Regression bestimmen. In der Abbildung 7 ist eine solche Anpassung am Beispiel der Probe GII961 für zwei unterschiedliche Temperaturen dargestellt. In dieser Arbeit dienten die mit der Ratio-Methode ermittelten Werte für $\Delta\sigma^2$ und ΔC_3 als Ausgangspunkt für die EXAFS-Fits mit den berechneten theoretischen EXAFS-Funktionen. Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen dieser beiden Verfahren waren bei den Debye-Waller-Faktoren $\Delta\sigma^2$ und den C3-Parametern ΔC_3 in der Regel nicht größer als 10% bzw. 20%.

4.5. Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Da die Erzeugung von Silberteilchen in einer Glasmatrix zu einem großen Teil bei hohen Temperaturen (400–600°C) stattfindet, ist es wichtig, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten dieser Silberteilchen zu kennen. Dies gilt insbesondere, wenn Spannungszustände zwischen Teilchen und Glasmatrix und deren Folgen auf die Struktur der Teilchen im Blickpunkt stehen (siehe Kap. 7). Um einen solchen thermischen Ausdehnungskoeffizient zu bestimmen, liegt es nahe, die Ergebnisse der temperaturabhängig ermittelten Ag-Ag-Abstände heranzuziehen. Die in Kapitel 7.1 diskutierten Probleme bei der Bestimmung der interatomaren Abstände der Silberfolie favorisieren jedoch eine andere Methode. Stern [36] stellte für hohe Temperaturen eine einfache Beziehung zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , dem Debye-Waller-Faktor und dem C₃-Parameter auf:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{C_3}{RT\sigma^2} \quad . \quad (10)$$

Dabei beschreibt T die Temperatur und R den Gleichgewichtsabstand. Dieser nur für hohe Temperaturen geltender Zusammenhang wurde von Frenkel und Rehr [37] aufgegriffen und so ergänzt, daß auch für tiefe Temperaturen eine derartige Beschreibung möglich wird.

Ausgangspunkt war ein anharmonisches Einsteinmodell, d.h. alle Atompaaire wurden als Oszillatoren mit nur einer Frequenz und einer geringen Wechselwirkung zu benachbarten Atomen angenommen. Damit wurde für das Wechselwirkungspotential neben dem harmonischen, der erste anharmonische Term berücksichtigt:

$$V(x) = \frac{1}{2}k_0x^2 + k_3x^3 + \dots \quad (11)$$

Dabei ist x die Abweichung der Bindungslänge R vom Potentialminimum R_0 (d.h. $x = R - R_0$) und k die Kopplungskonstante. Das Ergebnis dieses Modells ist eine Beschreibung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors σ^2 und des C_3 -Parameters [38]:

$$\alpha = \frac{c_3}{rT\sigma^2} \frac{3z(1+z)\ln(1/z)}{(1-z)(1+10z+z^2)} \quad (12)$$

mit $\sigma^2 = \frac{\hbar\omega}{2k} \frac{(1+z)}{(1-z)}$, $c_3 = -\frac{k_3(\hbar\omega)^2}{2k^3} \frac{(1+10z+z^2)}{(1-z)^2}$ und $z = e^{(-\Theta_E/T)}$. (13)

Damit ist es möglich, mit den Ergebnissen des EXAFS-Fits für den Debye-Waller-Faktor σ^2 und den C_3 -Parameter, unter Verwendung der Gleichung 11, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zu berechnen. Da die Fit-Ergebnisse σ^2 und C_3 für jede Meßtemperatur zur Verfügung stehen, kann man damit auch den Ausdehnungskoeffizienten temperaturabhängig angeben (siehe Kap. 7.8).

5. Struktur ionenausgetauschter Gläser

Um den Einfluß des Ionenaustausches auf die Struktur der Gläser zu untersuchen, wurden ein Teil der Natriumionen in den Proben des Glases I mit Ag-, K- bzw. Rb-Ionen ausgetauscht und die EXAFS-Spektren dieser Proben analysiert. Die Radien der Ionen unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen des Natriums. In der Tabelle 4 sind neben dem Ionenradius weitere Parameter gegenübergestellt, die für die strukturelle Beschreibung des Ioneneinbaus von Bedeutung sind.

Z / Element	11 Na	19 K	37 Rb	47 Ag
Elektronenkonfiguration	2p ⁶	3p ⁶	4p ⁶	4d ¹⁰
Ionenradius [Å]	1,00	1,38	1,52	0,67
Kation-Sauerstoff-Abstand [Å]	2,40	2,78	2,92	2,07
Ionischer Bindungsanteil [%]	74	80	80	40

Tab. 4: Parameter der verwendeten Ionen (Valenz +1) [39,40]

Der Ionenaustausch fand bei unterschiedlichen Temperaturen statt (siehe Tab.2). Der Silberionenaustausch erfolgte in AgNO₃/NaNO₃-Mischschmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung, um unterschiedliche Ag/Na-Austauschverhältnisse zu erzielen. Für den Kalium- bzw. Rubidium-Ionenaustausch wurde jeweils eine einhundertprozentiger KNO₃- bzw. RbNO₃-Schmelze verwendet.

5.1. Silberionenaustausch

Die ersten Informationen zur Struktur der Ausgangsgläser lieferten die EXAFS-Spektren an der Na K-Kante bis zu einem Austauschverhältnis von 37 % mit der TEY-Methode. Auf Grund des Mg-Gehaltes der Proben war die Auswertung nur in einem kurzen k-Bereich (2 – 7 Å⁻¹) möglich.

Die Interpretation wird deshalb auf die erste Koordinationssphäre beschränkt (siehe Abb. 8). Die Ergebnisse der EXAFS-Fits sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Proben	R [Å]	N	σ^2 [Å ²]	χ^2
α -Na ₂ Si ₂ O ₅	2,40	5,0	0,0139	0,005
Ausgangsglas	2,42	4,7	0,0131	0,033
Austauschverhältnis 6% (GI005)	2,41	3,9	0,0129	0,018
Austauschverhältnis 37% (GI05)	2,33	2,7	0,0128	0,009

Tab. 5: Parameter der Na-O-Korrelation als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepaßten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,04$, $\Delta N = \pm 0,5$ und $\Delta \sigma^2 = \pm 0,0006$.

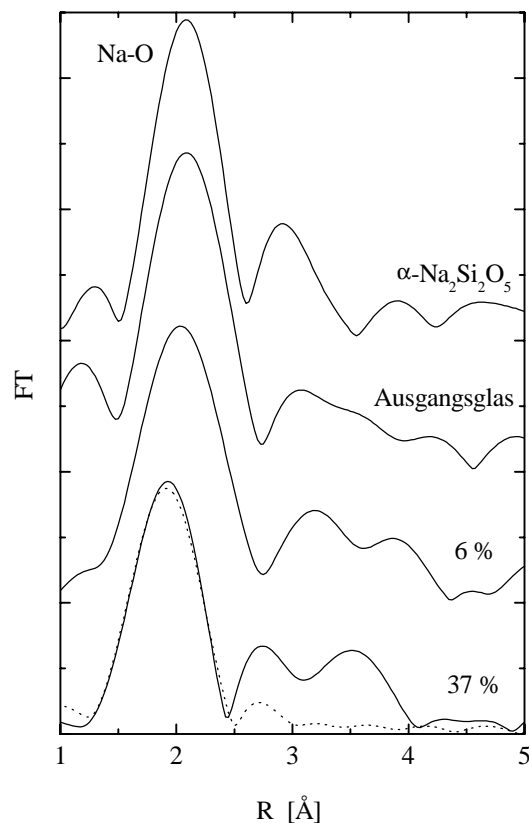


Abb. 8: Fouriertransformierte der Spektren an der Na K-Kante nach dem Ionenaustausch für verschiedene Ag/Na-Austauschverhältnisse und einem Natriumdisilikat als Referenz (durchgezogen), zusätzlich ein Beispiel für eine Anpassung der ersten Koordinationssphäre (gestrichelt).

Für das Ausgangsglas lieferte die Auswertung, in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Houde-Walter [41] an Natriumtetrasilikatglas, einen Na-O-Abstand von 2,42 Å und eine Koordinationszahl von etwa 5. Die Umgebung des Natriums im Ausgangsglas entspricht also in etwa der im Natriumdisilikat. Die Verringerung des Na-O-Abstandes und der Koordinationszahl bei den ausgetauschten Gläsern mit steigendem Silbergehalt weist auf eine strukturelle Änderung bereits nach dem Ionenaustausch hin.

Die Experimente an der Ag K-Kante führten für alle untersuchten Proben zu einem ähnlichen Bild. An den Fouriertransformierten (siehe Abb.9) erkennt man verschiedene Koordinationssphären, welche Ag-O-, Ag-Ag- und Ag-Si-Korrelationen widerspiegeln. Der EXAFS-Fit an die erste Ag-O-Sphäre liefert einen Ag-O-Abstand von ca. 2.15 Å und eine Koordinationszahl von etwa 2,5 (siehe Tab.6).

Austauschverhältnis	R [Å]	N	σ^2 [Å ²]	χ^2
12 % (GI02)	2,14	2,4	0,0147	0,0420
37 % (GI05)	2,15	2,7	0,0183	0,0845
71 % (GI2)	2,16	2,7	0,0200	0,0626
80 % (GI5)	2,18	2,7	0,0212	0,0845

Tab. 6: Parameter der ersten Ag-O-Korrelation als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepaßten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,02$, $\Delta N = \pm 0,5$ und $\Delta \sigma^2 = \pm 0,0006$.

Es hat also bereits während des Ionenaustausches eine Relaxation der fünffachen Sauerstoffumgebung des Natriums im Ausgangsglas zu einer zweifachen des Silbers stattgefunden. Die fünf Sauerstoffatome, die im Ausgangsglas die erste Koordinationssphäre um das Natrium gebildet haben, verteilen sich nach dem Austausch auf eine zweifache erste und eine dreifache zweite Sauerstoffkoordinationssphäre um das Silberatom (siehe Abb. 9). Kaps und Fliegel [42] erklärten diesen Effekt mit dem starken kovalenten Charakter der Ag-O-Bindung im Vergleich zur hauptsächlich ionischen Na-O-Bindung. Diese typische Silberumgebung, wie sie auch vom kristallinen Ag₂O bekannt ist, wurde auch von Houde-Walter [41] an mit Silberionen ausgetauschtem Natriumtetrasilikatglas beobachtet. Weitere Temperaturbehandlungen des ionenausgetauschten Glases führten zu keiner signifikanten Änderung der Parameter, was diese Aussage unterstützt.

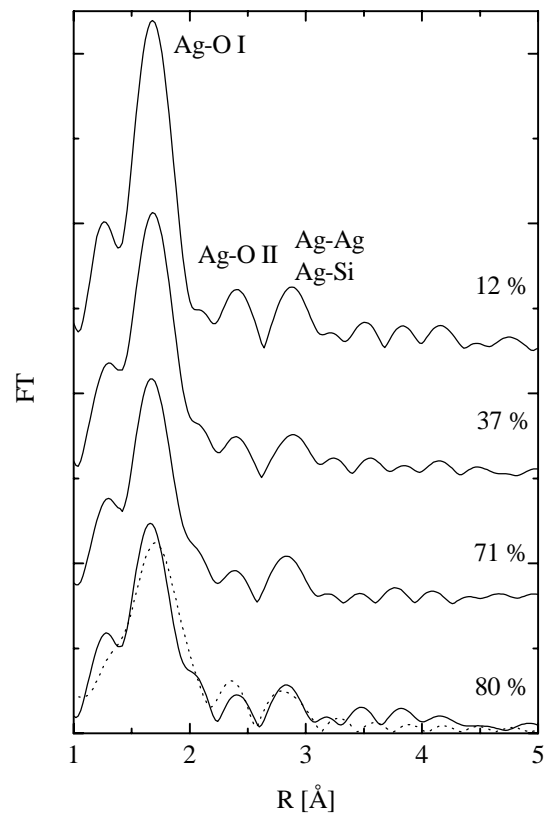


Abb. 9: Fouriertransformierte der Spektren an der Ag K-Kante nach dem Ionenaustausch für verschiedene Ag/Na-Austauschverhältnisse (12 – 80%) (durchgezogen), zusätzlich ein Beispiel für eine Anpassung (gestrichelt).

Lediglich an dem dritten Peak ist eine leichte Erhöhung zu erkennen (siehe Abb.9), welche mit der Reduktion eines Teiles der Silberionen und der Bildung von kleinen Silberteilen erklärt werden kann. Da aber beispielsweise bei einem 12%-igen Silberionenaustausch das Verhältnis zwischen dem im Glas befindlichem Reduktionsmittel Eisen und dem eingebauten Silber $1/32$ beträgt und auch nur etwa die Hälfte dieses Eisens zweiwertig und damit für die Reduktion geeignet ist, fällt dieser Effekt so gering aus. Durch die lokale Relaxation wird die Ausbildung von Druckspannungen, die bei anderen Austauschen eine wesentliche Rolle spielen, weitestgehend vermieden. Was auch den Ergebnissen der Experimente von Gonella [43] und Brandenburg [44] entspricht.

5.2. Kaliumionenaustausch

Der Kaliumaustausch fand in einer KNO_3 -Schmelze bei 400, 500 bzw. 580°C statt. Die Parameter der K-O-Bindung wurden aus den EXAFS-Daten der K K-Kante mit $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ als Modellsubstanz ermittelt. Die Kaliumumgebung des glasigen $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ konnte schon mit EXAFS beschrieben werden [45]. Auf Grund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses, war eine Fourierfilterung des K-O-Peaks notwendig. Dabei wird der interessierende Bereich in der Fouriertransformierten ausgewählt und zurücktransformiert, so daß man eine EXAFS-Funktion erhält, die nur noch von der entsprechenden Korrelation (K-O) bestimmt wird.

Probe / Austauschtemperatur	R [Å]	N	σ^2 [Å ²]	χ^2
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	2,69	4,5	0,0191	0,00163
Glas / 400°C (GIK4)	2,70	5,1	0,0231	0,00130
Glas / 500°C (GIK5)	2,63	4,6	0,0332	0,00650
Glas / 580°C (GIK6)	2,62	6,8	0,0453	0,00042

Tab. 7: Parameter der K-O-Korrelation als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepaßten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,03$, $\Delta N = \pm 0,5$ und $\Delta \sigma^2 = \pm 0,0006$.

Die Anpassung der ersten Koordinationssphäre lieferte Ergebnisse (siehe Tab. 7), die eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufwiesen. So führte der Austausch unterhalb der Glastransformationstemperatur ($T_G = 535^\circ\text{C}$) zu einer Umgebung der Kaliumionen, die der im Kaliumdisilikat ähnelt. Deutliche Veränderungen waren bei erhöhten Austauschtemperaturen zu erkennen. So erhöhte sich der Debye-Waller-Faktor, was auf eine breitere Verteilung der K-O-Abstände hinweist. Desweiteren war eine Vergrößerung der Koordinationszahlen bei hohen Austauschtemperaturen zu erkennen.

Nach dem Ionenaustausch besitzt Kalium also eine Sauerstoffumgebung, die der des Natriums im Ausgangsglas gleicht. Lediglich der K-O-Abstand ist größer, was auf den größeren Ionenradius des Kaliums zurückzuführen ist. Es kann also angenommen werden, daß Natrium ohne größere strukturelle Änderungen durch Kalium ersetzt wurde. Eine Erhöhung der Austauschtemperatur führte dann zu einer kaliumtypischen Umgebung.

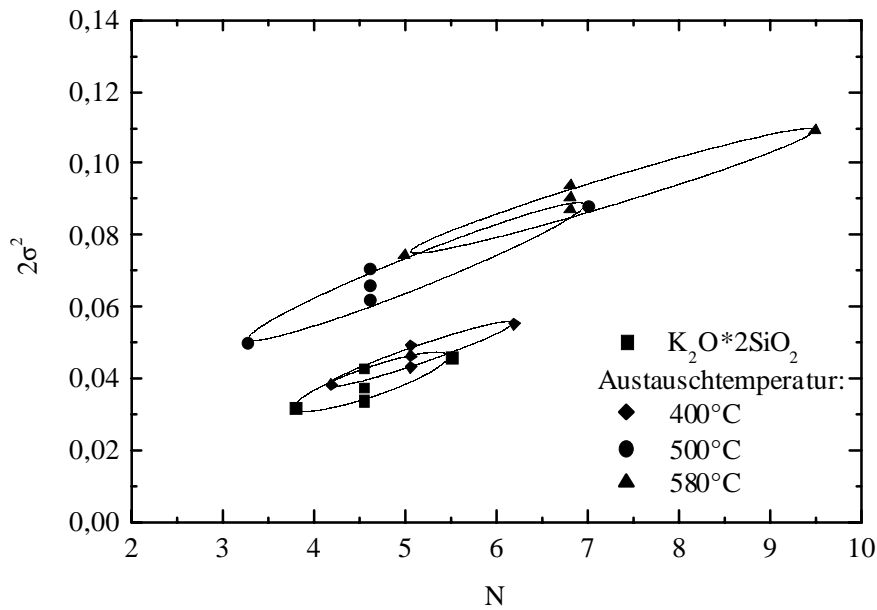


Abb.10: Darstellung der gegenseitigen Beeinflussung von Debye-Waller-Faktor und Koordinationszahl für das Referenzglas und die ionenausgetauschten Proben. Das jeweils mittlere Symbol repräsentiert die besten Fit-Parameter, während die anderen einer Abweichung vom χ^2 von 5% entsprechen.

Auf der Basis dieser EXAFS-Ergebnisse ist das Erzeugen von Druckspannungen durch den Einbau von Kaliumionen nur bei einem Austausch unterhalb der Glastransformationstemperatur möglich. Die höchsten so erreichten Druckspannungen betragen etwa 700-800 MPa [46] und bei einem Ionenaustausch im elektrischen Feld bis zu 1000 MPa [44]. An Natriumsilikatgläsern, des hier verwendeten Typs, wurden nach einem 4-stündigen Austausch in KNO_3 bei 400°C Druckspannungen von 500 MPa gemessen [47]. Zusätzliche Experimente bei höheren Austauschtemperaturen ($\geq 500^\circ\text{C}$) führten zu keinen Spannungszuständen.

5.3. Rubidiumionenaustausch

Um den Einfluß eines größeren Ionenradius auf das Relaxationsverhalten zu untersuchen, wurden Proben in einer RbNO_3 -Schmelze ausgetauscht. Im Absorptionsspektrum des Rubidiums trat neben den Oszillationen der EXAFS-Funktion ein zusätzlicher Peak auf, welcher durch Mehrfachanregungen von Elektronen (1s3d) hervorgerufen wird und damit oberhalb der Anregungsenergie der 1s-Elektronen liegt. Dieser Effekt erschwert die Auswertung der Spektren, da er die eigentlichen EXAFS-Oszillationen überlagert.

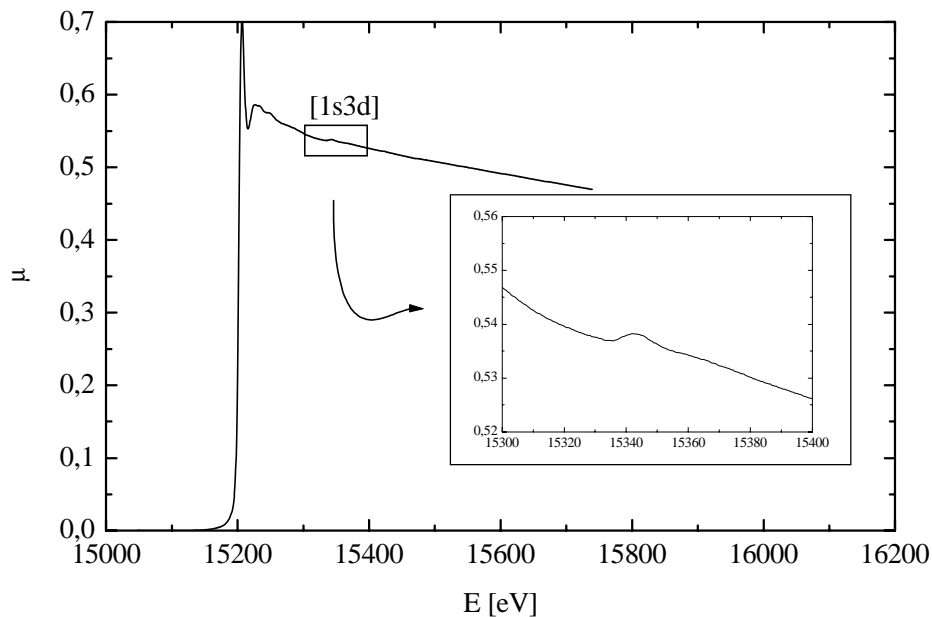


Abb.11: Absorptionsspektrum an der Probe GIR4 mit der verdeutlichten Mehrfachanregung von 1s- und 3d- Elektronen.

Um den Energiebereich des Spektrums nicht zu stark einzuschränken, ist eine entsprechende Korrektur notwendig. Deshalb wurde für die Untergrundkorrektur der Meßspektren ein am gasförmigen Rubidium gemessenes Absorptionsspektrum benutzt [48], welches auf Grund fehlender Nachbaratome keine EXAFS-Oszillationen, dafür aber den zu eliminierenden Peak enthält. Die EXFAS-Spektren unterschieden sich sowohl vom Rubidium-Feldspat als auch vom glasigen Rubidiumdisilikat, welche beide als Referenzsubstanzen genutzt wurden (siehe Abb.12). Gemäß der Struktur von kristallinem Rubidium-Feldspat ($\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$) befinden sich in der unmittelbaren Umgebung eines Rubidiumatoms 10 Sauerstoffatome mit Abständen zwischen 2,95 und 3,25 Å. Sie lassen sich in zwei Sphären aufteilen, wobei sich in der ersten

5 Sauerstoffatome mit einem mittleren Rb-O-Abstand von 3,03 Å befinden, während die zweite Sphäre von den restlichen 5 Sauerstoffatomen mit einem mittleren Rb-O-Abstand von 3,17 Å gebildet wird. Eine dritte Koordinationssphäre befindet sich bei etwa 3,77 Å und besteht aus 3 Aluminiumatomen, 5 Siliziumatomen und einem Sauerstoffatom. Eine Separation der einzelnen Elemente (Aluminium, Silizium) ist wegen der kleinen Unterschiede in den Ordnungszahlen nicht möglich. Mit Hilfe der EXAFS-Analyse an der Rubidium-Feldspat-Probe wurden zwei Rb-O-Sphären mit Rb-O-Abständen von 2,91 bzw. 3,12 Å und Koordinationszahlen von 3,4 und 3,1 bestimmt, die in der Fouriertransformierten der Abbildung 12 aber nur als ein Peak zu erkennen sind. Die Anpassung der dritten Sphäre ergab eine Koordinationszahl von 9,8 und einen Abstand von 3,74 Å. Während die Ergebnisse der dritten Koordinationssphäre recht gut mit den Werten der Struktur von $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ übereinstimmen, sind die Koordinationszahlen und die Rb-O-Abstände der beiden ersten Sphären zu klein. Da die Rubidium-Feldspat-Probe mit RbAlSiO_4 verunreinigt war, könnte dies eine Erklärung für die Abweichungen sein. Das Rubidiumdisilikat besitzt in seiner kristallinen Struktur 3 Sauerstoffatome in der ersten Koordinationssphäre um ein Rubidiumatom mit einem Abstand von 2,85 Å. Die EXAFS-Auswertung an der glasigen Rubidiumdisilikat-Probe ergab in guter Übereinstimmung mit diesen Werten für die erste Koordinationssphäre eine Rb-O-Abstand von 2,9 Å und eine Koordinationszahl von 3,6. Der Einbau von Rb bei 430°C führte zu einer zweifachen Sauerstoffkoordination bei 2,82 Å. Dieser Rb-O-Abstand entspricht den Bindungslängen, wie sie für Rubidiumsilikat sowohl in kristalliner als auch glasiger Form ermittelt wurden [49,50]. Die restlichen Sauerstoffe der fünffachen Natriumumgebung des Ausgangsglases bilden eine zweite Sphäre bei größeren Abständen.

Probe / Austauschtemperatur	R [Å]	N	σ^2 [Å ²]	χ^2
Rubidium-Feldspat	2,91	3,4	0,0115	0,00821
Rubidiumdisilikat	2,90	3,6	0,0121	0,02321
Glas / 430°C (GIR4)	2,82	2,1	0,0087	0,02216
Glas / 600°C (GIR6)	2,83	1,7	0,0107	0,01193

Tab. 8: Parameter der ersten Rb-O-Korrelation als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepaßten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,05$, $\Delta N = \pm 0,5$ und $\Delta \sigma^2 = \pm 0,0006$.

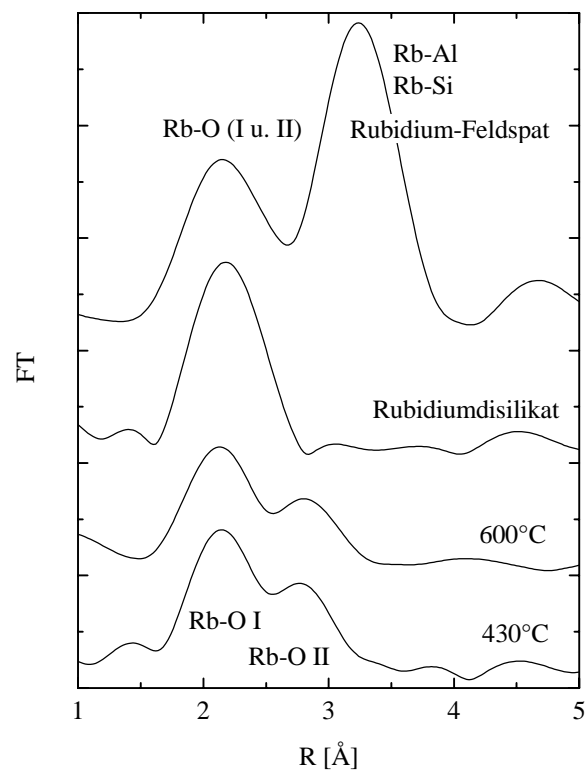


Abb.12: Fouriertransformierte des kristallinen Rubidium-Feldspates, des glasigen Rubidiumdisilikates und der bei verschiedenen Temperaturen (430 und 600°C) ionenausgetauschten Gläser

Strukturelle Änderungen bei einer Austauschtemperatur von 600°C konnten nur an einem erhöhten Debye-Waller-Faktor beobachtet werden.

Der große Ionenradius des Rubidiums beschränkt also eine Relaxation auf kleine Änderungen im Glasnetzwerk. Daraus ergibt sich, daß über den gesamten Temperaturbereich Druckspannungen für einen Rb/Na-Austausch zu erwarten sind und sich erst für Temperaturen oberhalb T_G eine Tendenz zur Relaxation andeutet.

6. Temperaturbehandlung Ag/Na-ionenausgetauschter Gläser

6.1. Natriumsilikatglas

Nach dem Ionenaustausch folgten Temperaturbehandlungen zwischen 330 und 600°C (GI005, GI0054, GI0056) mit dem Ziel, die eingebauten Silberionen zu reduzieren und anschließend aus den neutralen Atomen Teilchen zu bilden. Um die Frage zu klären, ob diese Vorgänge mit wesentlichen Strukturveränderungen wie Phasentrennungs- oder Kristallisationsvorgängen in der Glasstruktur verbunden sind, wurden EXAFS-Experimente an Proben nach einer Behandlung in diesem Temperaturbereich durchgeführt.

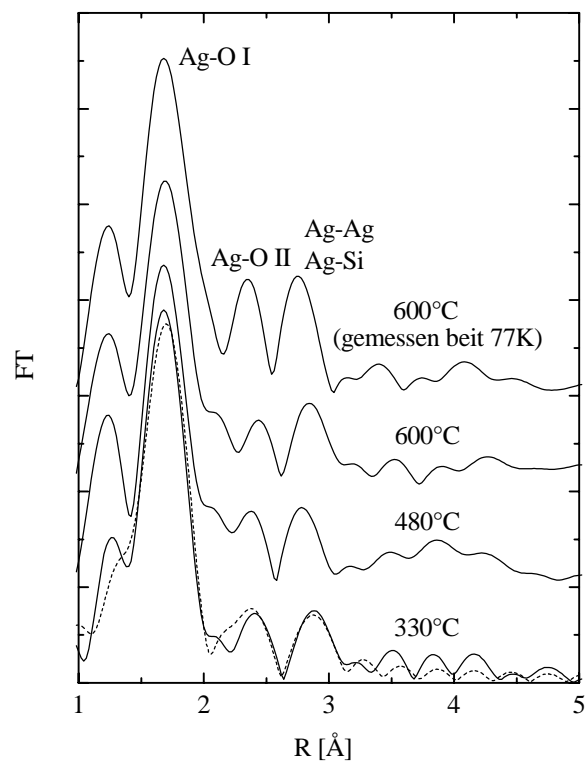


Abb.13: Fouriertransformierte der Spektren an der Ag K-Kante (durchgezogen) nach dem Ionenaustausch (330°C) und zusätzlichen Temperaturbehandlungen (480, 600°C), zusätzlich der Fit an die FT des ionenausgetauschten Glases (gestrichelt)

Die EXAFS-Daten zeigen für die erste Ag-O-Koordinationsosphäre mit einem Ag-O-Abstand von 2,15 Å und einer Koordinationszahl von etwa 2,5 keine Veränderungen in der Nahordnung der Silberionen. Es ist lediglich eine schwache Intensivierung der Ag-Ag-Korrelationen zu beobachten, was der Ag-Teilchenbildung zuzuschreiben ist [51]. In den Abständen und der Koordinationszahl zeigen sich keine Veränderungen trotz der Behandlungstemperaturen weit über T_G . Zusammen mit den Ergebnissen aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die keine Hinweise auf eine zweite Glasphase oder kristallisierte Glasbereiche zeigten, kann folgendes festgestellt werden: Die Bindung des ionischen Silbers mit Sauerstoff ist sehr stabil und die Glasstruktur mit und ohne Silberzugabe weist trotz Temperaturbehandlung bei hohen Temperaturen keine Phasenveränderung auf. In den Proben des Glases I ist der Anteil an Silber in Teilchenform (Ag-Ag-Korrelationen) im Vergleich mit dem ionischen Silber (Ag-O-Korrelationen) jedoch sehr gering, was in den Fouriertransformierten (siehe Abb.13) an dem dominierenden Ag-O-Peak zu erkennen ist. Für eine detaillierte Untersuchung der Silberteilchen sind damit die Proben des Typ I wenig geeignet. Um Glasproben herzustellen, in denen möglichst viele der eingebauten Silberionen reduziert werden, ist es damit notwendig, den Reduktionsvorgang näher zu untersuchen.

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten zur Reduktion der eingebauten Silberionen. So ist es beispielsweise möglich, Wasserstoff als Reduktionsmittel während der Temperaturbehandlung einzusetzen. Der Wasserstoff diffundiert in die Probe ein, bildet mit den Sauerstoffen der Siliziumtetraeder OH-Gruppen und gibt dabei sein Elektron zur Reduktion des Silbers ab. Mit einer derartigen Methode wurde im Rahmen dieser Untersuchungen ebenfalls eine Probe hergestellt (GIH25). Der Vorgang der Reduktion wurde hier jedoch nicht untersucht.

Das Reduktionsmittel kann aber auch bereits im Ausgangsglas enthalten sein, wie es bei den meisten der hier untersuchten Proben der Fall war. Als Reduktionsmittel wurde bei diesen Proben Eisen identifiziert, welches als Fe_2O_3 Bestandteil der Ausgangsgläser (siehe Tab.1) ist. Zur Aufklärung des Reduktionsmechanismus der Silberionen wurden XANES- und EXAFS-Analysen an der Fe K-Kante (Glas I und II) durchgeführt. Aus optischen Experimenten war bekannt, daß das Eisen in jedem der beiden Gläser in zwei Oxidationsstufen (Fe^{2+} bzw. Fe^{3+}) vorlag. Dabei betrug das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} beim Glas I (Natriumsilikatglas) 50/50 und beim Glas II (Grünglas) 26/74.

Die Spektren des Glases I zeigen (siehe Abb.14), daß die Kantenposition des Ausgangsglases zwischen den beiden Referenzen liegt. Damit wird ein Gemisch aus den

Valenzzuständen Fe^{2+} und Fe^{3+} bestätigt. Bereits während des Ionenaustausches findet eine teilweise Reduktion des Silbers statt [23], was an der Kantenverschiebung in Abbildung 14 zu beobachten ist. Die Temperaturbehandlung bei 600°C führt dann zu einer kompletten Oxidation des Fe^{2+} , das man an der zusätzlichen Kantenverschiebung von 1,0 eV sehen kann. Die Tatsache, daß die Absorptionskante der Probe, die bei 600°C getempert wurde, hinter der Referenz für Eisen mit der Oxidationszahl +3 liegt, kann nur mit Unterschieden zwischen der Eisenumgebung der Glasmatrix und dem kristallinen Fe_2O_3 mit seinen unregelmäßigen Fe-O-Oktaedern erklärt werden (siehe Kap.6.2). Diese Ergebnisse bestätigen im Zusammenhang mit dem Nachweis von Silberpartikeln mittels Elektronenmikroskopie, daß Eisen für die Reduktion der eingebauten Silberionen nach folgender Reaktion verantwortlich ist:

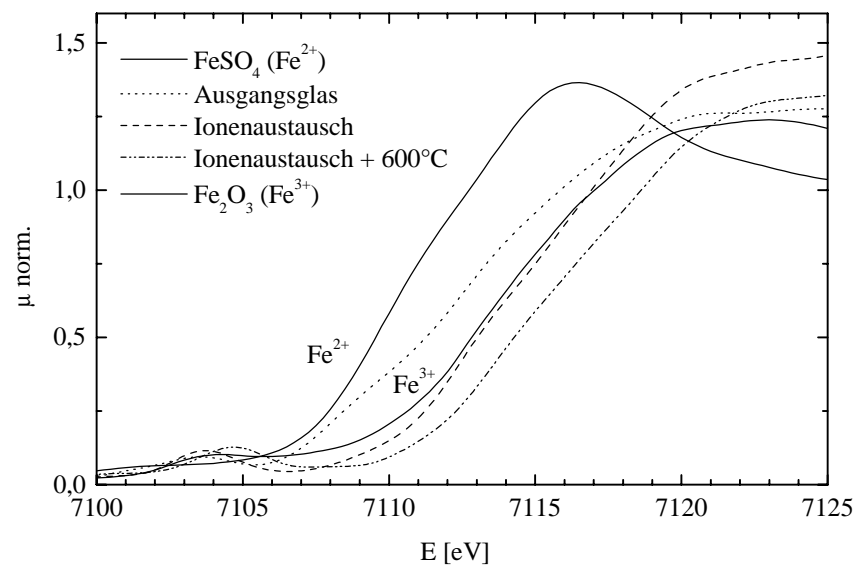


Abb.14: XANES-Spektren an der Fe K-Kante (gemessen in Fluoreszenz) nach den einzelnen Schritten des Ionenaustausches und der anschließenden Temperaturbehandlung zur Bildung von Silberpartikeln im Glas I (GI026), zusätzlich die Absorptionskanten der Referenzen FeSO_4 und Fe_2O_3 .

6.2. Grünglas

Um die Reduktion der Silberionen nach dem Ionenaustausch zu verbessern, wurde ein Glas verwendet, welches eine höhere Konzentration an Fe_2O_3 aufwies (siehe Tab. 1 Glas II). Auf Grund seiner Färbung wird dieses Glas auch als Grünglas bezeichnet. Der Ionenaustausch mit Proben aus diesem Glas II verlief analog zu dem des Glases I (siehe Tab. 2), aber schon die ersten EXAFS-Untersuchungen zeigten ein deutlich anderes Bild. Während an den Fouriertransformierten des Glases I nach dem Ionenaustausch und der Temperaturbehandlung der Ag-O-Peak dominierte, ist das bei dem Glas II umgekehrt. Hier ist der Peak, der die Ag-Ag-Korrelation widerspiegelt der bestimmende, während der Ag-O-Peak deutlich in den Hintergrund tritt (siehe Abb.15). Das allgemeine Bild der Fouriertransformierten ähnelt prägnant dem des kompakten Silbers und verdeutlicht damit die Existenz von kristallinen Silberpartikeln, was auch durch die Elektronenmikroskopie bestätigt wird [52]. Man kann über einen großen R-Bereich die einzelnen Silbersphären erkennen, lediglich die Peakhöhe ist im Vergleich zur Silberfolie geringer.

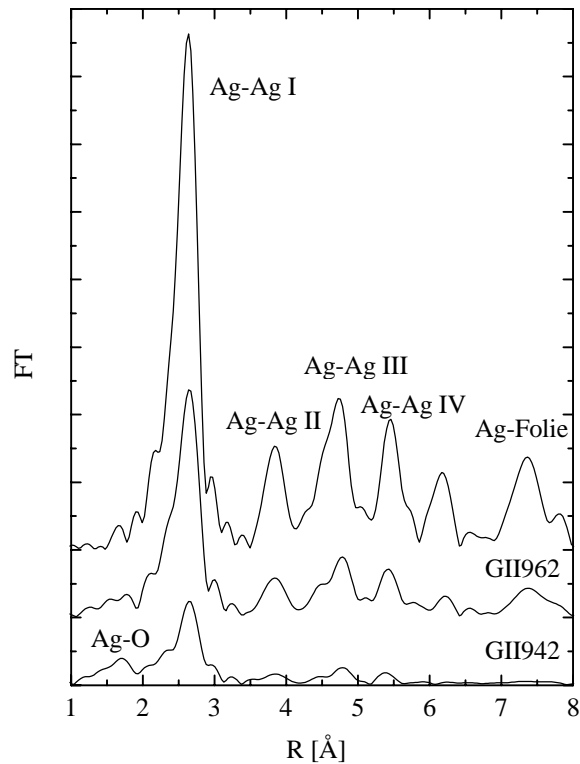


Abb.15: Fouriertransformierte der Silberfolie und der Proben GII962 und G942 bei 50 K

Schon an diesen qualitativen Ergebnissen ist zu erkennen, daß der Anteil an atomaren Silber als Bestandteil von kleinen Teilchen im Glas II deutlich größer als im Glas I ist. Aus diesem Grund beschränkten sich die Untersuchungen zu den Silberteilchen auf die Proben des Glases II.

Die XANES-Analyse an der Fe-K-Kante bezüglich der vorhandenen Valenzzustände lieferte für das Glas II ähnliche Ergebnisse wie für das Glas I. Die Spektren zeigen jedoch, daß die Kantenposition des Ausgangsglases dichter an der von Fe_2O_3 liegt, als es beim Glas I der Fall war. Dies bestätigt den größeren Anteil an Fe^{3+} im Glas II. Die gesamte Verschiebung der Absorptionskante vom Ausgangsglas bis hin zum ionenausgetauschten und bei 600°C temperaturbehandeltem Glas beträgt deshalb auch nur 1,5 eV, während beim Glas I eine Kantenverschiebung von 3 eV zu beobachten ist. Die Endpositionen sind bei beiden Gläsern nahezu identisch, woraus sich auf eine vollständige Oxidation des Fe^{2+} schließen läßt.

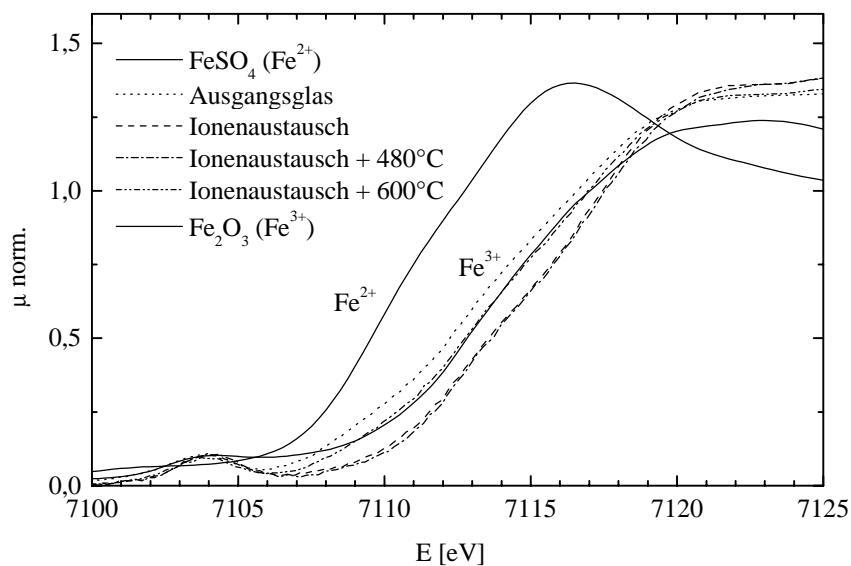


Abb.16: Absorptionsspektren an der Fe K-Kante nach den einzelnen Schritten des Ionenaustausches und der anschließenden Temperaturbehandlung zu Bildung von Silberteilchen im Glas II (GII961 bzw. GII941), zusätzlich die Absorptionskanten der Referenzen FeSO_4 und Fe_2O_3 .

Mit der EXAFS-Analyse für einem k -Bereich von 2 bis 10 \AA^{-1} konnte die Struktur der ersten Koordinationssphäre untersucht werden. Die Fouriertransformierten in Abbildung 17 zeigen im Vergleich mit dem Fe_2O_3 alle einen kürzeren Fe-O-Abstand und einen kleineren Debye-

Waller-Faktor. So wurde beispielsweise für das ionenausgetauschte Grünlas nach der Temperaturbehandlung bei 600°C ein Fe-O-Abstand R von 1,84 Å und ein Debye-Waller-Faktor σ^2 von 0,0075 Å² ermittelt. Die Ergebnisse für das Fe₂O₃ betragen dagegen $R=1,93$ Å bzw. $\sigma^2=0,0116$ Å². Dieser Effekt wurde bereits an anderen Gläsern (z.B. glasiges und kristallines NaFeSi₂O₆) beobachtet und mit der Bildung einer Tetraederkoordination interpretiert [53]. Die EXAFS-Analyse an den Grüngläsern lieferte eine Fe-O-Koordinationszahl von etwa 6. Das kann mit einer regelmäßigeren Oktaederumgebung des Eisens in den Gläsern im Vergleich zum kristallinen Fe₂O₃ erklärt werden. Die Reduktion der Silberione durch Fe²⁺ ist also mit der Bildung von regelmäßigen Fe-O-Oktaedern verbunden. Die Verkürzung der Bindungslängen zwischen Eisen und Sauerstoff weist auf eine höhere Bindungsenergie hin und trägt damit zusätzlich zur Verschiebung der Absorptionskante bei.

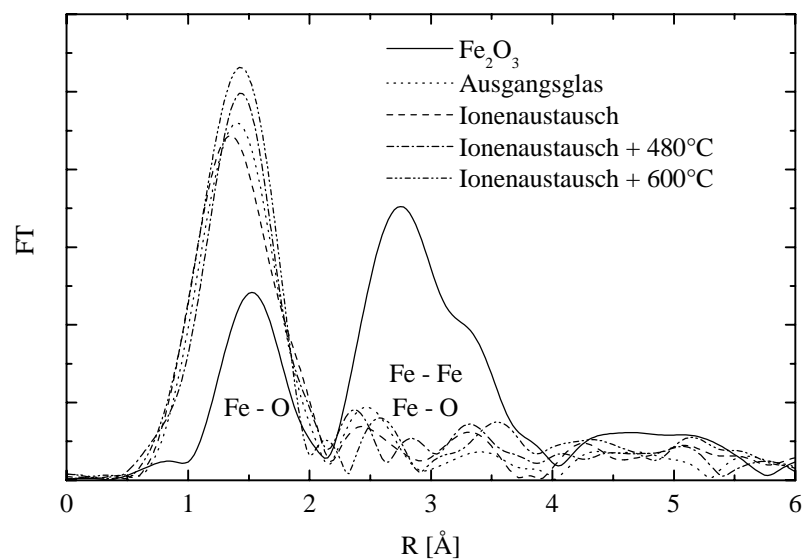


Abb.17: Fouriertransformierte der Absorptionsspektren während der Silberteilchenbildung im Glas II (GII961 bzw. GII941) und der Referenz Fe₂O₃

7. Silberteilchen in der Glasmatrix

7.1. Silber als kristalline Referenz

Als Silberprobe wurde eine hochreine Folie (Fa. Goodfellow, Reinheit 99,99%) mit einer Dicke von 0,025mm verwendet. Diese Silberfolie diente einerseits als Referenz für die EXAFS-Analyse, andererseits war sie der Ausgangspunkt bei der Betrachtung des Übergangs vom kompakten Silber zu den im Glas eingebetteten Silberteilchen und den damit verbundenen Veränderungen in der Struktur. Aus diesem Grund fand parallel zu den Glasproben die Messung und Auswertung an der Silberfolie in gleicher Art und Weise statt. Auf Grund der kristallinen Struktur konnte die Silberfolie vor allem bei tiefen Temperaturen (10 bzw. 50K) über einen großen Energiebereich (25200-27500 eV) gemessen werden, ohne daß das Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine anschließende Auswertung einschränken würde. Nach der Untergrundkorrektur erhält man damit EXAFS-Funktionen in einem k-Bereich zwischen 0 und 22 \AA^{-1} .

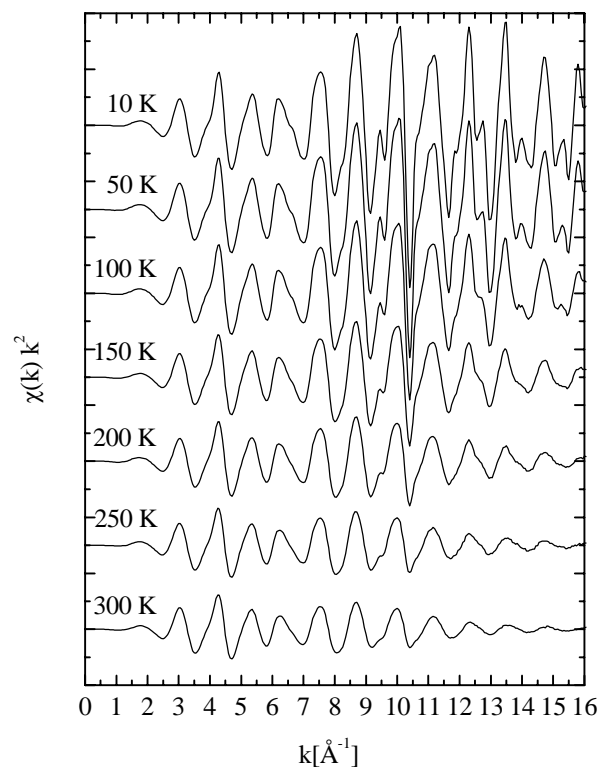


Abb.18: EXAFS-Funktionen gemessen an der Ag-Folie bei Temperaturen zwischen 10 und 300 K

Um die Vergleichbarkeit mit den Silberteilchen zu gewährleisten, erfolgte die Auswertung jedoch nur zwischen 2,7 und 18 Å⁻¹. Der Kantensprung μd an der Ag K-Kante (25514 eV) betrug 1,3. Die Probe wurde bei 10, 50, 100, 150, 200, 250 und 300K gemessen.

Die EXAFS-Analyse der Messungen vollzog sich in zwei Schritten. Zuerst wurde das bei 10 K gemessene Spektrum separat ausgewertet. Dafür wurde die EXAFS-Funktion von 2,7 - 18 Å⁻¹ fouriertransformiert und zwischen 1,7 und 6 Å mit den berechneten Amplituden- und Phasenfunktionen angepaßt. Dieser Bereich entspricht dem Abstand der vier nächsten Nachbaratome bzw. den Streupfaden 1-14 (siehe Tab. 3). Die Auswahl des k-Bereichs für die Fouriertransformation erfolgte, wie auch bei allen folgenden Analysen, mit einer Hanning-Fensterfunktion. Die Fit-Parameter waren N , R , ΔE_0 , S_0^2 und σ^2 . Die tiefe Temperatur (10 K) und der damit zu vernachlässigende anharmonische Anteil am Wechselwirkungspotential zweier benachbarter Silberatome erlaubte es, den C_3 -Parameter Null zu setzen. Die besten Fit-Resultate waren $N=11,8$, $R=2,88$ Å, $S_0^2=0,98$, $\Delta E_0=1,4$ eV und $\sigma^2=0,0028$ Å². Die Werte für N , S_0^2 und ΔE_0 wurden für die Auswertungen der bei höheren Temperaturen gemessenen Spektren verwendet und bei allen Temperaturen konstant gehalten. In einem zweiten Schritt erfolgte ein Fit gleichzeitig an die EXAFS-Funktionen des gesamten Temperaturbereichs mit UWXAFS. Die Variablen waren hier R , σ^2 und C_3 , wobei der C_3 -Wert für die 10 K –Messung aus den oben bereits erwähnten Gründen Null gesetzt wurde.

T [K]	R [Å]	$\sigma^2 \cdot 10^{-2}$ [Å ²]	$C_3 \cdot 10^{-4}$ [Å ³]
10	2,878	0,28	0
50	2,880	0,31	0,1
100	2,883	0,42	0,4
150	2,886	0,57	0,8
200	2,888	0,73	1,4
250	2,892	0,89	2,0
300	2,894	1,05	2,9

Tab.9: Ergebnisse des EXAFS-Fits an die Fouriertransformierten der Absorptionsspektren der Silberfolie. Die Fehler betragen $\Delta R = \pm 0,003$ Å, $\Delta \sigma^2 = \pm 0,05 \cdot 10^{-2}$ Å² und $\Delta C_3 = \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$ Å³.

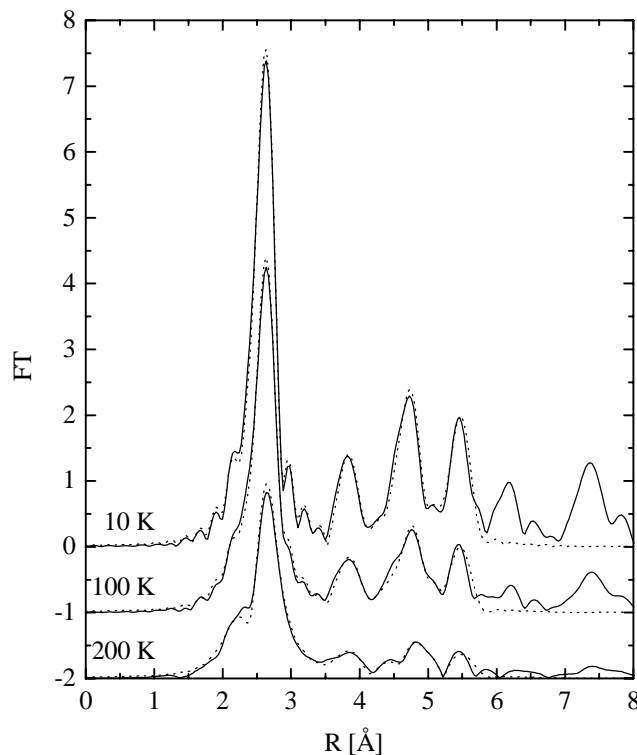


Abb.19: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Ag-Folie zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt) im Temperaturbereich von 10 bis 200 K.

Der Vorteil dieser simultanen Anpassung liegt darin, daß Größen, die für alle Spektren den gleichen Wert haben sollten, nur eine Fit-Variable belegen. Bei der Auswertung der Spektren der Silberfolie war das für die Debye-Temperatur, die das Programmmodul Feffit aus den Debye-Waller-Faktoren berechnet, der Fall. In der Tabelle 9 sind die Ergebnisse dieses Fits zusammengefaßt. Die Abbildung 19 zeigt die Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen bei 10, 100 und 200 K zusammen mit den besten Anpassungen ($\chi^2=0,0074$). Als Ausgangspunkt für die Werte der Debye-Waller-Faktoren bzw. der C3-Parameter dienten die Ergebnisse, die mit der Ratio-Methode (siehe Kap. 4.4.) gewonnen wurden. Der Unterschied zwischen den Endergebnissen des Fits und den Ausgangswerten der Ratio-Methode betrug sowohl für den Debye-Waller-Faktor als auch für den C3-Parameter maximal 5%.

In der Abbildung 20 sind die experimentellen Ergebnisse für den Ag-Ag-Abstand der ersten Koordinationssphäre in Abhängigkeit von der Meßtemperatur dargestellt. Als Vergleich

wurden zusätzlich Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten aus der Literatur [54] abgebildet. Man erkennt, daß die mit der EXAFS-Analyse gewonnen Ag-Ag-Abstände auch unter Berücksichtigung des Fehlers ($\Delta R = \pm 0,003 \text{ \AA}$) im gesamten Temperaturbereich oberhalb der Literaturwerte liegen. Bei tiefen Temperaturen (10 K) ist dieser Unterschied noch recht gering aber mit zunehmender Temperatur wächst er stetig an. Ähnliche Ergebnisse erhielt Dalba an AgI [55] und CdSe [56]. Die Ursache für die größeren EXAFS-Ergebnisse ist die Tatsache, daß mit dieser Methode ein mittlerer Abstand bestimmt wird, der sich aus den thermischen Schwingungen der Atome sowohl parallel als auch senkrecht zur Bindungsachse ergibt.

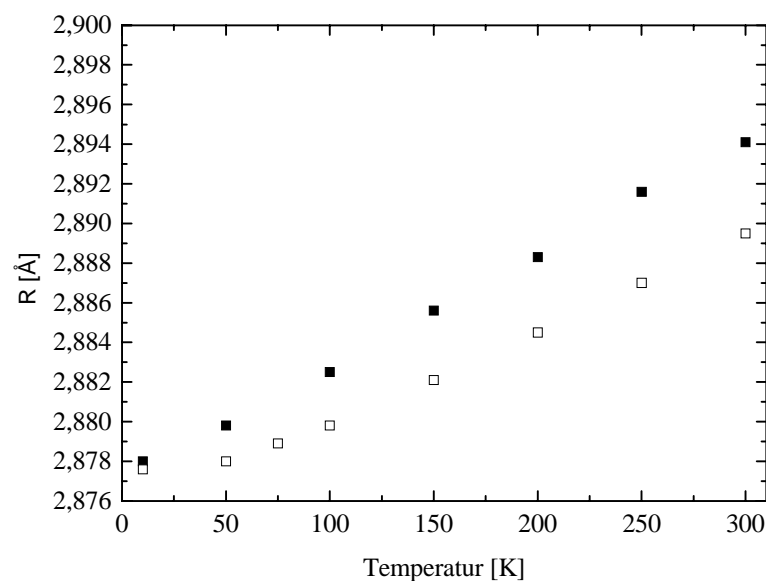


Abb.20: Vergleich der Ag-Ag-Abstände der Silberfolie (■) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (□)

Um diesen Effekt zu interpretieren, schlugen Stern [57] und andere Autoren [55,56] einen Korrekturterm σ_{\perp}^2 vor, welcher die mittlere quadratische Abweichung der interatomaren Abstände beschreibt, die im Gegensatz zu dem bisher berücksichtigten Debye-Waller-Faktor σ^2 senkrecht zu der Bindung des betrachteten Atompaars wirkt. Damit ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zu dem mit EXAFS ermittelten Abstand zweier benachbarter Silberatome der Form:

$$R = R_0 + \frac{\sigma_{\perp}^2}{R_0} - \frac{3k\sigma^4}{k_B T} \quad (14),$$

wobei R_0 den Gleichgewichtsabstand bei 0 K angibt. Bleibt der Term σ_{\perp}^2/R_0 bei der EXAFS-Analyse unberücksichtigt, führt das zu einem zu großen Ag-Ag-Abstand. Da σ_{\perp}^2 ebenso wie σ^2 mit steigender Temperatur wächst, wäre das auch eine Begründung für die zunehmende Abweichung der EXAFS-Ergebnisse von den thermodynamisch bestimmten Ag-Ag-Abständen mit ansteigender Temperatur.

Die endgültige Bestätigung dieser Annahme macht die Verknüpfung einer theoretischen Beschreibung der Schwingungsspektren, z.B. von Atomen in kristallinem Silber, mit den EXAFS-Daten notwendig. Eine solche Theorie liegt jedoch noch nicht vor.

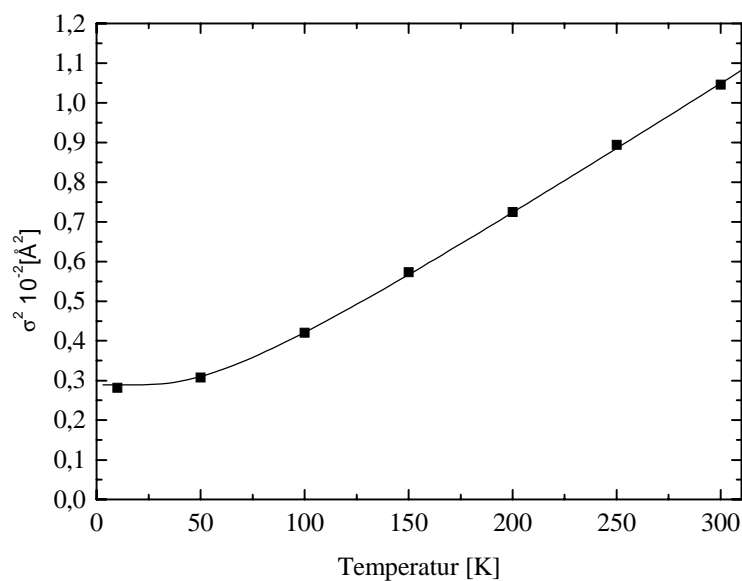


Abb.21: Debye-Waller-Faktoren als Ergebnis des EXAFS-Fits für die Silberfolie (■) mit einer Anpassung zur Bestimmung der Einsteintemperatur (durchgezogene Linie)

Die in Abbildung 21 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors führt mit Hilfe der Gleichung 15 in guter Übereinstimmung mit thermodynamischen Daten zu einer Einsteintemperatur von 165 K.

Auf Grund der Unterschiede zu den thermodynamischen Daten konnten die mit EXAFS ermittelten Ag-Ag-Abstände nicht für die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet werden. Deshalb wurde die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors (Abb.21) und des C_3 -Parameters (Abb.22) genutzt, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Kap. 4.5.) der Ag-Ag-Korrelation zu bestimmen (Abb.23).

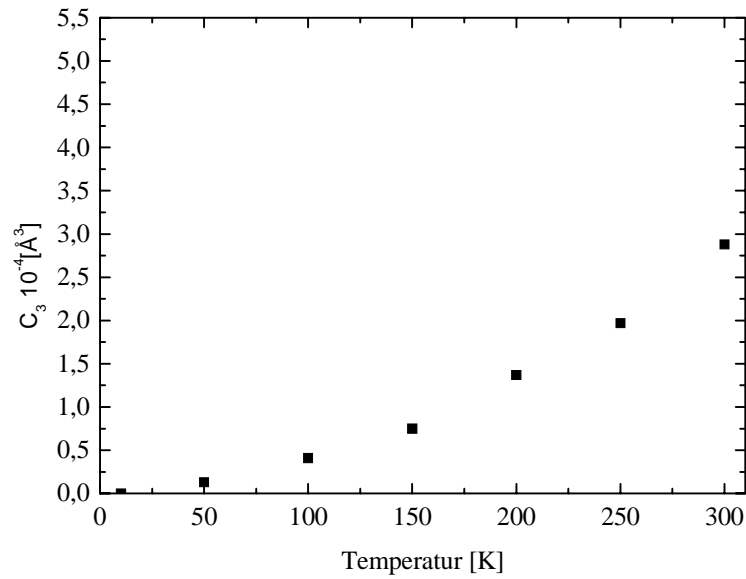


Abb.22: C₃-Parameter als Ergebnis des EXAFS-Fits für die Silberfolie

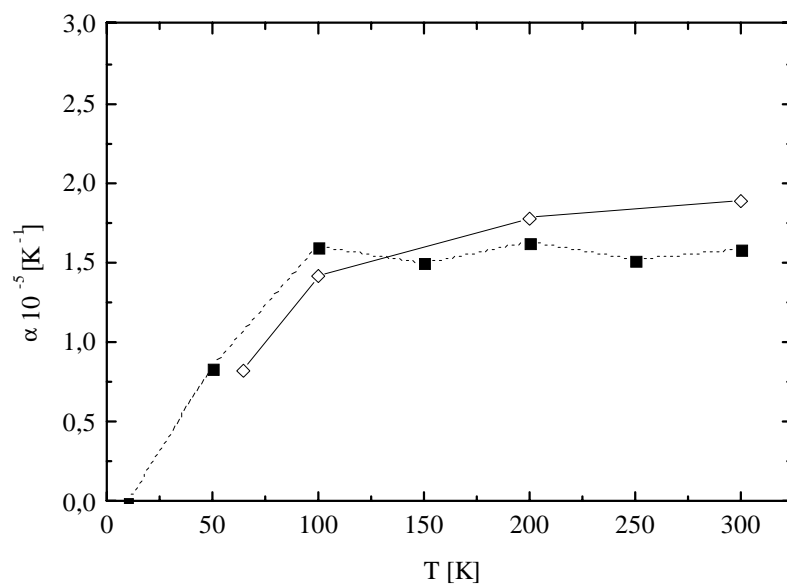


Abb.23: Thermischer Ausdehnungskoeffizient der gemessenen Silberfolie (gestrichelt) verglichen mit den thermodynamischen Daten für kristallines Silber aus der Literatur [54] (durchgezogen). Der Fehler der Meßdaten betrug $\Delta\alpha = \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Die im Rahmen der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den thermodynamischen Daten für kristallines Silber bestätigen die Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

7.2. Ionenausgetauschte Grüngläser nach einmaliger Temperaturbehandlung

Die Proben GII961 und GII941 wurden beide einem Ionenaustausch in eine Schmelze mit 0,05 % AgNO_3 und 99,95 % NaNO_3 bei 330°C für einen Zeitraum von 291 h unterzogen. Die anschließende Temperaturbehandlung der Probe GII941 fand bei 480°C statt und dauerte 168 h, während die Probe GII961 für 22 h bei 600°C getempert wurde. Ziel dieser verschiedenen Temperaturbehandlungen ist die Bildung von Silberteilchen mit unterschiedlicher Größe und jeweils möglichst monodisperser Größenverteilung. Während des Ionenaustausches weit unterhalb von T_G gelangen die Silberionen durch Diffusion in die Glasproben und werden bereits in dieser Phase zum Teil reduziert. Mit der Austauschzeit läßt sich die Silberkonzentration über den Probenquerschnitt steuern. Die anschließende Temperaturbehandlung dient neben der Fortsetzung der Reduktion hauptsächlich der Aggregation der reduzierten Silberatome zu kleinen Teilchen. Da die Beschreibung dieser Vorgänge bis jetzt nur qualitativ möglich ist, sind Experimente erforderlich, um spezielle Konfigurationen zu erreichen. Mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probenquerschnitte konnte die Größenverteilung der Teilchen bestimmt werden. Die Teilchengrößen für eine bestimmte Eindringtiefe sind jeweils gaußverteilt. Aus diesen Größenverteilungen wurden die jeweiligen mittleren Teilchengrößen ermittelt und damit die Angabe der Teilchengröße in Abhängigkeit von der Eindringtiefe ermöglicht (siehe Abb. 24).

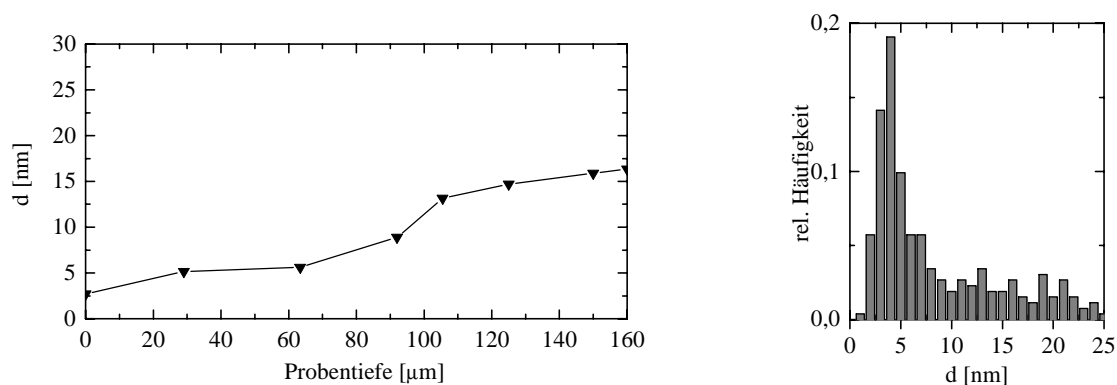


Abb.24: Größenverteilung der Probe GII941 senkrecht zur Oberfläche bei einer Gesamtproben-dicke von $320\ \mu\text{m}$ (links) und relative Häufigkeit der gemessenen Teilchengrößen (rechts).

Da bei den EXAFS-Messungen eine Mittelung über alle in der Probe vorkommenden Silberteilchen erfolgt, ist es sinnvoll, eine mittlere Teilchengröße der gesamten Probe zu bestimmen. Für die Probe GII941 erhält man aus der Häufigkeit für die einzelnen Teilchengrößen eine Gesamtverteilung mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3,9 nm. Dabei fließen hauptsächlich die kleinen, randnahen Teilchen in die Bestimmung ein, wie man an der Darstellung der relativen Häufigkeit der beobachteten Teilchengrößen erkennen kann (siehe Abb. 24).

Die an der Probe GII961 gemessenen Teilchengrößen liegen über den Werten der Probe GII941. Am Tiefenprofil (Abb. 25) erkennt man, daß die mittlere Teilchengröße ab einer Tiefe von etwa 80 μm relativ stark ansteigt. Bei Eindringtiefen um 150 μm , was bei diesen Proben der Mitte des Querschnitts entspricht, wurden sehr große Partikel mit Durchmessern deutlich über 40 nm beobachtet. Diese führen aufgrund der Lichtstreuung zu einer weißlich trüben Färbung des Glases. Die Größenverteilung der Silberpartikel, gemittelt über die gesamte Probe, ergibt einen mittleren Teilchendurchmesser von 5,1 nm.

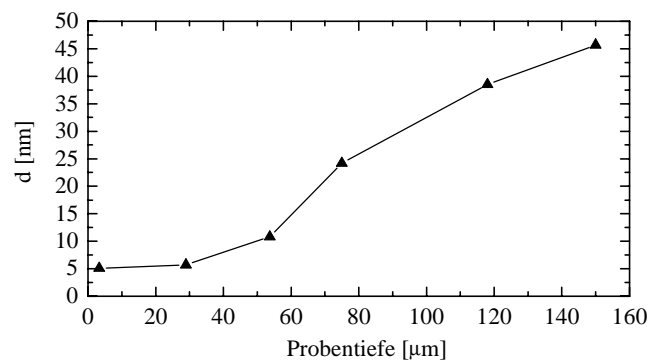


Abb.25: Größenverteilung der Probe GII961 senkrecht zur Oberfläche bei einer Gesamtprobendicke von 300 μm .

Die EXAFS-Spektren haben auf Grund der amorphen Struktur der Glasproben ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (siehe Abb. 26) als die Spektren der Silberfolie, so daß die Messungen sich auf einen Energiebereich von 25230 eV bis 27000 eV beschränkten. Der Kantensprung μd betrug bei beiden Proben etwa 0,2, wobei 8 Scheiben der Probe GII961 bzw. 9 Scheiben der Probe GII941 für jede Messung bei 10, 50, 100, 200 und 300 K verwendet wurden.

Genau wie bei der Silberfolie fand zunächst eine Anpassung an die bei 10 K gemessenen Spektren der Proben GII961 bzw. GII941 statt. Dafür wurde die EXAFS-Funktion von $2,7 - 18 \text{ \AA}^{-1}$ fouriertransformiert und zwischen $1,3$ und 6 \AA mit den berechneten Amplituden- und Phasenfunktionen angepaßt. Zusätzlich zu den Ag-Ag-Sphären wurde bei den Gläsern noch eine Ag-O-Korrelation berücksichtigt, deren Bindungslänge noch unter der der ersten Ag-Ag-Bindung liegt. Diese Ag-O-Korrelation spiegelt die Beiträge der Silberionen im Glas wider, welche hauptsächlich Sauerstoff in ihrer nahen Umgebung besitzen. Aus diesem Grund wurden die mit FEFF berechneten Amplituden- und Phasenfunktionen der ersten Ag-O-Sphäre von Ag_2O mit in den EXAFS-Fit einbezogen, um den ersten Peak in den Fouriertransformierten der Gläser anzupassen. So kam zu den bereits bei der Silberfolie verwendeten Streupfaden ein weiterer hinzu. Die Fit-Parameter waren ΔE_0 , R , σ^2 , C_3 , N und N_O . Im Vergleich zur Silberfolie wurden zusätzlich der C_3 -Parameter, die Koordinationszahlen N und N_O der Ag-Ag- bzw. der Ag-O-Bindungen variiert.

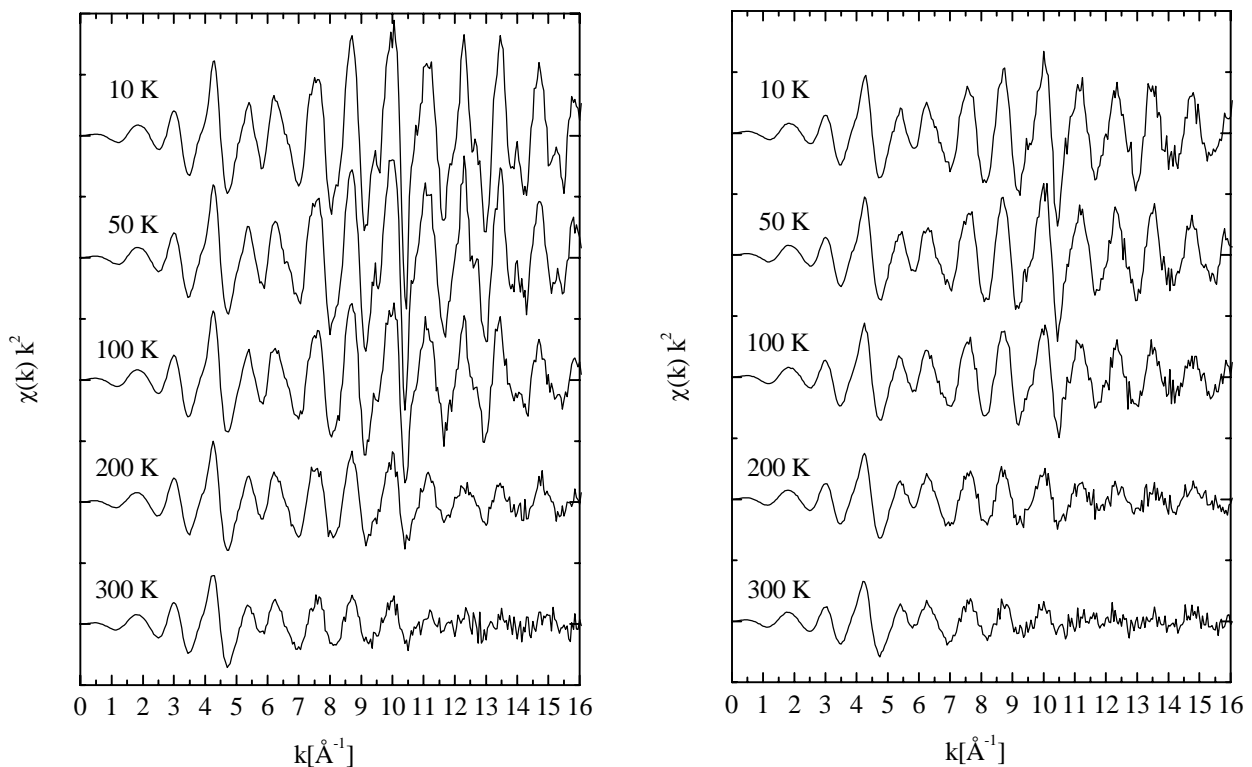


Abb.26: EXAFS-Spektren der Proben GII961 (links) und GII941 (rechts) bei unterschiedlichen Meßtemperaturen

Da durch den Anteil der Silberatome an der Oberfläche der Teilchen bzw. in kleinen Clustern und durch den Beitrag der Silberionen mit einer Reduzierung der Ag-Ag-Koordinationszahl im Vergleich zum kompakten Silber zu rechnen ist, kann N nicht als konstant angenommen werden. Aus diesem Grund wurde ein Faktor dN eingeführt, der die Anzahl der nächsten Nachbarn der einzelnen Koordinationssphären in gleichem Maße reduziert ($N_{fcc} * dN = N$). Die besten Resultate ließen sich mit folgenden Parametern erzielen: $\Delta E_0 = 1,9$ eV, $R = 2,893$ Å, $\sigma^2 = 0,0029$ Å², $C_3 = 0,00009$ Å³, $N = 6,1$ und $N_O = 0,9$ für die Probe GII961 bzw. $\Delta E_0 = 1,8$ eV, $R = 2,887$ Å, $\sigma^2 = 0,0035$ Å², $C_3 = 0,00009$ Å³, $N = 4,5$ und $N_O = 0,9$ für die Probe GII941. Die Ergebnisse für die Koordinationszahlen N und N_O sowie für ΔE_0 wurden bei den darauffolgenden Simultanfits mit UWXAFS für die Spektren im gesamten Temperaturbereich zwischen 10 und 300 K konstant gehalten, da genauso wie bei der Silberfolie für diese Parameter bei den verschiedenen Meßtemperaturen keine Veränderungen zu erwarten sind. Für die Simultanfits erfolgte die Fouriertransformation aller Spektren (10-300K) von 2,7 bis 14 Å⁻¹, da besonders bei den hohen Temperaturen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis oberhalb von 14 Å⁻¹ deutlich zunimmt (siehe Abb.26). Die Fouriertransformierte wurde dann zwischen 1 und 4 Å angepaßt. In diesem Bereich befinden sich eine Ag-O-Sphäre und die beiden ersten Ag-Ag-Sphären. Die Ergebnisse für die Bindungslänge R , den Debye-Waller-Faktor σ^2 und den C_3 -Parameter sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

T [K]	R [Å]		$\sigma^2 \cdot 10^{-2}$ [Å ²]		$C_3 \cdot 10^{-4}$ [Å ³]	
	GII961	GII941	GII961	GII941	GII961	GII941
10	2,889	2,884	0,30	0,37	0,4	0,5
50	2,891	2,887	0,33	0,41	0,5	1,2
100	2,893	2,889	0,45	0,52	0,6	1,4
200	2,897	2,894	0,76	0,83	1,6	2,6
300	2,900	2,899	1,12	1,18	2,8	4,6

Tab.10: Ergebnisse der EXAFS-Fits an die Fouriertransformierten der Absorptionsspektren der Proben GII961 und GII941 für die erste Ag-Ag-Sphäre. Die Fehler betragen $\Delta R = \pm 0,003$ Å, $\Delta \sigma^2 = \pm 0,05 \cdot 10^{-2}$ Å² und $\Delta C_3 = \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$ Å³.

Die mit der Ratio-Methode ermittelten Werte $\Delta\sigma^2$ bzw. ΔC_3 dienten wieder als Startwerte für die Anpassungen. Dabei betrug der maximale Unterschied zwischen den Ergebnissen der Ratio-Methode und denen des EXAFS-Fits bei den Debye-Waller-Faktoren 8 % und bei den C_3 -Parametern 20 %.

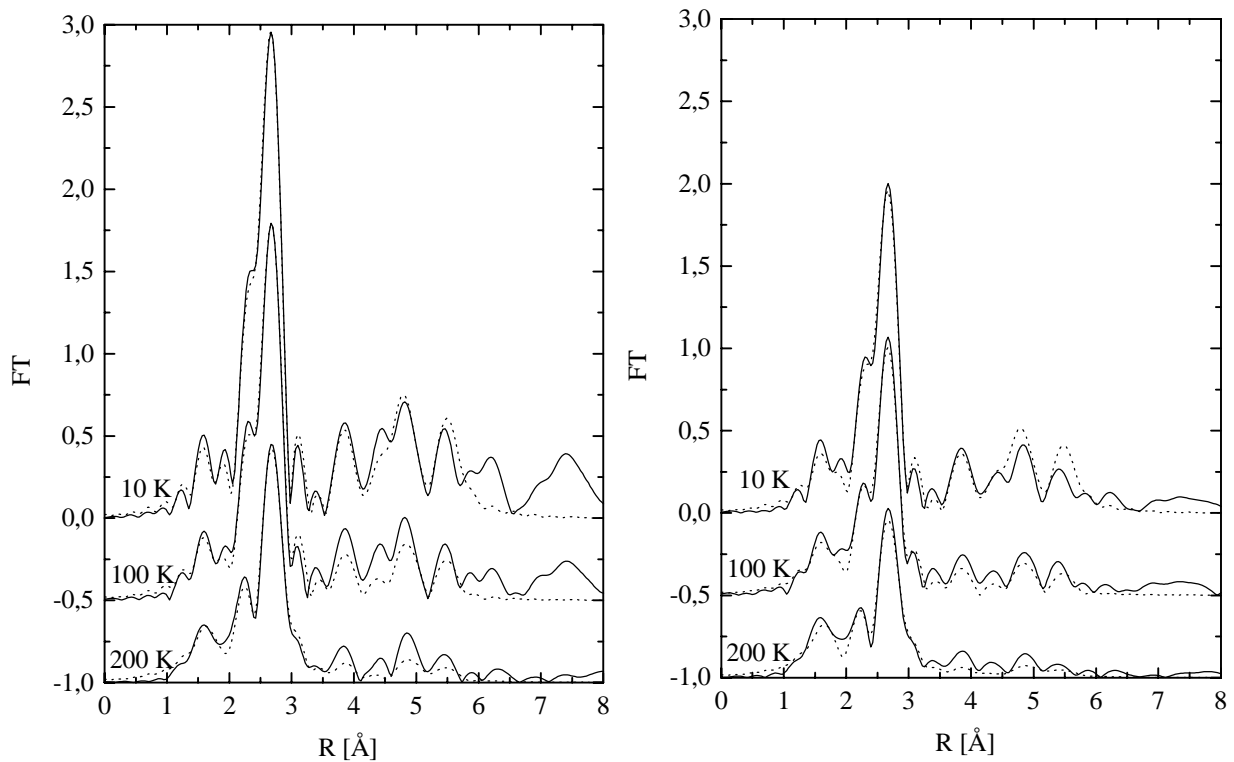


Abb.27: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Proben GII961 (links) und GII941 (rechts) zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt)

In der Abbildung 27 sind die Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen bei 10, 100 und 200 K zusammen mit den besten Anpassungen ($\chi_{\text{GII961}}^2=0,0195$, $\chi_{\text{GII941}}^2=0,0318$) dargestellt.

Die Ag-Ag-Koordinationszahl ist für die Teilchen in der Probe GII961 mit 6,1 nur noch etwa halb so groß wie die des kompakten Materials. Die Ursache für diese verringerte Koordinationszahl ist die Tatsache, daß es sich hier, wie bei allen mit EXAFS ermittelten Parametern, um gemittelte Größen handelt. Die Silberatome, welche in ionischer bzw. atomarer Form im Glas vorhanden sind und in ihrer nahen Umgebung kein weiteres Silberatom besitzen, tragen damit hauptsächlich zum Rückgang der Koordinationszahl bei. Einen weiteren Beitrag liefern die Atome, die sich an der Oberfläche der Silberteilchen befinden und damit auch weniger nächste Nachbarn besitzen, als Atome im Volumen der

Teilchen [58]. Bei Silberteilchen mit einer Größe von 5,1 nm führt dieser Effekt allein aber lediglich zu einer Koordinationszahl von 11. Für die Probe GII941 fällt die Ag-Ag-Koordinationszahl mit 4,5 auf Grund der kleineren Silberteilchen noch geringer aus. Die mit EXAFS ermittelte Zahl der Sauerstoffatome in der Ag-O-Koordination von Silber beträgt für beide Proben 0,9 und damit nur die Hälfte der typischen Silberumgebung im Glas (siehe Kap. 5.1.). Die Ursache hierfür ist ähnlich wie bei den Ag-Ag-Korrelationen. Die Silberatome im Volumen der Teilchen haben keine Sauerstoffatome in ihrer Umgebung und senken damit die mittlere Ag-O-Koordinationszahl.

Die Ag-Ag-Abstände in den Silberteilchen der Proben GII961 bzw. GII941 (siehe Abb. 28) liegen deutlich über den Werten des kompakten Silbers. Das gilt sowohl für die thermodynamischen Ergebnisse aus der Literatur, als auch für die eigenen mit EXAFS an einer Silberfolie bestimmten Ag-Ag-Abstände. Anstatt einer für kleine Teilchen typischen Gitterkontraktion wurde also eine Dilatation beobachtet. Hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigten diese Ergebnisse. Die Ursache für diesen Effekt ist in der Wechselwirkung zwischen Glas und Silberteilchen zu suchen. So kann es auf Grund des geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases im Vergleich zum Silber beim Abkühlen der Proben nach den Temperaturbehandlungen zur Ausbildung von Zugspannungen an der Teilchen-Glasmatrix-Grenzfläche kommen, die eine Dilatation der Silberteilchen zur Folge haben.

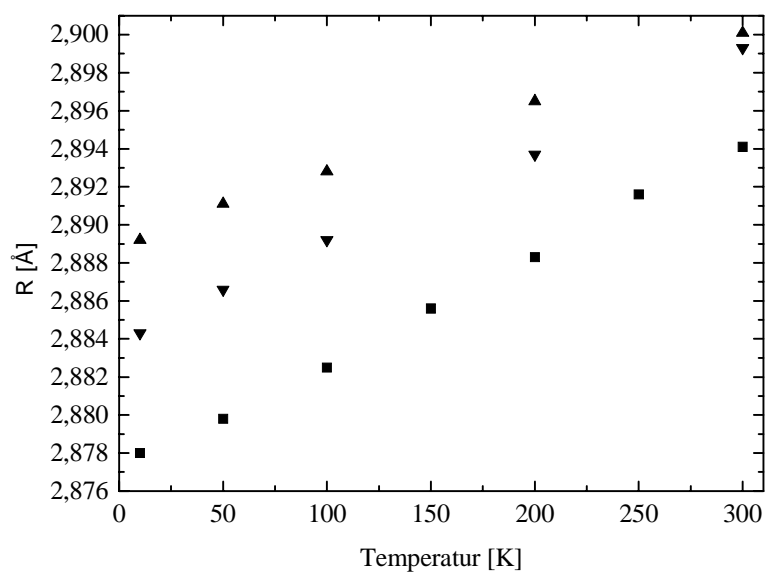


Abb.28: Vergleich der Ag-Ag-Abstände in den Silberteilchen der Proben GII961 (▲) und GII941 (▼) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

Für die kleineren Silberteilchen (\varnothing 3,9 nm) in der Probe GII941 war wegen der im Verhältnis zum Volumen größeren Oberfläche deshalb mit einer stärkeren Dilatation zu rechnen, als bei den größeren Teilchen (\varnothing 5,1 nm) der Probe GII961. Wie die Abbildung 28 zeigt, konnte dies jedoch nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist die Tatsache, daß die Temperaturregimes der Abkühlung bei beiden Proben unterschiedlich waren. So wurde die Probe GII961 von 600°C und die Probe GII941 lediglich von 480°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Damit wirkt sich auch der Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glasmatrix und der Silberteilchen bei der Probe GII941 geringer aus.

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors (Abb.29) der Silberteilchen mit der der Ag-Folie, so ist zu erkennen, daß es zwischen der Probe GII961 mit 5,1 nm großen Teilchen und dem kompakten Silber kaum Unterschiede gibt. Der Fit mit der Gleichung 15 liefert eine Einsteintemperatur von 160 K und damit eine leichte Verringerung gegenüber der Ag-Folie. Hinsichtlich der Schwingungszustände der Silberatome gibt es zwischen Teilchen dieser Größe, bei denen sich 29 % der ca. 3000 Atome an der Teilchenoberfläche befinden, und dem kompakten Material also kaum Unterschiede.

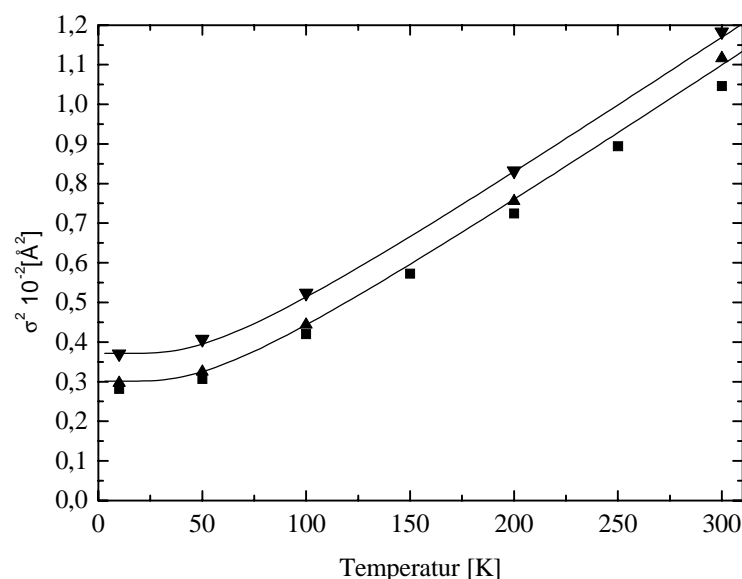


Abb.29: Vergleich der Debye-Waller-Faktoren in den Silberteilchen der Proben GII961 (▲) und GII941 (▼) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

Für kleinere Teilchen sollte der Einfluß der Oberfläche wesentlich stärker sein. Das bestätigen auch die Ergebnisse für die 3,9 nm großen Teilchen der Probe GII941. Hier befinden sich

36 % von etwa 1300 Silberatomen an der Oberfläche der Teilchen bzw. an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix. Der Debye-Waller-Faktor ist in einem harmonischen Einsteinmodell gegeben durch:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \Theta_E} \coth \left[\frac{\Theta_E}{2T} \right] \quad (15).$$

Er läßt sich unterteilen in einen temperaturabhängigen Beitrag σ_{dyn}^2 und einen Anteil σ_{static}^2 , der temperaturunabhängig ist. Für die Silberteilchen der Probe GII941 führt diese Unterteilung unter Verwendung der Gleichung 15 zu einer Einsteintemperatur von 160 K und einem statischen Debye-Waller-Faktor von $0,0009 \text{ \AA}^2$. Hervorgerufen wird dieser statische Anteil hauptsächlich von den Atomen an der Grenzfläche zwischen dem kristallinen Silberteilchen und der amorphen Glasmatrix. Deshalb nimmt σ_{static}^2 auch mit abnehmender Teilchengröße und dem damit verbundenen größeren Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen des Teilchens zu. Mit der Elektronenmikroskopie waren sphärische Teilchen zu beobachten, die überwiegend keine kristallinen Netzebenen (z. B. (111) o. (100)) an der Oberfläche aufwiesen. Damit werden die EXAFS-Ergebnisse unterstützt. Die Temperaturabhängigkeit von σ_{dyn}^2 , welche durch die Einsteintemperatur beschrieben wird, veranschaulicht die unterschiedlichen Schwingungseigenschaften von Oberflächen- und Volumenatomen. Während der größere statische Debye-Waller-Faktor bei den Silberteilchen mit einer Größe von 3,9 nm auf eine höhere statische Unordnung hinweist, zeigt die unveränderte Einsteintemperatur, daß das temperaturabhängige Schwingungsverhalten der Atome weitgehend unbeeinflußt von dem Größenunterschied der Silberteilchen bleibt.

Die Temperaturabhängigkeit des C3-Faktors (Abb. 30) zeigt prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie der Debye-Waller-Faktor. Für die Teilchen mit einem Durchmesser von 5,1 nm gibt es kaum Unterschiede zum kompakten Silber. Dagegen liegen die Werte für die kleineren Teilchen deutlich höher, was auf einen größeren anharmonischen Anteil am Schwingungsverhalten der Atome hindeutet. Ursache ist wiederum der größere Anteil an Atomen, die sich an der Oberfläche der Teilchen befinden und auf Grund fehlender Nachbaratome ein flacheres und unsymmetrischeres Potential registrieren.

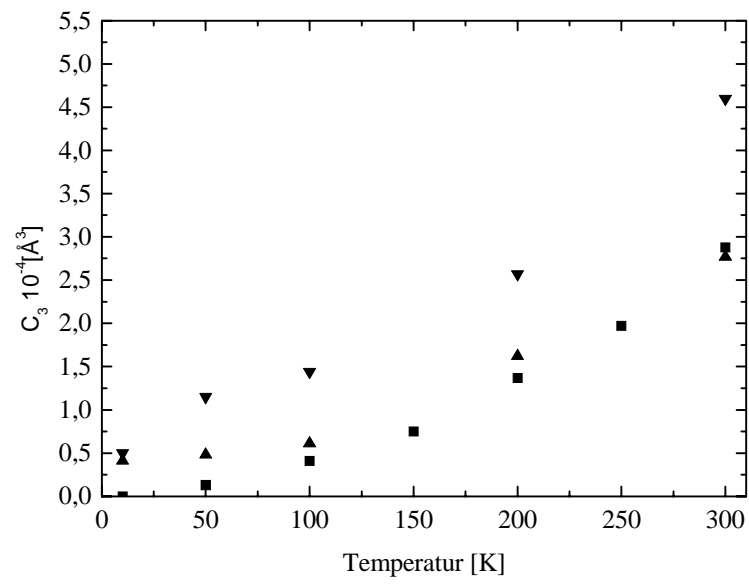


Abb.30: Vergleich der C₃-Parameter in den Silberteilchen der Proben GII961 (▲) und GII941 (▼) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

7.3. Ionenausgetauschte Grüngläser nach zweimaliger Temperaturbehandlung

Um die Silberteilchenbildung hinsichtlich einer homogeneren Größenverteilung weiter zu optimieren, wurde eine zweite Probenserie für die EXAFS-Untersuchungen hergestellt, wobei die Parameter, der sich an den Ionenaustausch anschließenden Temperaturbehandlung, variiert wurden. Ausgehend von der Probe GII961 sollte ein zusätzlicher Tempersschritt (580°C, 96h) die Teilchenbildung fortsetzen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an dieser Probe GII962 zeigten eine leichte Vergrößerung des mittleren Teilchendurchmessers auf 6 nm.

Der Ionenaustausch der Probe GII942 entsprach in etwa dem der Probe GII941. Die anschließende 95-stündige Temperaturbehandlung bei 410° C hatte das Ziel, die Homogenität der Ionenverteilung im Glas zu erhöhen. Bei diesen tieferen Temperaturen findet auch die Keimbildung statt, bevor es dann bei höheren Temperaturen (480°C) zum Keimwachstum bzw. zur Teilchenbildung kommt. Damit ist eine gleichmäßige Ionenverteilung auch die Voraussetzung für die Herstellung von Gläsern mit Silberteilchen einheitlicher Größe. Daß die veränderten Herstellungsbedingungen für die Probe GII942 zu kleineren Teilchen mit einer verbesserten Größenverteilung geführt hat, konnte mit der Elektronenmikroskopie bestätigt werden. Die mittlere Größe der Teilchen hat sich mit 2,5 nm deutlich verringert und der Anstieg des Teilchendurchmessers in Richtung Probenmitte fiel ebenfalls geringer aus (siehe Abb. 31).

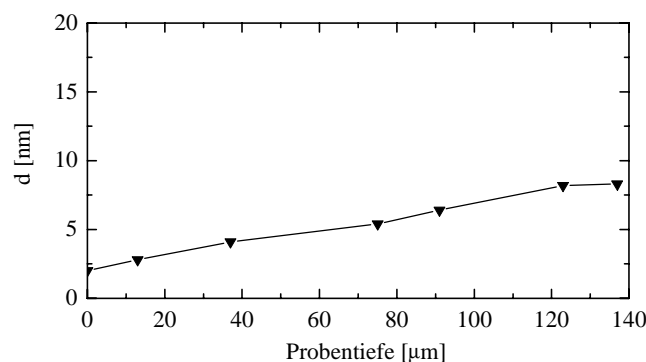


Abb.31: Profil der Größenverteilung der Probe GII942 senkrecht zur Oberfläche.

Die EXAFS-Spektren sind von ihrem Signal-zu-Rausch-Verhältnis vergleichbar mit den Proben GII961 bzw. GII941. Die Messungen erfolgten aus diesem Grund ebenfalls im Energiebereich von 25230 eV bis 27000 eV. Für die Messung der Probe GII962 wurden 12 Probenscheiben verwendet und damit ein Kantensprung von 0,3 leicht über dem von GII961 erreicht. An der Probe GII942 wurde mit 0,6 dagegen ein deutlich größerer Kantensprung als bei der Probe GII941 gemessen. Das lag zum einen an der mit 14 ebenfalls erhöhten Anzahl gemessener Scheiben aber auch an der verlängerten Austauschzeit (siehe Tabelle 2). Die Messungen erfolgten bei 50,100,150,200,250 und 300K.

Zu Beginn der Auswertung fand wieder eine Anpassung an die bei der tiefsten Temperatur, in diesem Fall 50 K, gemessenen Spektren der Proben GII962 bzw. GII942 statt. Der fouriertransformierte Bereich lag zwischen 2,7 und 18 \AA^{-1} . Der Fit an die Fouriertransformierte zwischen 1,3 und 6,0 \AA lieferte folgende Ergebnisse: $\Delta E_0=1,2$ eV , $R=2,889$ \AA , $\sigma^2=0,0032$ \AA^2 , $C_3=0,00003$ \AA^3 , $N=6,3$ und $N_0=0,6$ für die Probe GII962 bzw. $\Delta E_0=1,3$ eV , $R=2,884$ \AA , $\sigma^2=0,0045$ \AA^2 , $C_3=0,00008$ \AA^3 , $N=3,0$ und $N_0=1,0$ für die Probe GII942.

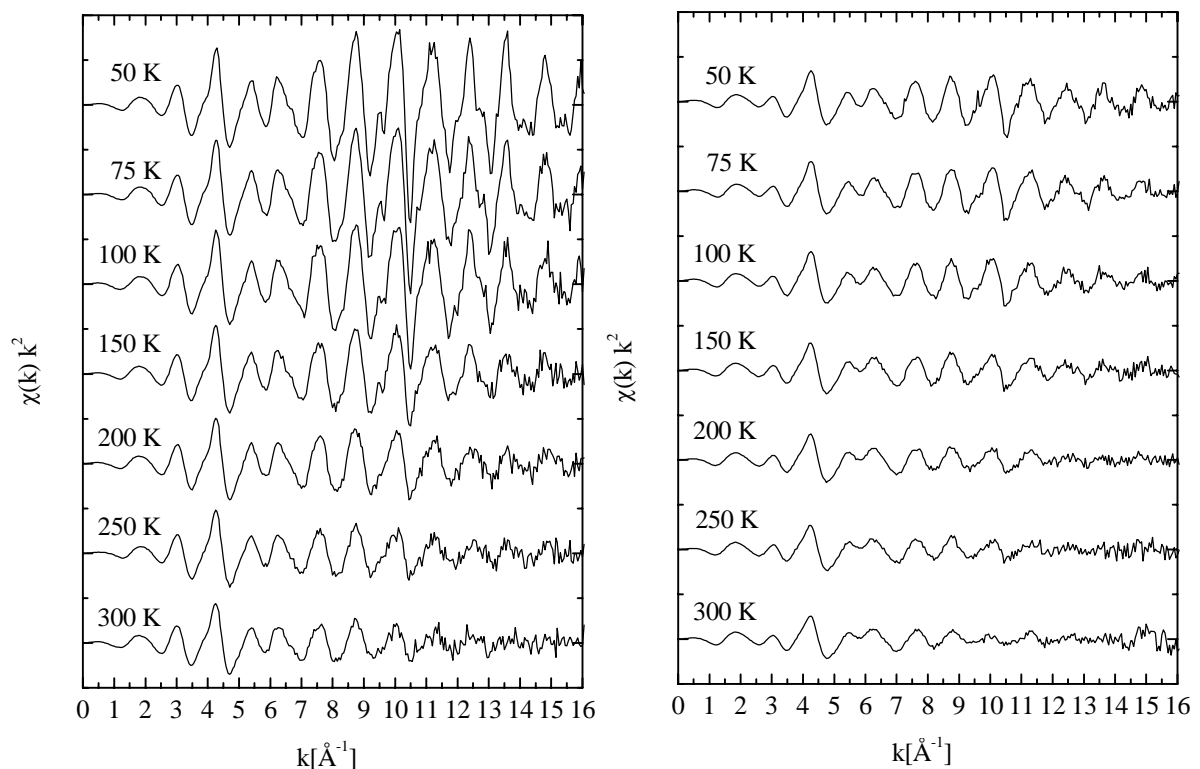


Abb. 32 EXAFS-Spektren der Proben GII962 (links) und GII942 (rechts) bei unterschiedlichen Meßtemperaturen

Um das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen bei höheren Temperaturen zu berücksichtigen und die Vergleichbarkeit zu den anderen Proben zu erhalten, wurde der k -Bereich aller Spektren auf 2,7 bis 14 \AA^{-1} beschränkt und die Fouriertransformierten zwischen 1 und 4 \AA simultan angepaßt, wobei mit Hilfe der Ratio-Methode wiederum zuerst die Debye-Waller-Faktoren und die C_3 -Parameter bestimmt wurden. Dabei betrug der maximale Unterschied zwischen den Ergebnissen der Ratio-Methode und denen des EXAFS-Fits bei den Debye-Waller-Faktoren 5 % und bei den C_3 -Parametern 25 %. In Tabelle 11 sind die Resultate des EXAFS-Fits zusammengefaßt.

T [K]	R [\AA]		$\sigma^2 \cdot 10^{-2} [\text{\AA}^2]$		$C_3 \cdot 10^{-4} [\text{\AA}^3]$	
	GII962	GII942	GII962	GII942	GII962	GII942
50	2,889	2,882	0,33	0,50	0,4	0,8
75	2,890	2,883	0,39	0,55	0,6	1,0
100	2,891	2,884	0,43	0,61	0,8	1,3
150	2,893	2,886	0,61	0,75	0,9	1,6
200	2,894	2,888	0,75	0,94	1,7	2,5
250	2,897	2,891	0,93	1,05	2,2	3,3
300	2,899	2,893	1,10	1,26	2,7	4,4

Tab.11: Ergebnisse der EXAFS-Fits an die Fouriertransformierten der Absorptionsspektren der Proben GII962 und GII942 für die erste Ag-Ag-Sphäre. Die Fehler betragen $\Delta R = \pm 0,005 \text{\AA}$, $\Delta \sigma^2 = \pm 0,05 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^2$ und $\Delta C_3 = \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^3$.

Die Koordinationszahl der Silberteilchen in der Probe GII962 beträgt 6,3 und liegt damit etwas über den Werten, die für die Probe GII961 ermittelt wurden. Die Ursache dafür sind die etwas größeren Teilchen und die Tatsache, daß durch die längere Temperaturbehandlung weniger Silber in Form einzelner Atome bzw. Ionen im Glas vorliegt. Damit ist auch die geringere Ag-O-Koordinationszahl von 0,6 zu erklären. Die mit 2,5 nm deutlich kleineren Teilchen in der Probe GII942 führten zu einer Ag-Ag-Koordinationszahl von 3,0 und einer Ag-O-Koordinationszahl von 1,0.

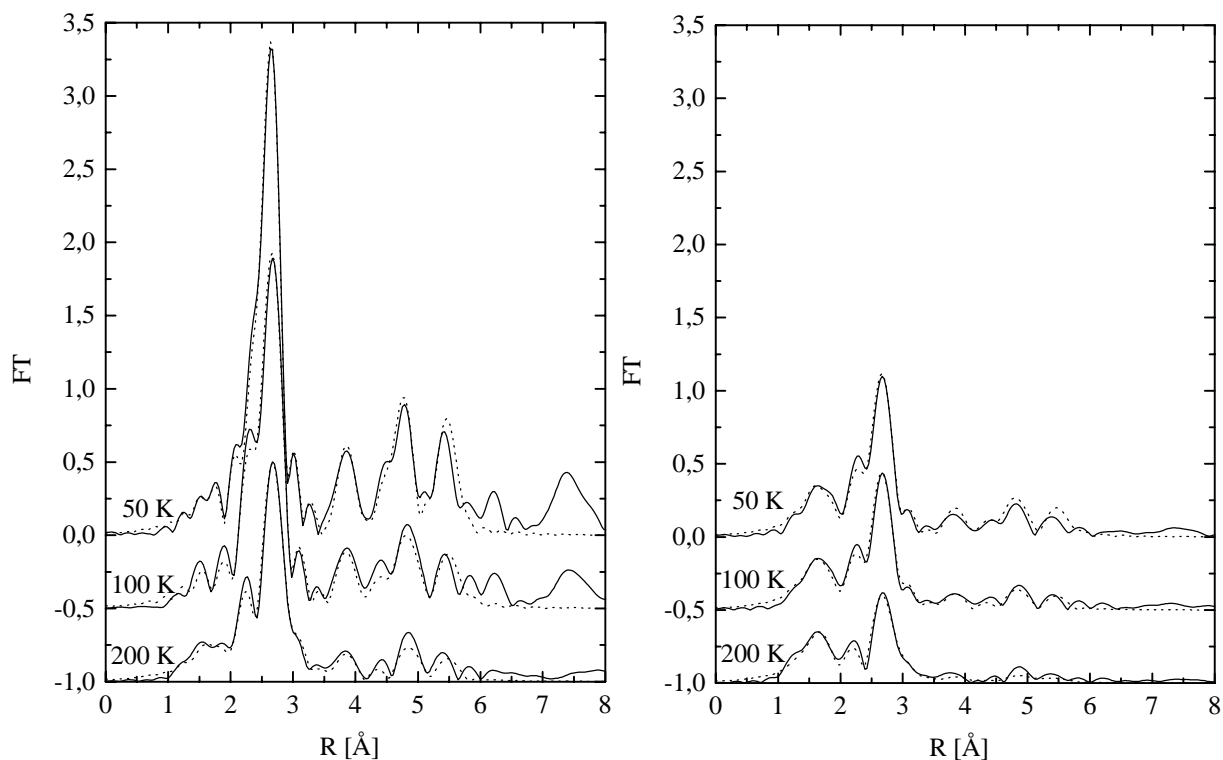


Abb.33: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Proben GII962 (links) und GII942 (rechts) zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt)

In der Abbildung 33 kann man die gute Übereinstimmung zwischen den Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen und den Anpassungen ($\chi_{\text{GII962}}^2=0,0148$, $\chi_{\text{GII942}}^2=0,0339$) erkennen.

Die Ag-Ag-Abstände in den 6 nm großen Silberteilchen der Probe GII962 sind etwas geringer als die Ergebnisse der Probe GII961. Da der Unterschied in der Probenpräparation von GII962 nur in einem zusätzlichen Tempersschritt bei 580°C besteht, kann angenommen werden, daß es während dieser Temperaturbehandlung zu geringen Relaxationsprozessen der Glasmatrix gekommen ist, welche die Spannungszustände zwischen Glasmatrix und Silberteilchen reduzierten. Außerdem erfolgte die Abkühlung von einem niedrigeren Niveau (580°C), was auch eine geringere Dilatation zur Folge haben kann. Die mit 2,5 nm kleinsten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Silberteilchen der Probe GII942 besaßen auch die geringsten Abstände zwischen zwei benachbarten Silberatomen. Wie man in der Abb. 34 erkennen kann, bewegen sie sich im Bereich der Ergebnisse für das kompakte Silber. Wie schon erwähnt, darf bei der Diskussion der Dilatation nicht die Grenzflächenspannung der

Teilchen vernachlässigt werden. Sie scheint in diesem Fall die Ursache für die deutlich geringere Dilatation zu sein.

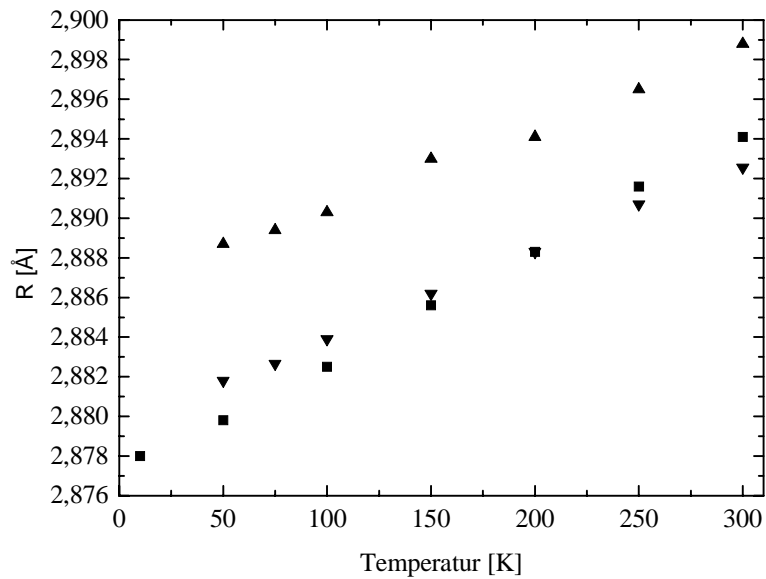


Abb.34: Vergleich der Ag-Ag-Abstände in den Silberteilchen der Proben GII962 (▲) und GII942 (▼) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

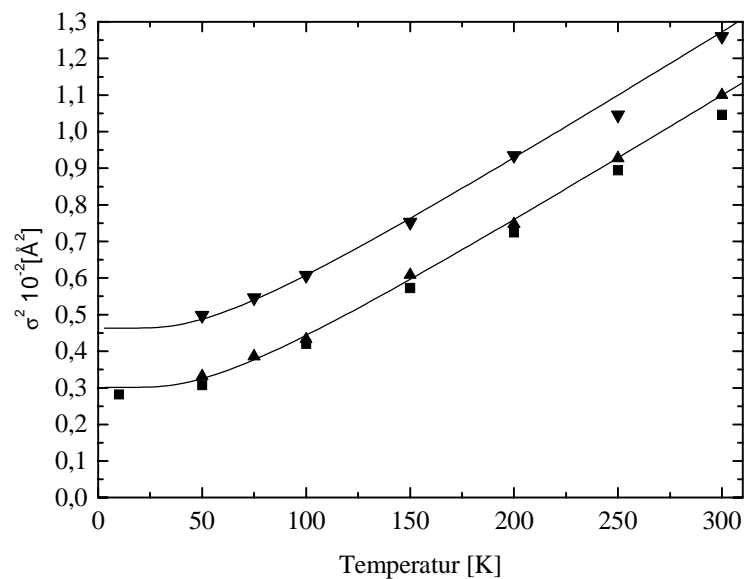


Abb.35: Vergleich der Debye-Waller-Faktoren in den Silberteilchen der Proben GII962 (▲) und GII942 (▼) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

Wie man in der Abbildung 35 erkennt, liegen die Debye-Waller-Faktoren der 6 nm großen Teilchen nur geringfügig über denen der Silberfolie. Im Vergleich mit der Probe GII961 ist kein Unterschied erkennbar. Die Silberteilchen mit einer Größe von 2,5 nm besitzen dagegen deutlich größere Debye-Waller-Faktoren. Der Grund hierfür ist der relativ große Anteil an Silberatomen, die sich auf der Oberfläche der Teilchen bzw. an der Grenzfläche zwischen Silberteilchen und Glasmatrix befinden und damit zu einem deutlich größeren statischen Debye-Waller-Faktor σ_{static}^2 beitragen. Während bei den 6 nm großen Teilchen der Probe GII962 von den ca. 4000 Atomen lediglich 25% an der Teilchenoberfläche lokalisiert sind, befinden sich von den 309 Atomen der 2,5 nm großen Teilchen der Probe GII942 bereits 50% an der Oberfläche der Teilchen. Dies führt sowohl zu einem größeren Debye-Waller-Faktor, als auch zu erhöhten C3-Faktoren (siehe Abb. 36).

Die Darstellung der C₃-Faktoren in Abhängigkeit von der Temperatur in der Abbildung 36 zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit Ergebnisse, die mit denen der Proben GII961 bzw. GII941 vergleichbar sind. Eine signifikante Vergrößerung der C3-Faktoren gegenüber der Silberfolie ist nur bei den kleineren Silberteilchen (2,5 nm) der Probe GII942 zu erkennen.

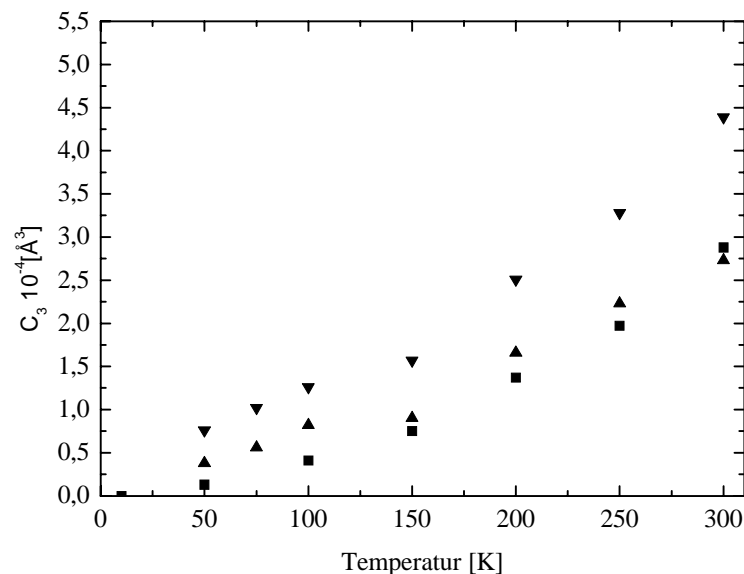


Abb.36: Vergleich der C₃-Parameter in den Silberteilchen der Proben GII962 (▲) und GII942 (▼) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

7.4. Ionenausgetauschte Grüngläser nach verlängerten Austausch- und Temperzeiten

Da beim Ionenaustausch der Einbau der Silberionen durch die Diffusion erfolgt, ist es wichtig, möglichst dünne Glasproben zu verwenden. Aus diesem Grund wurden aus den 4 mm dicken Grünglasscheiben für die Proben GII961, GII941, GII962 und GII942 etwa 300 μm dünne Stücke durch mehrere Schleif- und Poliervorgänge hergestellt. Für die Proben GII943 und GII944 wurden diese recht aufwendigen und zeitintensiven Abdünnvorgänge bis zu einer Dicke von 210 bzw. 170 nm fortgesetzt, um die Homogenität des Ioneneinbaus weiter zu optimieren. Zusätzlich sollten verlängerte Austausch- bzw. Temperzeiten die Größenverteilung der Teilchen weiter verbessern. Die mit der Elektronenmikroskopie ermittelten mittleren Größen der Silberteilchen in den Proben GII943 und GII944 sind mit 3,5 bzw. 3,2 nm sehr ähnlich und liegen etwas über der mittleren Größe der Teilchen in der Probe GII942 (2,5 nm). Die Größenverteilung ist jedoch deutlich homogener, als bei allen bisherigen Proben (siehe Abb. 37).

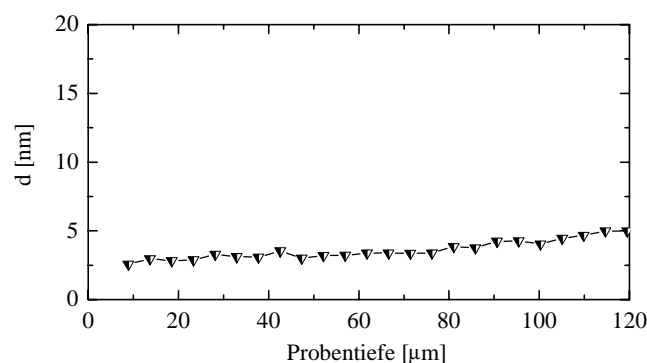


Abb.37: Profil der Größenverteilung der Probe GII943 senkrecht zur Oberfläche.

So besitzen die größten in der Probenmitte untersuchten Silberteilchen der Proben GII943 und GII944 einen Durchmesser von lediglich 5,0 bzw. 5,6 nm. Sie sind damit deutlich kleiner als die beispielsweise 8 nm großen Teilchen in der Probe GII942. Bei den Teilchen der Probe GII943 befinden sich 39 % der ca. 1000 Atome an der Teilchenoberfläche, während es bei der Probe GII944 mit 41 % von insgesamt 800 etwas mehr sind.

Die Messungen an den Proben erfolgten in einem Energiebereich von 25230 bis 27000 eV bei Temperaturen von 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 und 280 K. Für beide Proben

wurden jeweils 14 Probenscheiben verwendet und damit ein Kantensprung von etwa 0,5 erzielt. Analog zu den vorherigen Untersuchungen fand zunächst für die bei 10 K gemessenen Proben GII943 und GII944 ein separater Fit an die Fouriertransformierten zwischen 1,3 und 6,0 Å statt.

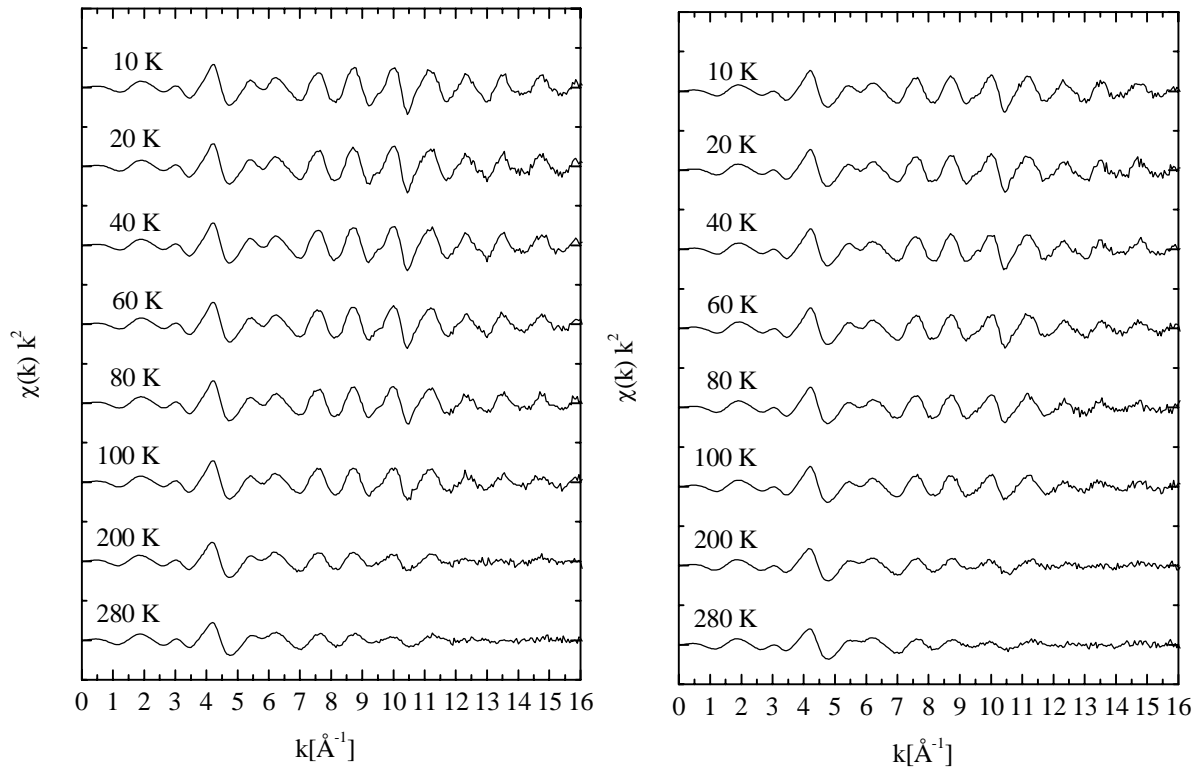


Abb.38: EXAFS-Spektren der Proben GII943 (links) und GII944 (rechts) bei unterschiedlichen Meßtemperaturen

Die Resultate waren: $\Delta E_0=1,9$ eV , $R=2,886$ Å, $\sigma^2=0,0040$ Å² , $C_3=0,00005$ Å³ , $N=2,4$ und $N_O=1,2$ für die Probe GII943 bzw. $\Delta E_0=1,90$ eV , $R=2,884$ Å, $\sigma^2=0,0043$ Å² , $C_3=0,00004$ Å³ , $N=2,2$ und $N_O=1,1$ für die Probe GII944. Für den Simultanfit wurden alle Spektren im Bereich von 2,7 bis 14 Å⁻¹ fouriertransformiert und nach der Bestimmung der Debye-Waller-Faktoren bzw. der C_3 -Parameter mittels Ratio-Methode zwischen 1 und 4 Å angepaßt. Dabei betrug der maximale Unterschied zwischen den Ergebnissen der Ratio-Methode und denen des EXAFS-Fits bei den Debye-Waller-Faktoren 10 % und bei den C_3 -Parametern 11 %. Die Ergebnisse des EXAFS-Fits der Proben GII943 und GII944 unterscheiden sich nur minimal (siehe Tab.12). In der Abbildung 39 sind die Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen bei 10, 100 und 200 K zusammen mit den besten Anpassungen ($\chi_{\text{GII943}}^2=0,0271$, $\chi_{\text{GII944}}^2=0,0314$) dargestellt.

T [K]	R [Å]		$\sigma^2 \cdot 10^{-2} [\text{Å}^2]$		$C_3 \cdot 10^{-4} [\text{Å}^3]$	
	GII943	GII944	GII943	GII944	GII943	GII944
10	2,884	2,884	0,45	0,49	0,5	0,5
20	2,885	2,885	0,46	0,50	0,4	0,7
40	2,886	2,885	0,47	0,52	0,6	0,7
60	2,887	2,886	0,50	0,55	0,8	1,2
80	2,888	2,887	0,55	0,60	0,9	1,3
100	2,889	2,888	0,60	0,66	1,2	1,5
200	2,895	2,893	0,94	1,00	2,2	3,6
280	2,898	2,897	1,16	1,21	5,0	5,5

Tab.12: Ergebnisse der EXAFS-Fits an die Fouriertransformierten der Absorptionsspektren der Proben GII943 und GII944 für die erste Ag-Ag-Sphäre. Die Fehler betragen $\Delta R = \pm 0,005 \text{ Å}$, $\Delta \sigma^2 = \pm 0,06 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^2$ und $\Delta C_3 = \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^3$.

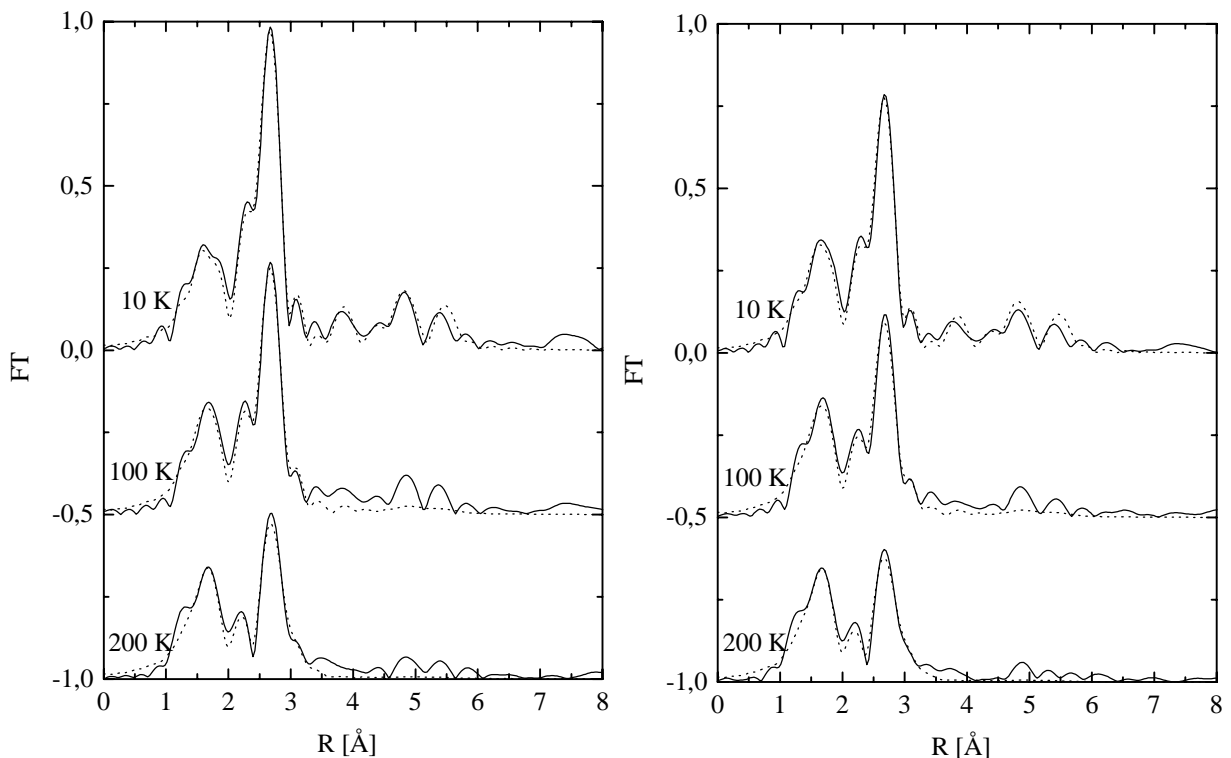


Abb.39: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Proben GII943 (links) und GII944 (rechts) zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt)

Die Ag-Ag-Koordinationszahlen der Proben GII943 und GII944 sind mit 2,4 bzw. 2,2 die kleinsten von allen untersuchten Proben. Das liegt an den kleinen Silberteilchen, die relativ homogen über den gesamten Probenquerschnitt verteilt sind. Es fehlen also die deutlich größeren Teilchen in der Probenmitte, die zu größeren Koordinationszahlen beitragen könnten.

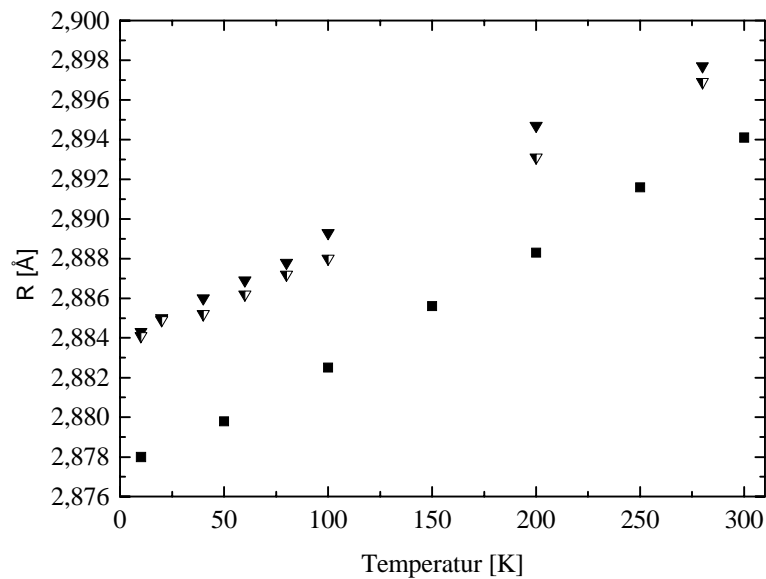


Abb.40: Vergleich der Ag-Ag-Abstände in den Silberteilchen der Proben GII943 (▼) und GII944 (▲) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

Sowohl die Silberteilchen mit einer Größe von 3,5 nm (GII943) als auch die 3,2 nm großen Teilchen (GII944) zeigten eine deutliche Gitterdilatation (siehe Abb. 40). Der Betrag der Ag-Ag-Abstände entspricht in etwa dem der Teilchen in der Probe GII941.

In der Abbildung 41 erkennt man geringfügig größere Debye-Waller-Faktoren der Probe GII944 gegenüber der Probe GII943. Dies läßt sich gut mit den etwas kleineren Silberteilchen in dieser Probe erklären. Im Vergleich zum kompakten Silber ist bei beiden Proben eine eindeutige Vergrößerung der Debye-Waller-Faktoren zu erkennen. Hinsichtlich der C_3 -Faktoren konnten an den Proben GII943 bzw. GII944 die größten Werte unter allen untersuchten Proben ermittelt werden. Dabei lagen die Ergebnisse der Probe GII944 wiederum minimal über denen der Probe GII943.

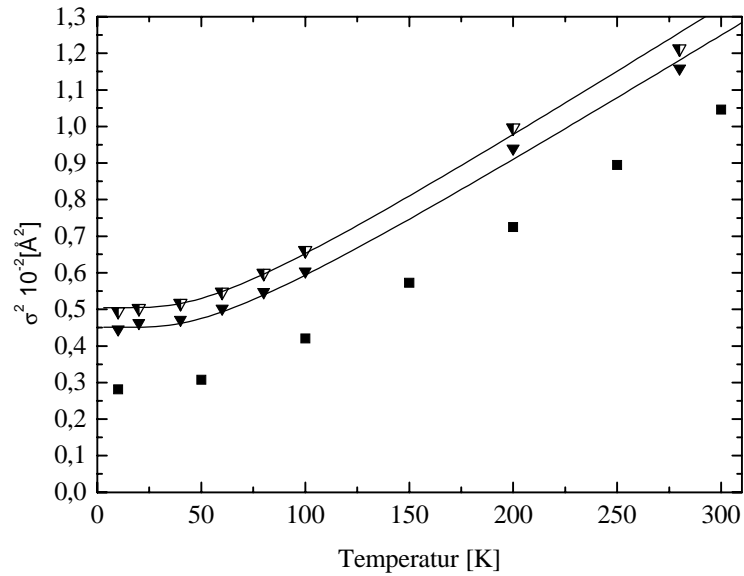


Abb.41: Vergleich der Debye-Waller-Faktoren in den Silberteilchen der Proben GII943 (▼) und GII944 (▽) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

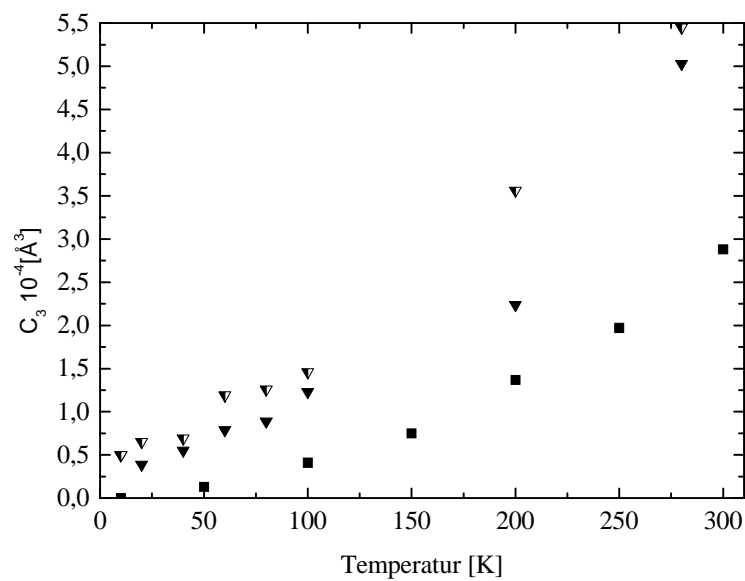


Abb.42: Vergleich der C₃-Parameter in den Silberteilchen der Proben GII943 (▼) und GII944 (▽) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

7.5. Grünglas mit permanenten Wärmespannungen

Bei den bisher besprochenen Proben (GII961-GII944) erfolgte eine langsame Abkühlung nach der letzten Temperaturbehandlung, um Spannungen im Glas zu vermeiden. Der Einfluß solcher Spannungszustände auf die eingebauten Silberteilchen war das Ziel der Untersuchungen an den Proben GII54l und GII54k. Zu diesem Zweck wurde versucht, nur in den Oberflächenbereichen der Proben Silberteilchen zu erzeugen und dann durch schnelles Abkühlen Druckspannungen in diesen Regionen hervorzurufen. Als Ausgangsproben wurden ebenfalls 4 mm dicke Grüngläser verwendet, die allerdings nicht abgedünnt wurden. Der Ionenaustausch erfolgte in einer Schmelze mit 2% AgNO_3 und 98% NaNO_3 bei 400°C . Die Zeit wurde mit 2h recht kurz gewählt, um die Silberionen nur in die Oberfläche der Gläser einzubauen. Nach diesem Austausch folgte eine 50 Minuten dauernde Temperaturbehandlung bei 635°C . Danach wurde eine Probe sehr schnell abgekühlt, indem sie direkt nach Entnahme aus dem Ofen zwischen zwei gekühlte Aluminiumplatten gelegt wurde (GII54k). Die Abkühlung einer zweiten Probe (GII54l) erfolgte langsam, analog den oben bereits besprochenen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an der Probe GII54k ergaben eine mittlere Teilchengröße von 2,8 nm. Die Probe GII54l wurde nicht elektronenmikroskopisch untersucht.

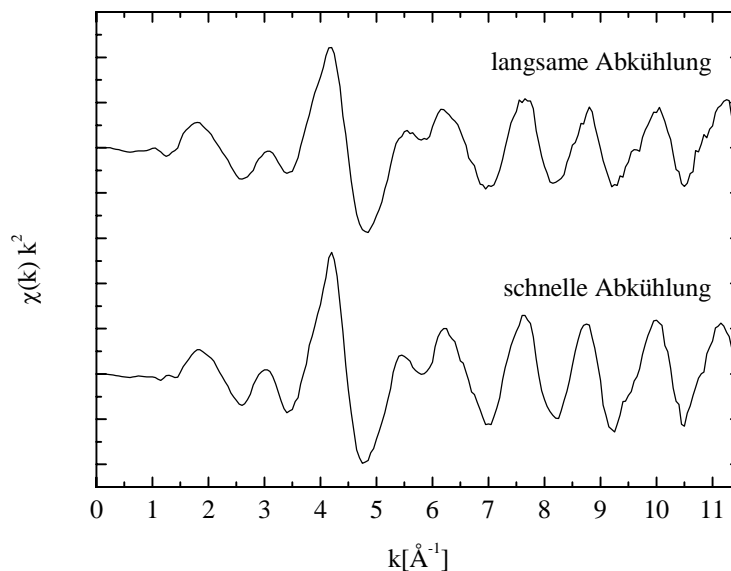


Abb.43: EXAFS-Spektren der Proben GII54l (oben) und GII54k (unten)

Für die EXAFS-Untersuchungen war eine Messung in Transmission auf Grund der dicken Probe und den lediglich in der Oberfläche vorhandenen Silberteilchen ungeeignet. Deshalb wurden die Proben mit der Fluoreszenzmethode untersucht. Die Meßtemperatur betrug 81 K. Die Auswertung der Spektren erfolgte in gleicher Weise wie bei den Proben GII961-GII944, d.h. aus den Spektren wurden mit Hilfe des Programmpaketes UWXAFS die EXAFS-Funktionen ermittelt und mit berechneten Amplituden- und Phasenfunktionen angepaßt. Die Spektrenqualität beschränkte die Messungen auf einen Energiebereich von 25350 eV bis 26100 eV, was eine anschließende Fouriertransformation der EXAFS-Funktion von lediglich $2,7\text{-}10 \text{ \AA}^{-1}$ erlaubte. Der Fit an die Fouriertransformierte erfolgte dann zwischen 1,3 und 4 \AA , d.h. an die Ag-O- und die beiden ersten Ag-Ag-Sphären (siehe Abb.44). Die Ergebnisse für die schnell und langsam abgekühlte Probe sind in der Tabelle 13 gegenübergestellt.

Parameter	GII54l	GII54k
ΔE	0,4 eV	0,4 eV
R	2,881 \AA	2,876 \AA
σ^2	$0,86 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$	$0,93 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$
C_3	$0,8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$	$0,8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$
N	2,5	2,1
N_O	0,9	1,1
χ^2	0,0359	0,0388

Tab.13: Ergebnisse des EXAFS-Fits an die Fouriertransformierten der Absorptionsspektren der Proben GII54l und GII54k für die jeweils erste Ag-Ag-Sphäre. Die Fehler betragen $\Delta R = \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\Delta \sigma^2 = \pm 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$ und $\Delta C_3 = \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3$.

Der Ag-Ag-Abstand in den Silberteilchen der langsam (48 h) abgekühlten Probe GII54l ist mit 2,8813 \AA minimal größer als im kompakten Silber und entspricht in etwa dem Wert, der an der Probe GII942 ermittelt wurde. Für die Probe GII54k, welche nach der Temperaturbehandlung sehr schnell abgekühlt wurde, ergab die Auswertung mit 2,876 \AA einen deutlich geringeren Ag-Ag-Abstand. Dieser lag damit auch unterhalb der Ergebnisse für die Silberfolie. Die etwas größeren Ag-Ag- bzw. geringfügig kleinere Ag-O-Koordinationszahl der Probe GII54l ist damit zu erklären, daß während der langen Abkühlung

sich noch mehr Silberatome an den bereits vorhandenen Silberteilchen anlagern konnten. Die Parameter ΔE und C_3 wurden für beide Proben als identisch angenommen, um Einflüsse auf die Ergebnisse der Ag-Ag-Abstände zu vermeiden.

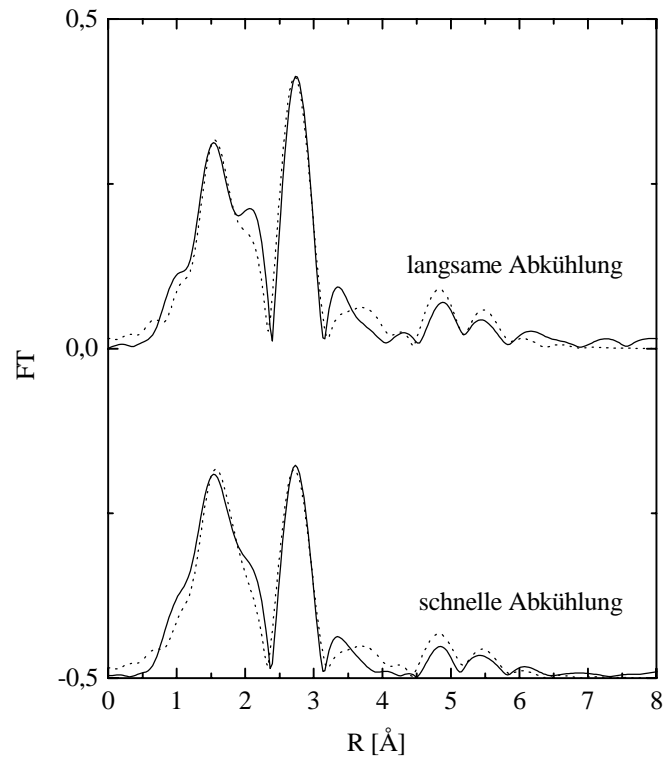


Abb.44: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Proben GII54l (oben) und GII54k (unten) zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt)

7.6. Ionenausgetauschtes Natriumsilikatglas nach der Temperaturbehandlung in einer H₂-Atmosphäre

Bei den bisher vorgestellten Proben diente Eisen als Reduktionsmittel für die mit dem Ionenaustausch eingebauten Silberionen. Um diese Reduktion möglichst effektiv zu gestalten, wurde Glas mit einem erhöhten Anteil an Eisenoxid (Grünlas) verwendet. Eine zweite Möglichkeit der Reduktion stellt die Temperung in Wasserstoffatmosphäre dar. Dabei diffundiert Wasserstoff in die ionenausgetauschten Gläser ein, bildet mit den Trennstellensauerstoffen OH-Gruppen und gibt dabei sein Elektron an das Silber ab. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten periodische Silberausscheidungen in der Nähe der Glasoberfläche [59]. Diese Schichten werden aus Silberteilchen mit Größen zwischen 2 und 11 nm gebildet und verlaufen annähernd parallel zur Glasoberfläche bis zu einer Tiefe von 1,5 μm . Darauf folgt ein Bereich, in dem kein Silber mehr sichtbar ist. Erst für Tiefen größer als 5 μm konnten wieder Silberteilchen beobachtet werden. Diese sind jetzt kontinuierlich verteilt. Die Auswertung der HREM-Aufnahmen zeigte im Vergleich zu den „konventionell“ hergestellten ionenausgetauschten Gläsern einen höheren Anteil von Teilchen mit Zwillingsgrenzen (MTP).

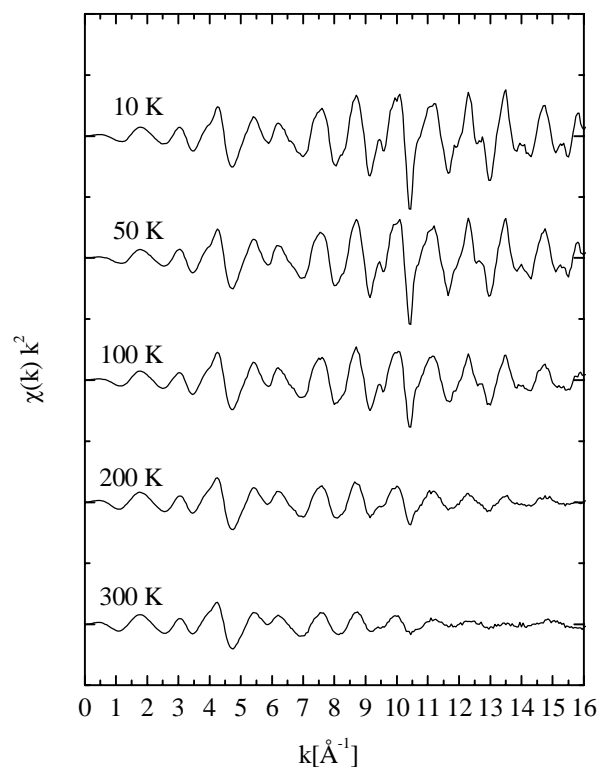


Abb.45: EXAFS-Spektren der Probe GIH25 bei unterschiedlichen Meßtemperaturen

Die EXAFS-Messungen an der Probe erfolgten in einem Energiebereich von 25230 bis 27000 eV bei Temperaturen von 10, 50, 100, 200 und 300 K. Für jede Messung wurden 2 Probenscheiben verwendet und damit im Spektrum ein Kantensprung von 1,2 erzielt.

T [K]	R [Å]	$\sigma^2 \cdot 10^{-2}$ [Å ²]	$C_3 \cdot 10^{-4}$ [Å ³]
10	2,888	0,28	0,4
50	2,889	0,31	0,4
100	2,891	0,43	0,6
200	2,895	0,74	1,3
300	2,898	1,06	2,9

Tab.14: Ergebnisse der EXAFS-Fits an die Fouriertransformierten der Absorptionsspektren der Probe GIH25 für die erste Ag-Ag-Sphäre. Die Fehler betragen $\Delta R = \pm 0,005$ Å, $\Delta \sigma^2 = \pm 0,05 \cdot 10^{-2}$ Å² und $\Delta C_3 = \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ Å².

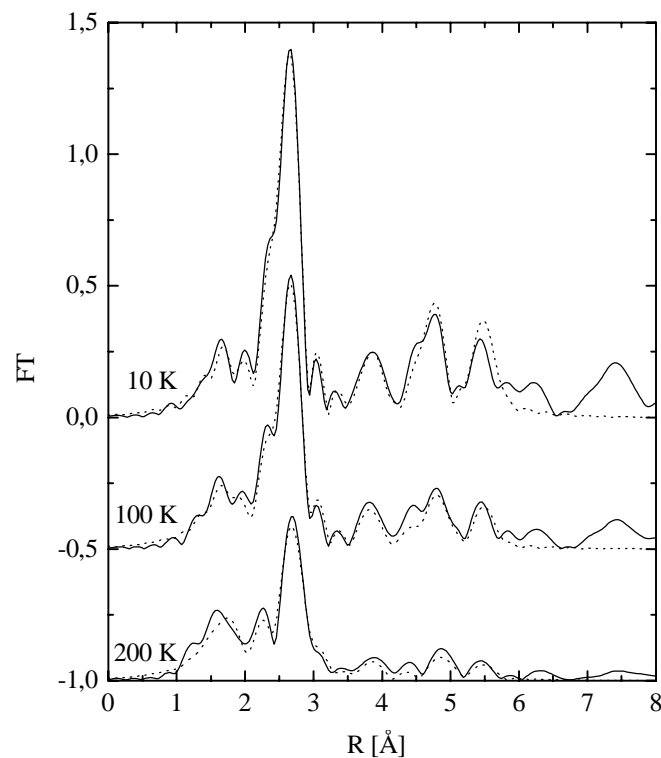


Abb.46: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Probe GIH25 zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt)

Die Auswertung der Messungen begann zunächst wieder mit dem Fit an die Fouriertransformierte der 10 K – Messung zwischen 1,3 und 6,0 Å. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: $\Delta E_0=1,5$ eV , $R=2,887$ Å , $\sigma^2=0,0027$ Å² , $C_3=0,00005$ Å³ , $N=2,4$ und $N_0=0,9$. Für den Simultanfit wurden alle Spektren im Bereich von 2,7 bis 14 Å⁻¹ fouriertransformiert und zwischen 1 und 4 Å angepaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. In der Abbildung 46 sind die Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen bei 10, 100 und 200 K zusammen mit den besten Anpassungen ($\chi^2=0,0268$) dargestellt.

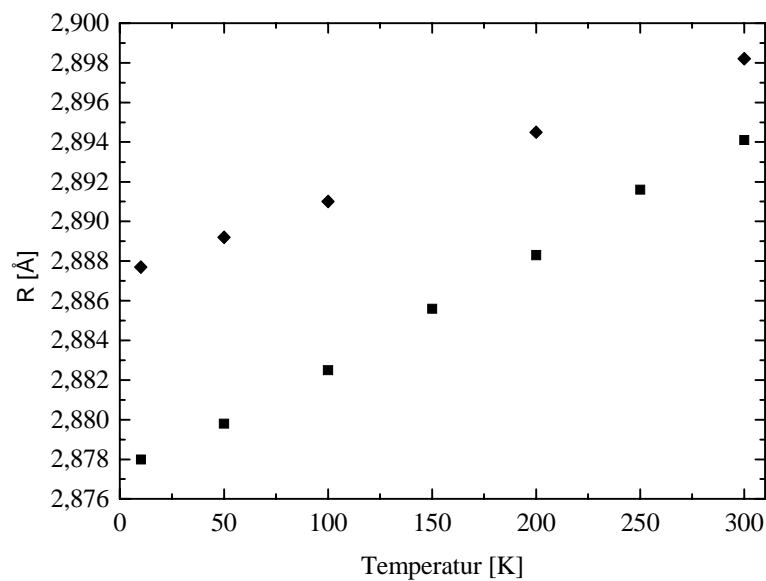


Abb.47: Vergleich der Ag-Ag-Abstände in den Silberteilchen der Probe GIH25 (◆) und mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

An der Darstellung der Ag-Ag-Abstände in den Silberteilchen in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abb. 47) ist zu erkennen, daß trotz eines anderen Ausgangsglases und einer veränderten Reduktion der Silberionen, eine Vergrößerung der interatomaren Abstände zu beobachten ist. Ähnlich wie bei den Grünglasproben können Zugspannungen, hervorgerufen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Glasmatrix bzw. der Silberteilchen, die Ursache für diesen Effekt sein. Zusätzlich kann aber das gehäufte Auftreten von Teilchen mit Zwillingsgrenzen zu einer Vergrößerung der effektiven Abstände zwischen benachbarten Silberatomen führen. Die ermittelten Debye-Waller-Faktoren sind mit den Werten der Silberfolie nahezu identisch (siehe Abb. 48), wie es auch bei der großen Silberteilchen (5,3 bzw. 6 nm) in den Grüngläsern beobachtet wurde.

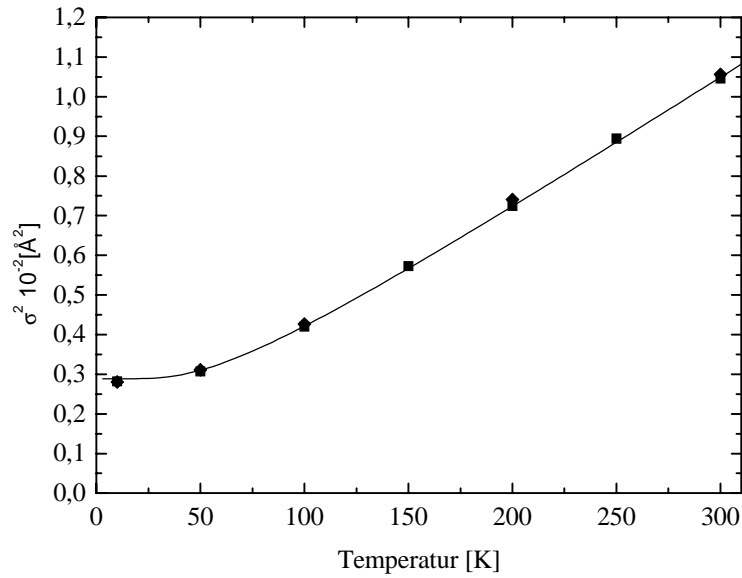


Abb.48: Vergleich der Debye-Waller-Faktoren in den Silberteilchen der Probe GIH25 (◆) mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

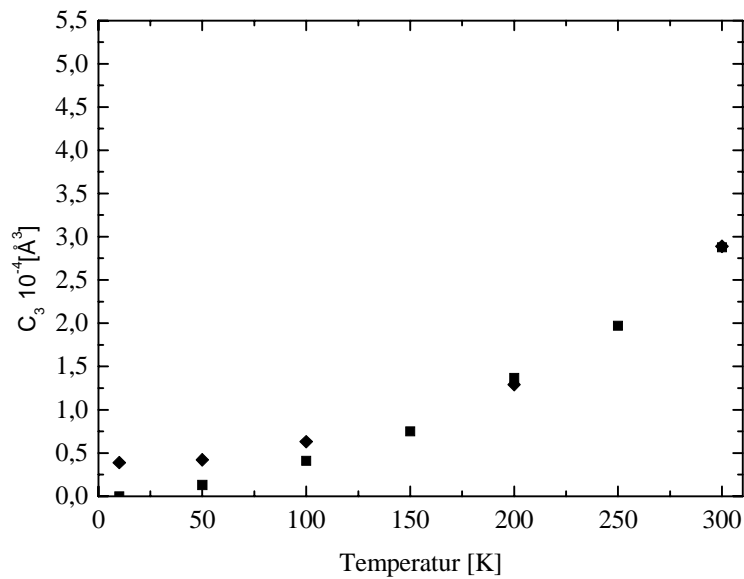


Abb.49: Vergleich der C_3 -Parameter in den Silberteilchen der Probe GIH25 (◆) und mit den Werten der fcc-Struktur des Silbers (■)

Ähnlich wie bei den Debye-Waller-Faktoren ist auch bei den C_3 -Faktoren, bis auf die tiefen Temperaturen (siehe Abb. 49), kaum ein Unterschied zum kompakten Silber festzustellen.

7.7. Silberhaltige Sol-Gel-Schicht auf Silikatsubstrat

Eine andere Möglichkeit Silberteilchen in eine Silikatmatrix einzubauen, ist die Sol-Gel-Methode. Dabei werden in einer Sol-Gel-Schicht, die auf ein Trägerglas aufgebracht wird und Silberionen enthält, nach einer Trocknungsphase durch eine Temperaturbehandlung Silberteilchen erzeugt. Bei der hier verwendeten Probe, welche am INM der Universität Saarbrücken hergestellt wurde, handelt es sich um 3-fach beschichtetes Natriumsilikatglas. Die Temperaturbehandlung fand bei 200°C statt. Mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte eine mittlere Teilchengröße von 6,3 nm ermittelt werden. Die Sol-Gel-Schicht und damit der Bereich in dem sich Silberteilchen befinden ist nur wenige Mikrometer dick. Aus diesem Grund wurde die Probe zusammen mit den Proben GII54l bzw. GII54k im ESRF in Grenoble in Fluoreszenz bei 103 K gemessen. Der Kantensprung betrug lediglich 0,1. Aus dem gemessenen Spektrum konnte die EXAFS-Funktion von 0 bis 11 Å⁻¹ ermittelt werden.

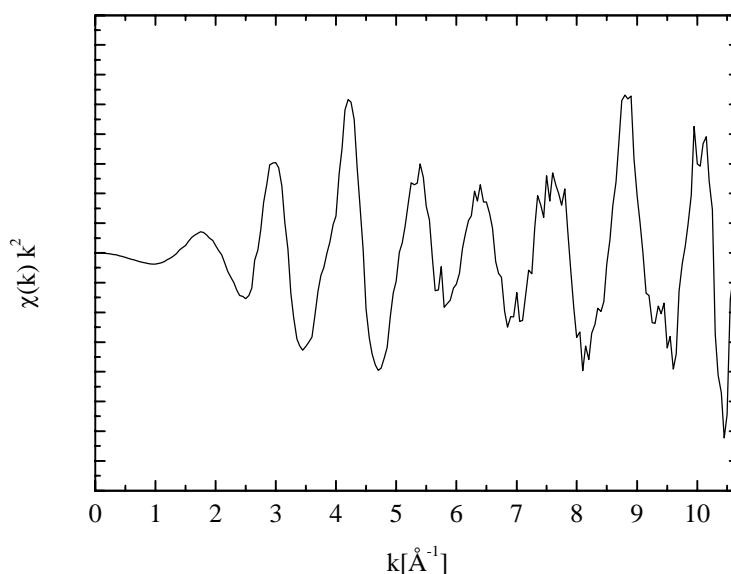


Abb.50: EXAFS-Funktion der Probe Sgdo2

Die besten Ergebnisse bei der Anpassung (siehe Abb. 51) wurden mit folgenden Parametern erzielt: $\Delta E_0 = -1,0$ eV, $R = 2,862$ Å, $\sigma^2 = 0,0105$ Å², $C_3 = 0,0001$ Å³, $N = 8,9$ und $N_O = 0,1$ ($\chi^2 = 0,0389$). Der Ag-Ag-Abstand liegt signifikant unter den Werten für kompaktes Silber. Damit konnte an dieser Probe eindeutig eine Gitterkontraktion der Silberteilchen, wie sie für freie Teilchen typisch ist, beobachtet werden. Dies kann mit der Herstellungsmethode,

die sich grundlegend von dem bisher benutzten Ionenaustausch unterscheidet, begründet werden. Zugspannungen, die auf Grund der hohen Herstellungstemperatur (600–480°C) in Verbindung mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Teilchen und der Glasmatrix auftraten, können in diesem Fall wegen der relativ niedrigen Temperatur von 200°C, mit der die Probe Sgdo2 nach der Trocknung des Gels behandelt wurde, nahezu vernachlässigt werden. Desweiteren kann es durch Fehlstellen im Netzwerk der Sol-Gel-Schicht zu einer verstärkten Relaxation der Matrix kommen.

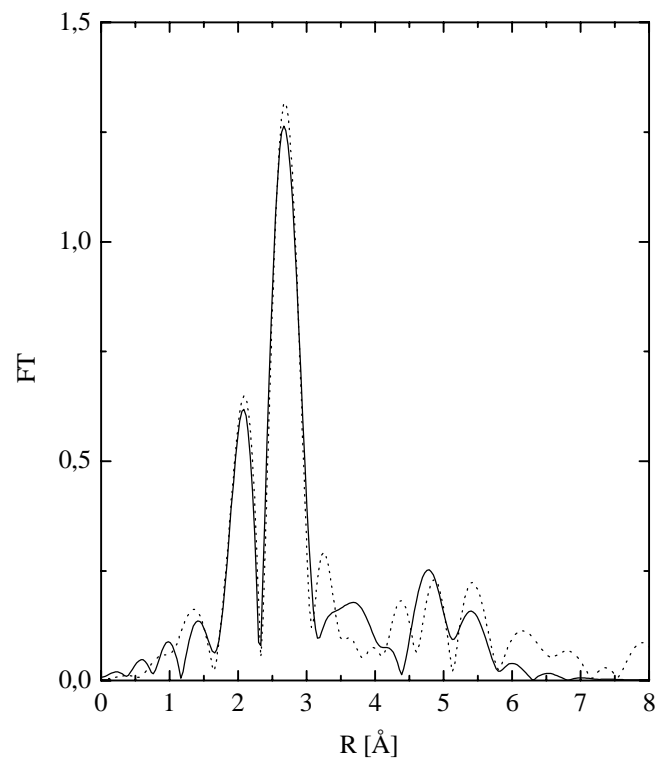


Abb.51: Fouriertransformierte der EXAFS-Funktionen (durchgezogen) der Probe Sgdo2 zusammen mit den besten Anpassungen (gestrichelt)

7.8. Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Silberteilchen

Die Werte für den Debye-Waller-Faktor und den C_3 -Parameter, die für die Silberteilchen in den verschiedenen Proben bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt wurden, ermöglichten mit Hilfe der Gleichung 11 die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Ergebnisse lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Teilchen mit einer Größe zwischen 5 und 6 nm, wie sie in den Proben GII96, GII962 und GIH25 zu finden waren, zeigten im Vergleich mit kompaktem Silber keinen Unterschied hinsichtlich ihres thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Abb. 52).

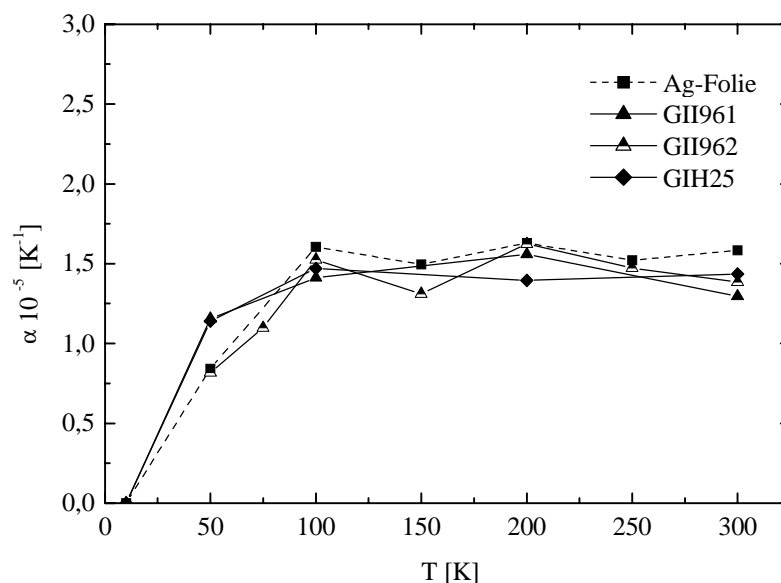


Abb.52: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Proben GII961, GII962, GIH25 und der Silberfolie in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Fehler der Meßdaten betrug $\Delta\alpha = \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

In der Abbildung 53 erkennt man, daß die kleineren Teilchen einen deutlich erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Bei den Teilchen der Probe GII944 ist der Unterschied zur Silberfolie mit ca. 70% am stärksten. Die Ursache dafür ist das bereits diskutierte flachere Wechselwirkungspotential, welches die Atome an der Oberfläche der Silberteilchen verspüren.

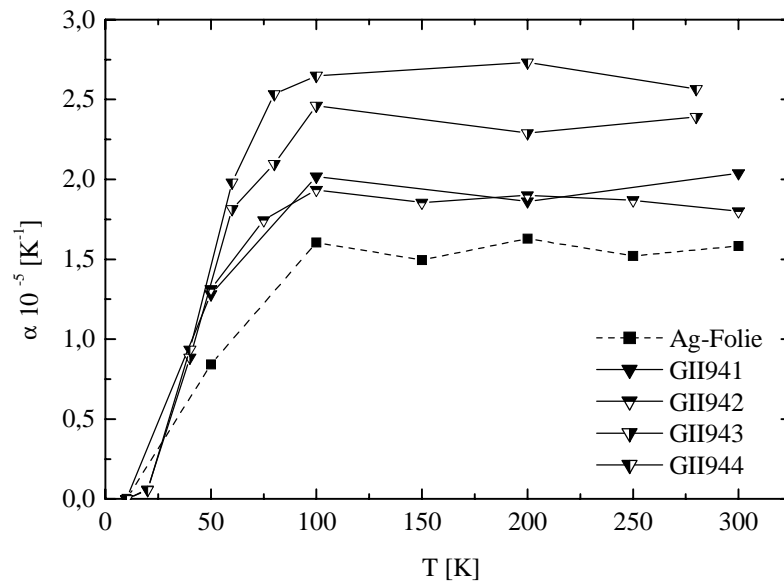


Abb.53: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Proben GII941, GII942, GII943, GII944 und der Silberfolie in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Fehler der Meßdaten betrug $\Delta\alpha = \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

8. Interpretation der EXAFS-Experimente an Silberteilen in einer Glasmatrix

8.1. Silber-Silber-Abstände

Die mit der EXAFS-Analyse bestimmten Abstände zwischen den Atomen der Silberteilen, welche in den untersuchten Grüngläsern durch einem Ionenaustausch mit anschließender Temperaturbehandlung (410-600°C) und langsamer Abkühlung erzeugt wurden, waren durchgängig größer als die mit XRD ermittelten Werte von kompaktem Silber mit fcc-Struktur aus der Literatur [54]. Diese Differenz war bei tiefen Meßtemperaturen am größten und nahm mit steigender Temperatur ab. Da die Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden (EXAFS, XRD) nicht problemlos miteinander zu vergleichen sind (siehe Kap. 7.1), dienten als Vergleichswerte Silber-Silber-Abstände, die an einer Silberfolie ebenfalls mit der EXAFS-Analyse ermittelt wurden. Obwohl die Unterschiede zwischen dem kompakten Silber und den Teilchen bei einigen Proben dann nicht mehr so deutlich sind, bleibt der grundlegende Effekt der vergrößerten interatomaren Abstände in den Silberteilen erhalten. Es wird also eine Dilatation der in die Glasmatrix eingebauten Silberteilen beobachtet.

Bei einigen anderen Experimenten an kleinen Teilchen berichten die Autoren dagegen von Teilchenkontraktionen. So verkürzten sich beispielsweise im Vergleich zum kompakten Material die interatomaren Abstände von 1,5 nm großen Paladium- bzw. Silberteilen, welche sich auf einem SiO₂-Substrat befanden [13]. Als Ursache für diese Kontraktion wird die Oberflächenspannung der Teilchen angegeben, die wegen der geringen Wechselwirkung mit dem Substrat die dominierende Rolle spielt. An CdS-Teilchen in wäßriger Lösung mit einer Größe von 1,3 bis 12 nm wurden sowohl Kontraktionen als auch Dilatationen beobachtet [60], je nach dem ob als Stabilisator Polyphosphat oder Thiol Anwendung fand. Verantwortlich für diese unterschiedlichen Ergebnisse ist die Wechselwirkung der CdS-Teilchen mit den Thiol-Liganden, die der Oberflächenspannung entgegenwirkt und diese in ihrer Stärke sogar übertrifft. Bei den mit Polyphosphat stabilisierten Teilchen ist diese Wechselwirkung wesentlich schwächer, so daß die Oberflächenspannung wieder zu einer Kontraktion der Teilchen führt. Bei freien Teilchen mit einer geringen Größe ist also prinzipiell mit einer Verkürzung der interatomaren Abstände zu rechnen. Handelt es sich dagegen um eingebettete Teilchen, wie es bei allen hier untersuchten Proben der Fall war,

hängt es von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Umgebung ab, wie sich Abstände zwischen den Atomen verändern.

Der Grund für die Dilatation der Silberteilen im Grünglas ist der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Glasmatrix und Silber. Nach der Bildung der Silberteilen, die bei Temperaturen zwischen 480 und 600°C stattfand, waren die Teilchen stärker bestrebt sich zusammen zu ziehen als die umgebende Glasmatrix. Bei einer festen Anbindung der Teilchen an die Glasmatrix kommt es damit bei sinkender Temperatur zu einer effektiven Aufweitung des Silbergitters. Der Grad der beobachteten Dilatation war abhängig von der Teilchengröße und der Temperatur, bei der es zur Bildung der Silberteilen kam. Eine größere Herstellungstemperatur hat auch eine stärkere Dilatation zur Folge, während ein abnehmender Teilchendurchmesser auf Grund der Oberflächeneffekte zu einer Verringerung der Dilatation führt. So wurden bei der Probe GII961 die größten Ag-Ag-Abstände ermittelt, da hier die Teilchenbildung bei 600°C erfolgte und damit die Abkühlung über das größte Temperaturintervall stattfand. Bei den Proben GII941 und GII942 war die Temperatur, bei der die Teilchen gebildet wurden, identisch, dennoch lagen die Ag-Ag-Abstände der Silberteilen in der Probe GII942 deutlich unter denen der Probe GII941 und nur noch minimal über den Werten der Silberfolie. Diese Differenz läßt sich nur mit einer erhöhten Oberflächenspannung der 2,5 nm großen Teilchen in der Probe GII942 gegenüber den Teilchen der Probe GII941 mit einer Größe von 3,9 nm erklären.

Die Proben GII54l und GII54k waren hinsichtlich ihrer Herstellung bis auf die Abkühlgeschwindigkeit identisch. Während die Probe GII54k innerhalb weniger Sekunden von 635°C auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, geschah dies bei der Probe GII54l über mehrere Stunden. Das Ergebnis waren merklich kürzere Ag-Ag-Abstände in den Silberteilen der Probe GII54k gegenüber der Probe GII54l. Die Ursache hierfür sind Druckspannungen (ca. 500 MPa) in den Probenoberflächen, die durch die rasche Abkühlung erzeugt wurden. Da sich die Silberteilen bei diesen Proben nur in den oberflächennahen Bereichen befanden, waren sie komplett diesen Druckspannungen ausgesetzt, was zu der beobachteten Kontraktion führte.

An den Silberteilen der Probe GIH25 konnte wiederum eine Dilatation beobachtet werden. Die Vergrößerung der Ag-Ag-Abstände im Vergleich zum kompakten Silber ist mit den Ergebnissen der Probe GII961 vergleichbar, obwohl sich Ausgangsglas und Herstellung unterschieden. Neben den durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufenen Zugspannungen zwischen Teilchen und Glasmatrix, kann das gehäufte

Auftreten von Teilchen mit Zwillingsgrenzen als Ursache für die Vergrößerung der effektiven Abstände zwischen benachbarten Silberatomen in Frage kommen. Eine Klärung ist mit den vorliegenden Ergebnissen jedoch nicht möglich.

Eine signifikante Kontraktion der Silberteilen ergaben die Untersuchungen an der Sol-Gel-Probe Sgdo2. Hier überwiegt der Einfluß der Oberflächenspannung der Teilchen. Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Teilchen können auf Grund der niedrigen Herstellungstemperatur (200°C) vernachlässigt werden und durch Fehlstellen im Netzwerk der Sol-Gel-Schicht kann es zu einer verstärkten Relaxation der Matrix kommen.

8.2. Debye-Waller-Faktor

Vergleicht man die Debye-Waller-Faktoren, die für die einzelnen Proben bestimmt wurden, so kann man feststellen, daß die Ergebnisse für die Silberteilen mit einer Größe von über 5 nm (GII961, GII962, GIH25) nahezu identisch sind mit den Debye-Waller-Faktoren des kompakten Silbers. Für kleinere Teilchen stieg der Debye-Waller-Faktor mit abnehmender Teilchengröße an. Die Ursache ist der stärkerer Einfluß der Grenzfläche zwischen Teilchen und Glasmatrix und der damit erhöhte statische Anteil des Debye-Waller-Faktors σ_{static}^2 . Dieser spiegelt die Unordnung der Silberatome an der Oberfläche der Teilchen wider. Durch eine Anpassung der ermittelten Debye-Waller-Faktoren unter Verwendung der Gleichung 15 kann man neben der Einsteintemperatur auch σ_{static}^2 bestimmen. Für die Proben GII961, GII961 und GIH25 mit Teilchengrößen oberhalb von 5 nm konnte σ_{static}^2 vernachlässigt werden. Erst für kleinere Teilchen war σ_{static}^2 von Null verschieden. So wurde für die Probe GII941 mit 3,9 nm großen Silberteilen ein statischer Debye-Waller-Faktor von 0,001 Å² und für die Proben GII942, GII943 und GII944 mit Teilchengrößen von 2,5, 3,5 bzw. 3,2 nm jeweils ein σ_{static}^2 von 0,002 Å² ermittelt. Der temperaturabhängige Anteil σ_{dyn}^2 wird durch die Einsteintemperatur Θ_E beschrieben und charakterisiert die Schwingungszustände der Silberatome. Während für das kompakte Silber eine Einsteintemperatur von 165 K bestimmt wurde, ergaben die Auswertungen für alle Proben einen Wert von 160 K. Diese Ergebnisse zeigen, daß die statische Unordnung der Atome mit kleiner werdender Teilchengröße zunimmt, während die temperaturbedingten Schwingungen davon relativ unbeeinflusst

bleiben. Bei Experimenten an 1,5 nm große Silberteilen auf einem SiO₂-Substrat wurde ein mit der Temperatur deutlich stärker wachsender Debye-Waller-Faktor bestimmt und eine Einsteintemperatur von 114 K ermittelt [13]. Diese Ergebnisse sind ein Hinweis darauf, daß das asymmetrische Schwingungsverhalten der Oberflächenatome, der in das Grünlas eingebetteten Silberteilen, durch die Wechselwirkung mit der Glasmatrix deutlich reduziert wird.

8.3. Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Vergleicht man die ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Silberteilen mit denen des kompakten Silbers (siehe Kap. 7.8.), so kann man die Unterteilung in Silberteilen mit einem Durchmesser größer als 5 nm und Teilchen deren Größe darunter liegt fortsetzen. Die Teilchen mit einer Größe von über 5 nm (GII961, GII962, GIH25) besitzen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der sich nicht von dem des kompakten Silbers unterscheidet. Für kleinere Teilchen wächst der Ausdehnungskoeffizient mit abnehmendem Durchmesser. Der mit $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ größte Wert wurden für 3,2 nm großen Teilchen der Probe GII944 ermittelt, obwohl die mittlere Teilchengröße der Probe GII942 mit 2,5 nm noch kleiner ist. Hier wirkt sich offensichtlich die breitere Verteilung der Teilchengröße aus (siehe Abb.31). Bei der Probe GII942 besaßen die Silberteilen in der Probenmitte immerhin einen Durchmesser von 8 nm. Dagegen wurden in der Probe GII944 nur Teilchen bis zu einer Größe von 5 nm beobachtet. Da aber die EXAFS-Ergebnisse als Mittelung über die Silberteilen jeder Größe verstanden werden müssen, führen die großen Teilchen in der Probenmitte zu einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen Oberflächen- und Volumenatomen.

Experimente an 1,5 nm großen Silberteilen auf einem SiO₂-Substrat [13] lieferten einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Dieser ist damit um mehr als das 3-fache größer als der Wert für die in das Grünlas eingebetteten Silberteilen (GII944). Diese Differenz ist neben dem Größenunterschied in der geringen Wechselwirkung der Silberteilen mit dem SiO₂-Substrat begründet. Im Gegensatz dazu hat die Matrix des Grünlasses, analog zu der Wirkung auf den Debye-Waller-Faktor (siehe Kap. 8.2), einen spürbar „dämpfenden“ Einfluß auf den thermischen Ausdehnungskoeffizient der eingebetteten Teilchen.

8.4. Modell zur Beschreibung des Einflusses der Glasmatrix auf die Ag-Ag-Abstände der Silberteilen

Zur Erklärung der vergrößerten interatomaren Abstände, wie sie an den Silberteilen im Grünglas nachweisbar waren (siehe Kap.7), wurde bereits auf den Einfluß der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hingewiesen. Mit einem kontinuumsmechanischen Modell sollen nun die Ergebnisse qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Es wird angenommen, daß die Glasmatrix wegen ihres kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Kontraktion der Silberteilen während der Abkühlung behindert. Unter Einbeziehung thermischer Zusatzdehnungen

$$\varepsilon_{ij}^{th} = \alpha \Delta T \delta_{ij} \quad (16)$$

lassen sich die dabei auftretenden Eigenspannungen sowie weitere Größen im Rahmen eines kontinuumsmechanischen Vollraummodells beschreiben [61,62]. In diesem thermoelastischen Modell wird ein repräsentatives Silberteilen als kugelförmiger Defekt eingebettet in eine unendlich ausgedehnten Glasmatrix betrachtet, wobei das Teilchen vollständig an die Matrix angebunden sein soll (Kontinuumshypothese). Wechselwirkung mit benachbarten Teilchen werden in diesem einfachen Modell vernachlässigt. Zur Charakterisierung der Materialeigenschaften des Teilchens vom Radius R und der Matrix gehen der Elastizitätsmodul E , die Querkontraktionszahl ν und der thermische Ausdehnungskoeffizient α als Parameter ein. Die im folgenden verwendeten Indizes p und m beziehen sich dabei auf den Defekt (p =Partikel) bzw. die Matrix. Bei Verwendung von Kugelkoordinaten $\{r, \vartheta, \varphi\}$ (Koordinatenursprung im Defektmittelpunkt) ergeben sich die folgenden radialen und tangentialen Normalspannungen ($\sigma_{rr}, \sigma_{\vartheta\vartheta}, \sigma_{\varphi\varphi}$) in der Matrix

$$\sigma_{rr} = -\beta \left(\frac{R}{r} \right)^3 \quad \sigma_{\vartheta\vartheta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{\beta}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^3 \quad (17)$$

mit

$$\beta = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) \Delta T_c}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}}, \quad (18)$$

wobei $\Delta T_c = T_{start} - T_{end}$ das Temperaturintervall angibt, um welches die Probe abgekühlt wurde. Die Teilchengröße wird durch R beschrieben. Es wird angenommen, daß die „klassische Defektmechanik“ bis zu Teilchengrößen von wenigen Nanometern ihre Gültigkeit behält [63]. Innerhalb der Teilchen ergibt sich ein hydrostatischer Spannungs-zustand wie folgt:

$$\sigma := \sigma_{rr} = \sigma_{\vartheta\vartheta} = \sigma_{\varphi\varphi} = -\beta \quad (19)$$

mit β gemäß Gleichung (18). Die radiale Verschiebung im Teilchen selbst ist linear:

$$u_r^p(r) = \frac{\beta}{4G_m} r; \quad E_m = 2G_m(1 + \nu_m). \quad (20)$$

Ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Teilchens größer als der der Matrix ($\alpha_p > \alpha_m$), wie es in dem hier untersuchten System der Fall war, so treten bei Abkühlung im Teilchen Zugspannungen auf ($\beta < 0 \rightarrow \sigma > 0$). Die Normalspannungen außerhalb des Defektes klingen wegen des Faktors $1/r^3$ (siehe Gl. 17) mit zunehmendem Abstand vom Teilchen sehr rasch ab. Es besteht nun die Möglichkeit, die Gitterkonstantenänderungen der Teilchen wie folgt abzuschätzen: Unter Verwendung des Kompressionsmoduls κ können mit Hilfe der Formel

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\kappa}{3} \sigma \quad (21)$$

Rückschlüsse auf die zu erwartenden Änderungen der Gitterkonstante a gezogen werden. Andererseits kann mit Hilfe von Gleichung (20) die Gitterkonstantenänderung auch direkt bestimmt werden:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{u_r(R)}{R} = \frac{\beta}{4G_m}. \quad (22)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Silberteilchen-Grünlasmatrix-Systeme wurden diese Berechnungen durchgeführt. Da Gleichung (22) eine exakte thermoelastische Lösung repräsentiert, wurde sie der Abschätzung gemäß Gleichung (21) vorgezogen. Als Bezugspunkt für die relativen Ergebnisse des Modells diente der Ag-Ag-Abstand in den

Teilchen bei einer Temperatur von 753 bzw. 873 K, da in diesem Bereich die Teilchenbildung stattfand und damit das System aus Silberteilchen und Glasmatrix noch spannungsfrei vorlag. Bei Starttemperaturen oberhalb von T_G wird Spannungsfreiheit bis T_G angenommen. Die Ag-Ag-Abstände für die Starttemperaturen wurden als Bezugswerte durch Extrapolation der temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (siehe Abb. 52 und 53) bestimmt. Sie sind in der Abbildung 54 als offene Symbole gekennzeichnet. Der Koeffizient β aus Gleichung (18) erweist sich damit ebenfalls als temperaturabhängige Größe und man erhält:

$$\frac{\Delta a(T)}{a} = \frac{\beta(T)}{4G_m} \quad ; \quad \beta(T) = \frac{1}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p} T_{start}} \int_{T_{start}}^T (\alpha_m(T) - \alpha_p(T)) dT . \quad (23)$$

In der Abbildung 54 sind für zwei Proben mit unterschiedlich großen Teilchen diese berechneten Ag-Ag-Abstände den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt .

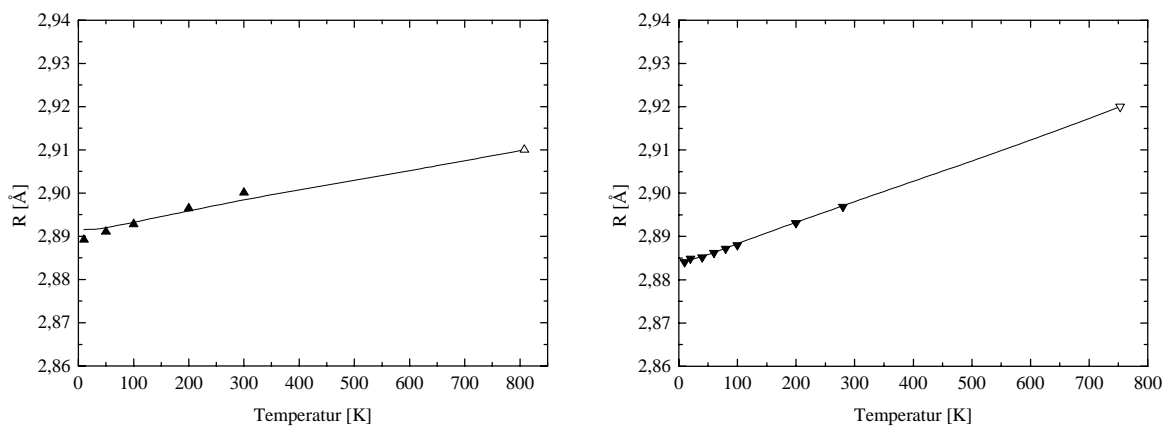


Abb.54: Vergleich der experimentell bestimmten Ag-Ag-Abstände (Symbole) eingebetteter Silberteilchen (links: GII961 Ø 5,1 nm ; rechts: GII943 Ø 3,5 nm) mit Ergebnissen, die aus dem thermoelastischen Modell folgen (durchgezogene Linie).

Wie man an der Abbildung 54 erkennt, kann man mit diesem Modell die experimentellen Ergebnisse gut beschreiben. Dies gilt insbesondere für die Ergebnisse der Probe GII943, da

hier die Verteilung der Teilchengrößen sehr klein ist. Damit wird die Anwendbarkeit dieses kontinuumsmechanischen Vollraummodells demonstriert. Dies gilt für alle untersuchten Proben. Eine Ausnahme ist das Sol-Gel-Glas, da bei dieser Probe die vollständige Anbindung der Teilchen an die Glasmatrix durch die hohe Defektzahl (OH-Gruppen) nicht gegeben ist und es damit auch zu keiner Dilatation kommt.

Die Vereinfachungen dieses Modell bestanden darin, daß außer dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ alle Materialparameter als temperaturunabhängig und die Anbindung der Silberteilchen an die Glasmatrix als vollständig betrachtet wurden. Hier gibt es noch Ansatzpunkte zur weiteren Entwicklung des Modells. So wäre z.B. die Einführung eines Parameters [64], der die Anbindung zwischen Silberteilchen und Glasmatrix differenzierter wiedergibt, möglich.

9. Zusammenfassung

Mit Hilfe von EXAFS-Untersuchungen an ionenausgetauschten Natriumsilikatgläsern war es möglich, charakteristische Umgebungen der eingebauten Ionen nachzuweisen. Die Relaxation der Glasmatrix nach dem Ersetzen der Natriumionen durch die jeweiligen Fremdionen verlief dabei unterschiedlich. So führte der Einbau von Silberionen bereits weit unterhalb der Glastransformationstemperatur, auf Grund der starken kovalenten Ag-O-Bindung, zur Ausbildung einer für Silber typischen Umgebung. Dagegen entsprach die Sauerstoffkoordination der Kaliumionen im Glas nach dem Ionenaustausch der des Natriums. Lediglich der K-O-Abstand war wegen des größeren Ionenradius des Kaliums ein wenig größer. Man kann also feststellen, daß Natrium ohne signifikante strukturelle Änderungen durch Kalium ersetzt wurde. Die Ausbildung einer für Kalium charakteristischen Umgebung war erst bei erhöhten Austauschtemperaturen im Bereich der Glastransformationstemperatur nachzuweisen.

Der Einbau von Rubidiumionen führte zu einer Aufspaltung der ursprünglichen Sauerstoffumgebung des Natriums in zwei Sphären mit leicht unterschiedlichen Rb-O-Bindungslängen. Auch eine Erhöhung der Austauschtemperatur hatte nur einen geringen Anstieg des Debye-Waller-Faktors zur Folge, was mit einer schwachen Relaxation des Glasnetzwerkes verbunden mit einer Verringerung der mechanischen Spannungen erklärt werden kann. Der große Radius der Rubidiumionen beschränkt also die Relaxation des Glasnetzwerkes auf geringe Änderungen.

Zusätzliche Temperaturbehandlungen der Natriumsilikatgläser, die Silberionen enthielten, führten zur Bildung nanoskaliger Silberteilchen. Dies wurde sowohl durch elektronenmikroskopische Aufnahmen als auch durch entsprechende Peaks in den Fouriertransformierten der EXAFS-Spektren nachgewiesen. Der überwiegende Teil des in den Gläsern enthaltenen Silbers lag jedoch noch immer in ionischer Form vor. Damit war eine detaillierte EXAFS-Analyse der Silberteilchen in den Natriumsilikatgläsern nicht möglich.

Es war also notwendig, die Reduktion der Silberionen zu verstärken. Da XANES-Experimente das in den Gläsern enthaltene Eisen als Reduktionsmittel identifizierten, lag es also nahe, Gläser mit einer erhöhten Eisenoxidkonzentration zu verwenden. Aus diesem Grund diente Grünglas als Ausgangsglas für die weiteren Experimente. Dabei handelte es sich zwar ebenfalls um ein Natriumsilikatglas, welches aber einen deutlich höheren Anteil an

Eisenoxid besaß. Nach dem Ionenaustausch und den anschließenden Temperaturbehandlungen ähnelten die EXAFS-Spektren dieser Grüngläser deutlich denen des kristallinen Silbers. An den Fouriertransformierten konnte man bis zu sechs verschiedene Ag-Ag-Korrelationen erkennen, während der Ag-O-Peak nur noch eine untergeordnete Rolle spielte. In diesen Proben lag das Silber also zu einem großen Teil atomar in kleinen Teilchen vor. Diese Teilchen konnten nun gezielt untersucht werden. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurden mittlere Teilchengrößen je nach Herstellungsbedingungen in einem Bereich von 6 bis 2,5 nm bestimmt. Durch Variation der Austausch- und Temperzeiten konnten deutlich homogenere Teilchengrößenverteilungen erreicht werden.

Zur Charakterisierung der Teilchenstruktur wurden die Koordinationszahl N , die Bindungslänge R , der Debye-Waller-Faktor σ^2 und der C_3 -Parameter jeweils für die erste Ag-Ag-Korrelation bestimmt. Die dazu notwendigen EXAFS-Messungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 10 und 300K. Beim Vergleich der Silberteilchen mit der Silberfolie fiel als erstes die geringere Koordinationszahl auf. Beobachtet werden konnte dies bereits an den niedrigeren Peaks der Fouriertransformierten. Die Auswertung zeigte eine Verringerung der Koordinationszahl von 12 bei der Silberfolie auf 6,3 und 2,2 bei den Teilchen mit einer Größe von 6 bzw. 3,2 nm. Die Ursache für diesen Effekt sind die Atome an den Teilchenoberflächen, deren Anzahl relativ zu den Atomen im Teilchenvolumen mit kleiner werdender Teilchengröße zunimmt. Dies ist auch der Grund für die Zunahme der Debye-Waller-Faktoren und der C_3 -Parameter bei abnehmendem Teilchendurchmesser. Die statische Unordnung der Silberatome ist an der Oberfläche der Teilchen bzw. an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Glasmatrix größer als im Volumen. Damit erhöht sich auch der statische Anteil des Debye-Waller-Faktors.

Dem Wechselwirkungspotential, welchem die Atome an der Teilchenoberfläche ausgesetzt sind, ist im Vergleich mit dem im Inneren der Teilchen flacher und unsymmetrischer, was sich in einem erhöhtem C_3 -Parameter widerspiegelt. Besonders deutlich war die Erhöhung des Debye-Waller-Faktors und des C_3 -Parameters bei den Teilchen mit einer Größe von 3,9 bis 2,5 nm. Die größeren Teilchen ähnelten in dieser Beziehung sehr stark der Folie, das heißt hier ist der Einfluß der Teilchenoberfläche wesentlich geringer.

Die Ag-Ag-Abstände in den Teilchen waren bei allen Proben größer als bei der Silberfolie. Lediglich für die Teilchen in der Sol-Gel-Probe und dem Glas mit den permanenten Wärmespannungen wurden kleinere Abstände ermittelt. Es war also eine Gitterdilatation der im Grünglas enthaltenen Silberteilchen zu beobachten. Hervorgerufen

wird diese Aufweitung der Ag-Ag-Bindungen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glasmatrix und des Silbers, die bei der Abkühlung wirksam werden. Dies wird auch durch ein thermoelastisches Modell, welches den Einfluß der Glasmatrix auf die Ag-Ag-Abstände der Silberteilchen beschreibt, bestätigt.

Mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors und des C_3 -Parameters konnte sowohl für die Silberfolie, als auch für die unterschiedlich großen Silberteilchen, der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt werden. Es zeigte sich, daß für die Silberteilchen mit einem Durchmesser von 6 bzw. 5,1 nm kein Unterschied im Vergleich mit der Silberfolie zu erkennen ist. Erst mit kleiner werdender Teilchengröße wächst der thermische Ausdehnungskoeffizient an. So liegt er für 3,1 nm große Teilchen etwa 60% über den Ergebnissen der Silberfolie. Obwohl dieser Effekt an den untersuchten Proben nachweisbar war, ist er für isolierte Teilchen deutlich größer.

Die Experimente an den Silberteilchen in der Sol-Gel-Probe und in dem Grünglas mit permanenten Wärmespannungen beschränkten sich im wesentlichen auf die Untersuchung des Ag-Ag-Abstandes. In beiden Fällen wurde im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen eine Gitterkontraktion beobachtet, die bei der Sol-Gel-Probe besonders deutlich ausfiel. Bei dem Grünglas führten die durch die schnelle Abkühlung in der Oberfläche hervorgerufenen Druckspannungen zu der Verkürzung der Ag-Ag-Abstände. Die bei den langsam abgekühlten Grüngläsern diskutierten Zugspannungen, die auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Teilchen und Glasmatrix auftraten, können im Fall der Sol-Gel-Probe wegen der relativ niedrigen Herstellungstemperatur von 200°C vernachlässigt werden. Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung der Silberteilchen ist damit in der Lage, die Abstände zwischen den Silberatomen zu verkürzen.

Die Struktur von eingebetteten Silberteilchen hängt also von deren Größe, den Herstellungsbedingungen und der umgebenden Glasmatrix ab. Für die Untersuchung dieser Kompositsysteme erwies sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie als besonders geeignete Methode. So erlaubte die XANES-Analyse die Charakterisierung der nahen Umgebung der in die Glasmatrix eingebauten Ionen, während die EXAFS-Untersuchungen Aussagen zur Struktur und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Silberteilchen ermöglichte. Damit existiert eine analytische Grundlage bei der gezielten Entwicklung von Gläsern für optische Bauelemente.

10. Literaturverzeichnis

- [1] R.V. Ramaswamy, R. Srivastava, *J. Lightwave Technol.* 6 (1988) 984
- [2] J.L. Jackel, *App. Opt.* 27 (1988) 472
- [3] Y.C. Li, D.S. Tsai, *Mater. Chem. Phys.* 39 (1994) 63
- [4] L. Roß, *Glastech. Ber.* 62 (1989) 285
- [5] F. Hacke, D. Ricard, C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B3* (1986) 1647
- [6] C. Flytzanis, F. Hache, M.C. Klein, D. Ricard, Ph. Rossignol, in: *Progress in Optics XXIX*, ed. E. Wolf, Elsevier, Amsterdam (1991) p. 322
- [7] P. Chakraborty, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2235-2249
- [8] R. Monot, *Proc. Int. Symp. On the Physics of Latent Image Formation in Silver Halides*, Triest 1983, ed.: A. Baldereschi et al.; Singapore, World Scientific Publ. Co. (1984) 175
- [9] K.H. Meiwes-Broer, H.O. Lutz, *Phys. Bl.* 47, 4 (1991) 283
- [10] F. d'Acapito, F. Gonella, E. Cattaruzza, S. Pascarelli, P. Mazzoldi, S. Mobilio, *Nucl. Instr. Meth. B120* (1996) 110
- [11] M. Giersig, T. Ung, L.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* 9, 7 (1997) 570
- [12] C. Weiping, T. Ming, Z. Lide, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 1995
- [13] T. Yokoyama, S. Kimoto, T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 5 (1989) L 851-853
- [14] T. Yokoyama, T. Satsukawa, T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 1905
- [15] L. Wenzel, D. Arvanitis, H. Rabus, T. Lederer, K. Baberschke, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1765
- [16] H. Kuroda, T. Yokoyama, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 92 (1991)
- [17] D. Arvanitis, T. Lederer, G. Comelli, M. Tischer, T. Yokoyama, L. Tröger, K. Baberschke, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 Suppl. 32-2 (1993) 337
- [18] L. Tröger, T. Yokoyama, D. Arvanitis, T. Lederer, M. Tischer, K. Baberschke, *Phys. Rev. B* 49, 2 (1994) 888- 903
- [19] A. I. Frenkel, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* 48, 1 (1993) 585
- [20] K.J. Berg, A. Berger, H. Hofmeister, *Z. Phys. D.* 20 (1991) 313-315
- [21] M. Dubiel, G. Mosel, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5892

- [22] F. d'Acapito, F. Gonella, E. Cattaruzza, S. Pascarelli, P. Mazzoldi, S. Mobilio, Nucl. Instr. and Meth. B 120 (1996) 110-113
- [23] K.-J. Berg, G. Berg, R. Gräbe, 66. Glastechnische Tagung, Fulda (1992)
- [24] J.L. Barton, M. Morain, J. of Non-Cryst. Solids 3 (1970) 115-126
- [25] G. De Marchi et al., Appl. Phys. A 63 (1996) 403-407
- [26] G. De, A. Lucciulli, J. of Non-Cryst. Solids 194 (1996) 225-234
- [27] J. M. Tranquada, R. Ingalls, Phys. Rev. B 28 (1983) 3520
- [28] D. R. Sandstrom, E. C. Marques, V. A. Biebesheimer, F. W. Lytle, R. B. Gregor, Phys. Rev. B 32 (1985) 3541
- [29] G. Bunker, Nucl. Instrum. Methods 207 (1983) 437
- [30] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R. Albers, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5135
- [31] A.L. Ankudinov, Ph.D. Thesis, Univ. of Washington 1996
- [32] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, Physica B 208&209 (1995) 117
- [33] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A.L. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller, Phys. Rev. B 52 (1995) 2995
- [34] M.G. Newville, Ph.D. thesis, University of Washington (1995)
- [35] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid, Rev. Mod. Phys. 53 (1981) 769
- [36] E.A. Stern, P. Livins, Zhe Zhang, Phys. Rev. B43, (1991) 8850
- [37] A.I. Frenkel, J.J. Rehr, Phys. Rev. B48, 1 (1993) 585
- [38] H. Rabus, Ph.D. thesis, Freie Universität Berlin (1991) 120
- [39] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, (1976) 751
- [40] H. Scholze, Glas, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988
- [41] S.N. Houde-Walter, J.M. Inman, A.J. Dent, G.N. Greaves, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9330
- [42] C. Kaps, W. Fliegel, Glastechn. Ber. 64, 8 (1991) 199
- [43] F. Gonella, Opt. Lett. 17 (1992) 1667
- [44] A. Brandenburg, Technische Universität Clausthal, Thesis (1989)
- [45] G.N. Greaves, C.R.A. Catlow, B. Vessal, J. Charnrock, C.M.B. Henderson, R. Zhu, S. Qiao, Y. Wang, S.J. Gurman, S. Houde-Walter, Int. Phys. Conf. Ser. No. III (1990) 411
- [46] H. Aben, C. Guillemet, Photoelasticity of Glass, Springer Verlag, 1993

- [47] M. Petzold, P. Grau, *Silikattechnik* 39, 9 (1988) 277
- [48] A. Kodre, I. Arcon, R. Frahm, *J. Phys. IV* 7 (1997) C2-195
- [49] B.H.W.S. de Jong, P.G.G. Slaats, H.T.J. Super, N. Veldman, A. L. Spek, *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 164
- [50] W.C. Huang, H. Jaiu, M.A. Marcus, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 40
- [51] M. Dubiel, S. Brunsch, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnolli, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 30-44
- [52] M. Dubiel, S. Brunsch, C. Mohr, H. Hofmeister, *XVIIth Int. Congress on Glass, San Francisco* (1998)
- [53] G. N. Greaves: *X-Ray Absorption Spectroscopy*, in „Glass Science and Technology“, vol. 48, ed. by D. R. Uhlmann, N. J. Kreidl, Academic Press, London (1990) p. 1-76
- [54] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, *Thermophysical Properties of Matter*, Plenum Publishing Co., New York, vol. 12 (1975) p.298
- [55] G. Dalba, P. Fornasini, R. Gotter, F. Rocca, *Phys. Rev. B* 52, 1 (1995) 149
- [56] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisentini, D. Pasqualini, D. Diop, F. Monti, *Phys. Rev. B* 58, 8 (1998) 4793
- [57] E.A. Stern, *J. Phys. IV* 7 (1997) C2-137
- [58] H.-G. Fritsche, R.E. Benfield, *Z. Phys. D.*, 269 (1993) 15-17
- [59] C. Mohr, *Martin-Luther-Universität Halle, Diplomarbeit* (1998)
- [60] J. Rockenberger, L. Tröger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 2691-2701
- [61] N. Miyata, H. Jinno, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2205-2217
- [62] A. Maschke, *Martin-Luther-Universität Halle, Diplomarbeit* (1997)
- [63] T. Mura, *Micromechanics of defects in solids*, Nijhoff Publishers The Hague, (1982)
- [64] J.W. Cahn, F. Larche, *Acta. Metall.* 30 (1982) 51

Danksagung

Herrn Prof. G. Berg möchte ich dafür danken, daß ich in der Arbeitsgruppe Experimentelle Physik I unter hervorragenden Arbeitsbedingungen meine Dissertation erstellen konnte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Dubiel für die umfassende Betreuung meiner Arbeit, die vielen Diskussionen und hilfreichen Hinweise. Sehr angenehm war auch die Atmosphäre während der zahlreichen Meßreisen.

Für die Erstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen bedanke ich mich bei Dr. H. Hofmeister und C. Mohr. Diese waren eine wichtige Voraussetzung zur Diskussion der EXAFS-Ergebnisse und trugen zur Optimierung des Ionenaustauschprozesses bei.

Dr. M. Mennig und Dr. M. Schmitt stellten mir freundlicher Weise die Sol-Gel-Probe zur Verfügung.

Dr. W. Seifert danke ich für die Unterstützung bei der Anwendung des kontinuumsmechanischen Modells auf das Silberteilchen-Glasmatrix-System.

Ich möchte auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danken, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützten.

Lebenslauf

- geboren am 06.11.1969 in Schkeuditz
- 1976-1986 Besuch der Leibniz-Oberschule in Schkeuditz
- 1986-1988 Besuch des Franz-Liszt-Gymnasiums in Leipzig
- 1989-1994 Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 1994 Diplomarbeit mit dem Thema: „Thermisch induzierte Formrelaxation rotationsellipsoid-förmiger Silber- und Goldkolloide in Glas“
- 1995 Beginn einer Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit dem Thema: „Strukturuntersuchungen zum Einbau von Fremdionen und nanoskaligen Silberteilchen in Silikatgläser mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie“

Halle, den 30.03.2000

Sven Brunsch

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation:

Strukturuntersuchungen zum Einbau von Fremdionen und nanoskaligen Silberteilchen in Silikatgläser mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie

selbständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Halle, den 30.03.2000

Sven Brunsch