

Untersuchungen zur Bildung von Silbernanopartikeln in Natronkalk-Silikatgläsern durch Ionenaustausch

Dissertation

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

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II (Chemie und Physik)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Klaus-Dieter Schicke
geboren am 30. Juni 1968 in Halle

Gutachter:

1. Gutachter: PD Dr. M. Dubiel (Universität Halle-Wittenberg)
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Rademann (Humboldt-Universität Berlin)
3. Gutachter: Prof. Dr. P. Maaß (TU Ilmenau)

Halle (Saale), 12. Juni 2007

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Grundlagen der Partikelbildung in ionenausgetauschten Gläsern	3
2.1. Partikelbildung im Glas	3
2.1.1. Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch	3
2.1.2. Konventionelle Beschreibung von Redoxreaktionen mit anschließender Partikelbildung	5
2.1.3. Alternative Beschreibungsmodelle für die Redoxreaktion und die Partikelbildung	7
2.1.4. Besonderheiten der Silberchemie	9
2.2. Beschreibung der Na^+ - Ag^+ - Interdiffusion während des Ionenaustausches für ein senkenfreies Glas	11
2.2.1. Makroskopische (phänomenologische) Beschreibung der Na^+ - Ag^+ -Interdiffusion	11
2.2.2. Mathematische Formulierung des Diffusionsproblems für ein senkenfreies Glas	12
2.3. Reaktive Diffusion	13
2.4. Modellierung der Redoxreaktion zwischen Silber und Eisen als bimolekulare chemische Reaktion	14
2.4.1. Irreversible bimolekulare Reaktionen der Form $A + B \rightarrow C$ und $A + B \rightarrow C + D$ in der chemischen Standardkinetik	14
2.4.2. Bimolekulare chemische Reaktion in hochviskosen, diffusionsgehemmten Systemen	15
3. Grundlagen der Spektralphotometrie in metallpartikelhaltigen Gläsern	18
3.1. Absorption, Streuung und Extinktion	18
3.1.1. Lambert-Beersches Gesetz	19
3.2. Die Oberflächenplasmonenresonanz von Silberpartikeln	20
3.2.1. Grundlagen der Beschreibung der optischen Eigenschaften von Silberpartikeln	20
3.2.2. Dielektrische Funktion kleiner Metallpartikel für ein quasistatisches Elektronengas nach Drude-Sommerfeld	21
3.2.3. Quasistatische Beschreibung des optischen Verhaltens kleiner Metallpartikel nach G. Mie	22
3.2.4. Experimentelle Ergebnisse zur quasistatischen Beschreibung der SPR	24
3.3. Optische Eigenschaften des Glasnetzwerkes	25
3.3.1. Glasabsorption unter Beteiligung lokalisierter elektronischer Zustände im Glas (Urbach–Energie)	25
3.3.2. Optischer Bandabstand E_O	26
3.4. Übergänge zwischen diskreten Zuständen im Bereich der optischen Bandlücke	27
3.4.1. Übergänge des Eisens im Bereich der optischen Bandlücke	27
3.4.2. Übergänge silberhaltiger Spezies im Bereich der optischen Bandlücke	27

4. Versuchsdurchführung und Auswerteverfahren	28
4.1. Versuchsdurchführung	28
4.2. Wahl der Versuchsbedingungen	29
4.2.1. Eingrenzung der Versuchsbedingungen	29
4.2.2. Untersuchung der Partikelbildung beim Ionenaustausch	30
4.3. Elektronenmikroskopie	30
4.3.1. Transmissionselektronenmikroskopie	30
4.3.2. Probenpräparation für die TEM-Untersuchungen	32
4.3.3. Auswertung von TEM-Aufnahmen	32
4.3.4. Analytische Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	33
4.4. Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	36
4.5. Elektronenspinresonanz (ESR)	36
4.6. Spektralphotometrie	37
4.6.1. Bestimmung der Parameter der SPR	38
4.6.2. Bestimmung der Partikelkonzentration	39
4.6.3. Bestimmung der Urbach-Energie	40
4.6.4. Bestimmung des optischen Bandabstandes	41
5. Verfolgung der Prozesse beim Ionenaustausch bei $T = 330^{\circ}\text{C}$	42
5.1. Verfolgung der $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Interdiffusion mit Hilfe von AAS und EDX	42
5.1.1. Veränderung des Glases während des Ionenaustausches	43
5.2. ESR-Untersuchungen an silberhaltigen Gläsern	44
5.2.1. Verfolgung der Oxidation von Fe^{2+} mittels ESR	44
5.2.2. Verfolgung der Partikelbildung mittels ESR	46
5.2.3. Elektronenspinresonanz der Leitungselektronen von Silberpartikeln	47
5.3. Entwicklung der SPR während des $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Ionenaustausches	47
6. Überblick über die Partikelbildung für unterschiedliche Prozessführungen mittels TEM	50
6.1. TEM-Untersuchungen an Glas A	50
6.1.1. Partikelbildung am Beispiel von Probe A1	50
6.1.2. Veränderung der Partikelgrößen bei Modifizierung der Wärmebehandlung	51
6.1.3. Einfluss der Probenbreite auf das Tiefenprofil der Partikelgrößen	53
6.2. Verwendung von Gläsern mit höheren Eisengehalten	54
6.3. Bestimmung der Partikelkonzentration	56
7. Elektronenmikroskopische Verfolgung des Partikelbildungsprozesses beim Ionenaustausch	58
7.1. Partikelbildung während des isothermalen Ionenaustausches bei 330°C	58
7.1.1. Tiefenabhängige Modifikation der Partikelgrößen	58
7.1.2. Zeitabhängige Entwicklung der Partikelgrößen	63
7.2. Zweistufiger Ionenaustausch	65
8. Spektralphotometrische Verfolgung der Partikelbildung beim Ionenaustausch	68
8.1. Spektralphotometrische Untersuchung der SPR	68
8.1.1. Tiefenabhängige Auswertung von ML und FWHM	68
8.1.2. Tiefenabhängige Partikelgrößenbestimmung aus der SPR-Absorption anhand der quasistatischen Beschreibung nach G. Mie	70
8.1.3. Bestimmung des Anteils von Silberpartikeln aus der SPR	74

8.1.4. Schlussfolgerungen zur SPR für Partikelgrößen $\langle d \rangle < 5 \text{ nm}$	78
8.2. Veränderungen an der Absorptionskante während des Partikelbildungsprozesses	79
8.2.1. Auswertung der Absorptionskante in den Tiefenprofilen	79
9. Numerische Modellierung der Partikelbildung	83
9.1. Grundannahmen in der Modellierung	83
9.2. Räumlich getrennte Redoxreaktion zwischen Fe^{2+} und Silberpartikeln	84
9.2.1. Formulierung der räumlich getrennten Redoxreaktion	84
9.2.2. Oxidation von Fe^{2+} bei einem Ladungstransfer mit Silberpartikeln	85
9.2.3. Modellhafte Beschreibung der Fe-Oxidation als Ladungstransfer zwischen Fe^{2+} und Partikeln	86
9.2.4. Berechnung des Fe^{2+} -Oxidationsverlaufes	87
9.2.5. Tiefenaufgelöste Ergebnisse für die Fe^{2+} -Oxidation bei einer räumlich getrennten Redoxreaktion	89
10. Phänomenologisches Modell der Silberpartikelbildung	92
10.1. Experimentelle Resultate	92
10.1.1. Eisenoxidation	92
10.1.2. Silberreduktion und Partikelbildung	92
10.2. Oxidation des Eisens	93
10.3. Reduktion des Silbers	94
10.3.1. Formulierung der Partikelbildung durch Reduktion	94
11. Zusammenfassung	97
A. Elektronenmikroskopische Abbildungen zu den Kapiteln 6 und 7	I

Abbildungsverzeichnis

1.1. Kirchenfenster aus Esslingen am Neckar (spätes 13. Jhd., frühes 14 Jhd.)	1
2.1. Schematische Darstellung des Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausches in einer silberhaltigen Salzschnmelze	3
2.2. Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ gegenüber dem Silberkationenanteil N_{Ag^+} in der AgNO_3 - NaNO_3 -Schmelze für ein Natron-Alumino-Borosilikat-Glas nach Garfinkel [Gar68]	4
2.3. Schematische Konzentrationsprofile für Ag^+ (blau) und Na^+ (grün) während des Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausches; $c_{\text{Ag}^+}^0$, $c_{\text{Na}^+}^0$: Ausgangskonzentrationen, $c_{\text{Ag}^+}^S$, $c_{\text{Na}^+}^S$: Oberflächenkonzentrationen	12
3.1. Reflexion $R(\lambda)$ nach (3.1) sowie Brechzahl $n(\lambda)$ vor und nach Ag^+ - Na^+ Ionenaustausch entsprechend (3.2) und (3.3) für Glas A ($\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+} = 10\%$)	18
4.1. Querschnittsprobe nach dem Abdünnen mit dem Argonstrahl	32
4.2. Bei verschiedenen Abbildungsbedingungen ermittelte Häufigkeiten der in Klassen eingeteilten Partikeldurchmesser mit dazugehöriger Gaußanpassung für Probe A200 in $14\mu\text{m}$ Tiefe	33
4.3. Energiespektrum von Probe B020 (rot), $4\mu\text{m}$ von Probenoberfläche entfernt, berechnete Untergrundkorrektur (grün)	35
4.4. Untergrundkorrigierte Intensitäten des $\text{Ag} - L_\alpha$ -Linenprofils (türkis) mit Diffusionsprofil nach (2.12) (orange), rechte Skala: kalibrierte Konzentration c_{Ag}	35
4.5. ESR-Spektrum der Fe^{3+} -Ionen am Beispiel von Glas A	37
4.6. Unterschiedliche Größenabhängigkeit des Flächenkoeffizienten ε_f für verschiedene Grenzen bei Anpassung an Lorentzkurve nach dessen numerischer Flächenbestimmung aus nach (3.15) berechneten Spektren mit einer Verteilungsbreite von $\sigma / \langle d \rangle = 0,2$	39
4.7. Urbach-Analyse zur Bestimmung der Urbach-Energie unter Verwendung von (4.5) - grün und (4.4) - blau mit Regressionsgerade - dunkelblau	41
4.8. Fehlerabschätzung für E_U aufgrund der Verschiebung der Nulllage der optischen Absorption anhand der 200h-Probe	41
4.9. Tauc-Analyse zur Bestimmung des optischen Bandabstandes E_O nach (4.7) unter Erweiterung nach (4.8); blau: Messwerte, grün: Regressionsgerade zur Bestimmung von E_O	41
5.1. Mit EDX gemessene und mit AAS kalibrierte Konzentrationsprofile des Silbers für verschiedene Proben von Glas A	42
5.2. Veränderung des Untergrundes während des Ionenaustausches (geglättete $\text{Rh} - L_\alpha$ -Intensitäten)	44
5.3. Konzentrationsprofil nach 200h Ionenaustausch; Daten EDX: roh (gelb), geglättet (grün); angepasst an (2.12): Innen (blau), Rand (rot)	44
5.4. Oxidationsverlauf von Fe^{2+} während des Ionenaustausches, dargestellte Kurvenverläufe dienen nur der grafischen Darstellung	45

5.5. ESR-Messsignal bei $g \approx 2$ und $T = 77 K$ ohne Hinweise auf nichtmetallische Silberaggregate (Probe A200)	47
5.6. ESR-Messsignal bei $g \approx 2$ und $T = 77 K$ ohne Anzeichen eines CESR-Signals (Probe A500)	47
5.8. Zeitlicher Fortschritt der Partikelbildung während des Ionenaustausch bei $330^\circ C$ in einer Schmelze $AgNO_3/NaNO_3$ mit 0.05 wt% $AgNO_3$, aufgenommen mit Farbdigitalkamera in Querschnittspräparation, dunkle Bereiche am Rand durch Kleber	48
5.7. Integralen Absorptionsspektren bei fortschreitender Prozessdauer	48
5.9. Partikelbildungsfront als RF: blau - experimentelle Werte, rot - verwendete Näherung	48
6.1. TEM-Bild (rechts) und zugehörige Größenverteilung (links) für Probe A1	50
6.2. Tiefenabhängige Parameter der Größenverteilung für Probe A1, Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ	52
6.3. Tiefenabhängige Parameter der Größenverteilung, Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ , Proben A2, A3 nach Tan [Tan00]	52
6.4. Silberkonzentrationsprofil nach dem Ionenaustausch für die Proben A200, A400 und A4, berechnet nach (2.12) mit $D^I = 2 * 10^{-11} cm^2/s$ und $c_{Ag^+}^S = 0,8at\%$; schraffiert: Bereiche bimodaler Größenverteilung in Probe A4	53
6.5. Tiefenprofil von $\langle d^{A4} \rangle$ mit σ als Fehlerbalken (links) für Probe A4 mit Breite von $300 \mu m$ und bimodale Größenverteilung (rechts) in einer Tiefe von $104 \mu m$	54
6.6. Partikelgrößenverteilung (links), Parameter der Partikelgrößenverteilung über den normierten Probenquerschnitt(rechts) von Probe B1	55
6.7. Tiefenabhängige Partikelkonzentration in $[1/cm^3]$ der Partikelbildung bei $T_{IEx} = 330^\circ C$ unter Berücksichtigung ihrer unterschiedlichen Verteilungsbreiten für die Gläser A und B	56
7.1. Partikelgrößenverteilungen nach 300h Ionenaustausch in verschiedenen Tiefen mit angepasster Gauß-Verteilung	59
7.2. HREM-Abbildungen von Silberpartikeln in Probe A200 (Tiefe = $14 \mu m$)	59
7.3. Verteilungen der Netzebenenabstände in $14 \mu m$ Tiefe von Probe A200 (inset: Partikelgrößenverteilung)	60
7.4. Partikelgrößenverteilung nahe der Probenoberfläche bei unterschiedlichen Ionenaustauschdauern, *) Auswertung HREM, **) 150K-fache Vergrößerung	63
7.5. Erwartungswerte (oben) und normierte Verteilungsbreiten (unten) der Partikelgrößenverteilungen im Probenquerschnitt für verschiedene Ionenaustauschzeiten (Punkte) mit Werten von Probe A1 (Linien) nach Kapitel 6.1.	64
7.6. Tiefenabhängige Entwicklung der Größenverteilungen von Probe A200ij	66
7.7. Tiefenabhängige Erwartungswerte (oben) und normierte Standardverteilungen (unten) der Größenverteilung von Probe A200ij	67
8.1. Tiefenabhängige ML und FWHM während des Ionenaustausches	69
8.2. ML und FWHM für die Proben A200, A400 und A600 (Zahlen: Tiefe μm) und für nach (3.15) numerisch berechnete Spektren (C-Kurve; Zahlen: $\langle d \rangle [nm]$) mit $\sigma/\langle d \rangle = 0,2$ und $n_{Glas} = 1,5432$, Inset: C-Kurve	70
8.3. Größenabhängige SPR-Parameter der Proben A200 und A600 und von berechneten Spektren für $n = 1,5342$ sowie für $n = 1,472$ mit $\sigma/\langle d \rangle = 0,2$ sowie für $n = 1,5342$ und $\sigma/\langle d \rangle = 0,4$	71

8.4. Einfluss einer systematisch variierten Verteilungsbreite auf die SPR-Parameter sowie der Einfluss des Streuparameters A aus (3.12) auf die SPR-Parameter im Vergleich zu denen der Probe A200	71
8.5. Spektralphotometrisch nach (3.15) bestimmte tiefenabhängige Silbermetallkonzentration $c_{Ag^{met}}$	74
8.6. Integrale Konzentration von oxidiertem Fe^{2+} (ESR-grün) und metallischem Silber (Optik-blau) während des Ionenaustausches, mit Probe A1 als Referenz	74
8.7. Tiefenabhängige Partikelkonzentrationen während des Ionenaustausches und bei nachfolgender Temperung	76
8.8. Korrelation von E_O und E_U während der Partikelbildung	79
8.9. Tiefenabhängige Veränderung von E_U bei unterschiedlichem Prozessieren	80
8.10. Tiefenabhängige Veränderung von E_O bei unterschiedlichem Prozessieren	80
8.11. Tiefenabhängige Veränderung der Urbach–Energie während des Ionenaustausches, vergleichend mit der Entwicklung der Fläche der SPR	81
8.12. Tiefenabhängige Entwicklung des optischen Bandabstandes während des Ionenaustausches, vergleichend mit der Entwicklung der Fläche der SPR	81
9.1. a) Reaktionsparameter für die Standardkinetik (weinrot) und die diffusionskontrollierte Reaktion (blau), b) Reaktionsrate in Abhängigkeit vom zugehörigen Diffusionskoeffizienten in der diffusionsbeeinflussten Reaktion	87
9.2. Fe^{2+} -Oxidationsverlauf für verschiedene Reaktionsraten nach (9.8) Linien: berechneter Verlauf-durchgezogen, approximierter $c_{Fe^{2+}}$ -Verlauf - gestrichelt	88
9.3. Für Proben A200 und A400 modelliertes Fe^{2+} -Oxidationsprofil für verschiedene Reaktionsraten (durchgezogene Linien) und optisch bestimmtes Profil von E_O und Silber $c_{Ag^{met}}$	90
9.4. Tiefenprofil der Erwartungswerte für Partikelgrößen für verschiedene Zeiten (berechnet nach (9.7): durchgezogene Linien und TEM-Untersuchungen: einzelne Werte	91
A.1. Elektronenmikroskopische Abbildung	II
A.2. Elektronenmikroskopische Abbildung der Proben A100, A200 (links) und A300 (rechts)	III
A.3. Elektronenmikroskopische Abbildung der Proben A400 und A600	IV
A.4. Elektronenmikroskopische Abbildung der Proben A200ij	V

Tabellenverzeichnis

2.1. Austauschraten $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ und Diffusionskoeffizienten $D_{Ag^+}^I$ für den Ionenaustausch in $AgNO_3$ - $NaNO_3$ -Salzschmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung bei einer Temperatur von $T = 330^\circ C$ nach Klein [Kle86]	4
4.1. Chemische Zusammensetzung der verwendeten Gläser	28
4.2. Versuchsbedingungen zur Ermittlung der Temperaturbereiche von bevorzugtem Wachstum und von bevorzugter Keimbildung, B - Probenbreite, IEx - Ionenaustausch, a) 1. Tempersschritt, b) 2. Tempersschritt	29
4.3. Probenbezeichnungen und Austauschzeiten für den isothermen Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch bei $T = 330^\circ C$ für Glas A und für Glas B; *) Probe A600 + Temperung ($t = 1000h$, $T_1 = 330^\circ C$)	30
5.1. Ergebnisse der AAS und der Auswertung der Konzentrationsprofile nach (2.12)	43
6.1. Parameter des Tiefenprofils der Erwartungswerte $\langle d(x) \rangle$ entsprechend (6.1)	52
7.1. Volumen, Dichten und Durchmesser verschiedener Silberverbindungen, deren Partikel nach dem Dreischalenmodell ([Hof04b]) jeweils 147 Silberatome enthalten.	61
8.1. Verschiebung der ML mit zunehmender Anzahl von Ag^+ an der Partikeloberfläche für Partikel mit $d = 1,0 nm$	73

Verwendete Symbole

α	Absorption
χ	Materialparameter, beschreibt in der kristallinen Form der Urbachregel die Exziton-Phonon-Wechselwirkung
$\Delta n_p, \Delta n_V$	Beiträge zur Brechzahländerung durch Polarisations- und Volumenänderung
F	Faraday-Konstante
$\epsilon, \epsilon', \epsilon''$	Komplexe dielektrische Funktion mit Real- und Imaginärteil
ϵ_0	Vakuumpermittivität
ϵ_d	Beitrag der d-Elektronen zur dielektrischen Funktion von Silber
ϵ_m	(reelle) Konstante des einbettenden dielektrischen Mediums
$\epsilon_{DS\infty}$	Dielektrische Funktion des freien Elektronengases nach Drude-Sommerfeld für einen makroskopisches Metall
η	Viskosität
λ	Wellenlänge einer elektromagnetischen Welle
$\langle d \rangle$	Erwartungswert für den Partikeldurchmesser
\mathcal{H}	Hamiltonoperator
μ_B	Bohrsches Magneton
ν	Frequenz des einfallenden Lichtes
Ω	Oberflächenspannung
ω	Kreisfrequenz
ω_P	Plasmafrequenz des Elektronengases nach Drude-Sommerfeld
ϕ	elektrische Potential
ρ	Dichte
τ, τ_∞	Relaxationszeit und Relaxationszeit des makroskopischen Silbers
Θ	Austrittswinkel der aus dem Objekt austretenden Elektronen gegenüber der optischen Achse
Θ_0	Aperturwinkel oder halber Öffnungswinkel als maximaler Winkel der aus dem Objekt austretenden und zur Bildentstehung beitragenden Elektronen gegenüber der optischen Achse
ε	auf die Probendicke bezogenen Extinktion
$\varepsilon'_{mol}, \varepsilon'_V$	spezifischer molare Extinktionskoeffizient und spezifischer Volumenextinktionskoeffizient
ε_f	Flächenkoeffizient, wird nach Integration des spezifischen Volumenextinktionskoeffizient über einen Wellenlängenbereich erhalten
ζ	Streuung
\vec{g}	Tensor der Hyperfeinststrukturkopplung
\vec{g}	gyromagnetischer Faktor
\vec{D}	Vektor der dielektrischen Verschiebung
\vec{E}	Vektor des elektrischen Feldes
\vec{H}	magnetische Feldstärke
\vec{I}	Kernspinvektor
\vec{S}	Spinvektor der Elektronen

$\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$	Austauschrate Ag^+ gegenüber Na^+ beim Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch
A	Streukonstante für eine Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche
B	magnetische Flussdichte
c	Konzentration
$c_{Fe^{2+}}^0$	Fe^{2+} -Konzentration des Ausgangsglases
c^P	Partikelkonzentration
$c_{Ag^{met}}$	Konzentration metallischer Silberpartikel im Glas [at%]
c_{mol}	molare Konzentration [mol]
D	Diffusionskoeffizient
d	Partikeldurchmesser
D^I	Interdiffusionskoeffizient, hier für die Ag^+ - Na^+ -Interdiffusion
D_i^I	Interdiffusionskoeffizient, bezogen auf das Konzentrationsprofil der Spezies i
D_S	bei der Relaxation von Störungen auftretender Diffusionskoeffizient in der diffusionskontrollierten Reaktionskinetik nach Smoluchowski
$d_{\{hkl\}}$	Netzebenenabstand in einem Kristall
D_{CK}	bei der Relaxation von Störungen auftretender Diffusionskoeffizient in der diffusionsbeeinflussten Reaktionskinetik nach Collin/Kimbell
E	Energie
e	Elementarladung des Elektrons
E_O	optischer Bandabstand
E_U	Urbach-Energie
f^V	Volumenfüllfaktor, Volumenanteil der Nanopartikel [vol%]
G	freie Enthalpie eines Systems
g	Enthalpie eines Systems bezogen auf das Einheitsvolumen
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität eines Lichtstrahles
$I_0, I_0^*, I_R, I_T, I_M$	Intensität des einfallenden, des in ein Medium eintretenden Lichtstrahles, des reflektierten Lichtstrahles, des transmittierten und des wieder aus einem Medium austretenden Lichtstrahles
I_{KB}	Keimbildungsrate
j_i	Teilchenstrom der Sorte i
K	Keim
k_B	Boltzmannkonstante
k_S	Reaktionsrate in der diffusionskontrollierten Reaktionskinetik nach Smoluchowski
k_{CK}	Reaktionsrate in der diffusionsbeeinflussten Reaktionskinetik nach Collin/Kimbell
k_{CK}^0	intrinsische Reaktionsrate in der diffusionsbeeinflussten Reaktionskinetik nach Collin/Kimbell
k_{SK}	Reaktionsrate in der chemischen Standardkinetik
KB	Keimbildung
l, l_∞	Mittlere freie Weglänge der Elektronen und mittlere freie Weglänge der Elektronen des makroskopischen Silbers
m	Masse
m_{eff}	Effektive Elektronenmasse
M_{mol}	molare Masse
n	Brechzahl eines Mediums

N, N'	Teilchenanzahl
N_A	Avogadrozahl
OD	optische Dichte
p	Polarisierbarkeit
R	Reflexion eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche
r	Partikelradius
r	Radius
r_H	Breite einer Hülle um einen Nanopartikel
r_i	Radius des Atoms oder Ions i
r_{CK}	Reaktionsradius in der diffusionsbeeinflussten Reaktionskinetik nach Collin/Kimbell
r_{i-j}	Abstand zwischen den Atomen/Ionen i und j
r_S	Reaktionsradius in der diffusionskontrollierten Reaktionskinetik nach Smoluchowski
T	Temperatur
t	Zeit
T_G	Glastransformationstemperatur
V	Volumen
v_F	Fermigeschwindigkeit
W	Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer stabilen Konzentrationsfluktuation
z	Anzahl der Ladungen eines diffundierenden Teilchens

Abkürzungen

Kürzel	Beschreibung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
CESR	Leitungselektronenspinresonanz - engl. conduction electron spin resonance
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie - engl.: energy dispersive X-ray
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	Feinstrukturanalyse von Röntgenabsorptionskanten, engl.: extended X-ray absorption fine structure
FWHM	Breite der Oberflächenplasmonenresonanz in Höhe der halben Intensität ihrer Maximumslage; engl. full width of the half maximum
HREM	Hochauflösungselektronenmikroskopie - engl.: high resolution electron microscopy
IEx	Ionenaustausch
LSW	Lifschitz-Slyozov-Wagner
ML	Maximumslage der Oberflächenplasmonenresonanz
Partikel	in drei dimensionen begrenzte Ausscheidung, die aus Teilchen aufgebaut ist
SFB	Sonderforschungsbereich
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz; engl. surface plasmon resonance
Teilchen	einzelnes Atom oder Ion
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie - engl.: transmission electron microscopy

1. Einführung

Zu den faszinierendsten Eigenschaften von Glas gehören seit jeher dessen optische Eigenschaften und Farberscheinungen. Gläser können durch Streuung an optischen Inhomogenitäten oder durch Absorption farbig erscheinen. Eine Verfärbung durch Absorption wird zumeist durch Übergänge in der elektronischen Struktur des Glases erzeugt und kann gezielt technologisch eingestellt werden.

Ein anderer Mechanismus für eine Verfärbung ergibt sich bei Einlagerung von nanoskopischen Metallpartikeln in das Glas. Licht geeigneter Wellenlänge kann an der Oberfläche solcher Metallpartikel eine Dichteschwingung der freien Metallelektronen, die Oberflächenplasmonenresonanz (SPR - engl.: surface plasmon resonance), anregen. Durch die kleinen Metallpartikel kann einfallendes Licht wellenlängenabhängig gestreut oder absorbiert werden. Art, Größe, Form und Dichte der Metallpartikel, sowie die Wahl des die Metallpartikel aufnehmenden Glases ermöglichen eine gezielte Verfärbung von Gläsern. In Silberpartikeln wird die schmalbandige SPR-Absorption der Metallpartikel nicht durch Wechselwirkungen mit nahe der Resonanz liegenden Interbandübergängen, wie z. B. bei Gold- und Kupferpartikeln verbreitert. Für einen technischen Einsatz im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes eignen sich Silberpartikel zudem aufgrund der möglichen und gezielt einstellbaren Resonanzlagen besonders gut. Die polarisationabhängige und im gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes einstellbare Absorption von elliptischen Silberpartikeln ermöglicht so deren Verwendung in Polarisationsfiltern [BBB98] oder in Farbdisplayanzeigen [DHB04]. Die SPR führt zudem zu einer Verstärkung des elektromagnetischen Feldes an der Oberfläche der Metallpartikel. Integriert in die Halbleitertechnologie kann so durch Silberpartikel die Effizienz von Solarzellen, besonders in der siliciumbasierten Dünnschichttechnologie, [SH98, PCTG07] sowie die Lichtausbeute von siliciumbasierten LEDs deutlich erhöht werden [PCT⁺06]. Die Feldverstärkung durch die SPR kann zu einem Energietransfer zwischen dicht beieinander liegenden Metallpartikeln führen. Diese Kopplung der SPR zwischen benachbarten Partikeln ermöglicht einen längerreichweitigeren Energietransfer [MKA⁺03] und den Einsatz speziell konfigurierter Teilchenanordnungen als optische Linsen [KSB03, LLSB05], z. B. für die Nanolithografie. Durch die Verstärkung des elektromagnetischen Feldes an der Partikeloberfläche werden zudem nichtlineare optische Phänomene stimuliert, so dass sich entsprechend konfigurierte Metallpartikel auch als optische Schalter eignen [GM00].

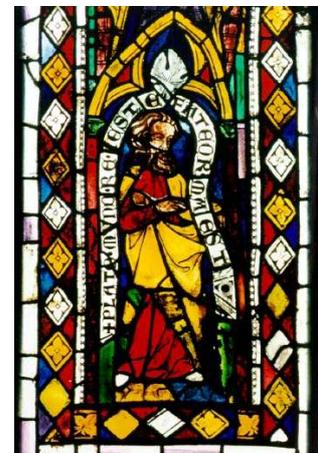


Abbildung 1.1.: Kirchenfenster aus Esslingen am Neckar (spätes 13. Jhd., frühes 14. Jhd.).

In dieser Arbeit sollen Versuche zur Herstellung von möglichst homogenen Ensembles von Silberpartikeln mit einheitlichen Größen zwischen $\langle d \rangle \approx 1 \dots 2 \text{ nm}$ nach einem $\text{Ag}^+ \text{-Na}^+$ -Ionenaustausch vorgestellt werden. Diese Partikelgrößen liegen im wissenschaftlich interessanten Übergangsbereich zwischen den Beschreibungskonzepten für Moleküle und für Festkörper. Die kontrollierte Herstellung von Partikeln in gewünschter Größe, Gestalt, Anordnung und Konzentration erfordert die Aufklärung der elementaren Bildungsmechanismen von Silberpartikeln im Glas. In glasartigen Systemen stellt dabei die fehlende Fernordnung und damit die schwierige

Identifizierung der an der Partikelbildung beteiligten elementaren Prozesse in ihrer chemischen Umgebung und ihrer räumlichen Geometrie ein erhebliches Problem dar. Für die angestrebten Partikelensembles mit Partikelgrößen nahe der Auflösungsgrenze im TEM ist deren strukturelle Charakterisierung durch die Überlagerung der TEM-Kontraste von Partikel und Glas sehr schwierig und oft nicht eindeutig. Zudem werden die optischen Eigenschaften von Partikelensembles in diesem Größenbereich bisher immer noch nicht vollständig verstanden. Wie in der Arbeit gezeigt werden wird, modifizieren bei der Partikelbildung im Glas auftretende Phänomene zusätzlich die optischen Eigenschaften der Partikelensembles.

Für die Bildung von Silberpartikeln nach chemischer Dotierung des Glases mit Silberionen konnte Zsigmondy [Zsi97] bereits 1897 zeigen, dass eine Reduktion der im Glas vorhandenen Silberionen erforderlich ist. Diese kann z. B. durch glasinterne Reduktionsmittel, wie polyvalente Ionen oder Ausscheidungen unedlerer Metalle erfolgen. Für das Prozessieren in silberhaltigen Salzschnmelzen führte G. Schulze [Sch13] 1913 den experimentellen Nachweis des nachträglichen Eintrages der Silberionen durch einen Austausch mit den im Glas vorhandenen Alkaliionen. In einer ganzen Reihe von weiteren Arbeiten [Wey45, Sto49, Wey51, Mau58, Kre76, Kle86, Ber88, Ber92, DeM96, Rai02, TSG97, DPSJ89, DST95, MSN03, BWP⁺01] wurde versucht, eine modellhafte Beschreibung der Partikelbildung anhand von zumeist optischen Untersuchungen vorzunehmen. Für die darin angenommenen Elementarmechanismen, wie z. B. die Bildung von im Glas gelösten Silberatomen und deren Ausscheidung in Partikeln [Wey51] oder die Bildung von Silberaggregaten als Vorstufen von Silberpartikeln [Sto49] fehlen jedoch bis heute eindeutige experimentelle Belege.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zur Aufklärung der in die Partikelbildung involvierten elementaren Prozesse geleistet werden. Die bereits bekannten, grundlegenden Prozesse des Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausches, der Diffusion ionischen Silbers in das Probeninnere, der Redoxreaktion zwischen Fe^{2+} und Ag^+ und der Bildung der Silberpartikel werden dazu experimentell mit verschiedenen Methoden untersucht, wobei die angewendeten Methoden die ablaufenden Prozesse tiefenabhängig oder integral abbilden. Einige der Methoden, wie die Beobachtung der integralen Fe^{2+} -Oxidation mit ESR oder die Auswertung der optischen Absorptionskante des Glases werden in dieser Arbeit erstmalig bei einer Untersuchung der Partikelbildung angewendet. Durch Kombination unterschiedlicher quantitativer und qualitativer Methoden können so auch bisher wenig beschriebene Phänomene herausgearbeitet werden. In einem phänomenologischen Modell der Partikelbildung werden dann Zusammenhänge zwischen den untersuchten Prozessen und Phänomenen vorgeschlagen. Im Unterschied zu den meisten bisherigen Untersuchungen wird in dieser Arbeit die Partikelbildung als eine Festkörperreaktion im Glas beschrieben, die durch eine wechselseitige Abhängigkeit von Bildung und Diffusion intermediär gebildeter Spezies gekennzeichnet ist. Für die in dieser Arbeit untersuchten Partikelgrößen erfordern die Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchungen zum optischen Verhalten der im Glas gebildeten Silberpartikeln eine Diskussion der Anwendbarkeit der quasistatischen Behandlung der SPR nach G. Mie [Mie08]. Durch numerische Modellierung der Fe^{2+} -Oxidation werden zwei mögliche elementare Prozesse für die ablaufende Redoxreaktion diskutiert.

Als Bestandteil der Arbeit im SFB 418, Teilprojekt B4 „Struktur- und Eigenschaftskorrelationen nanoskaliger Metallteilchen in Gläsern“ soll die Untersuchung der bei der Partikelbildung ablaufenden Prozesse in Kombination mit EXAFS-Untersuchungen (EXAFS - engl.: extended X-ray absorption fine structure) zu einem besseren Verständnis der Struktur-Eigenschaftskorrelationen der Partikel-Matrix-Grenzfläche führen. Aufbauend auf früheren Untersuchungen bildet die Analyse der Transport- und Partikelbildungsprozesse den Schwerpunkt dieser Arbeit. Anhand einer phänomenologischen Beschreibung der Elementarmechanismen von Diffusion, Reduktion und Partikelbildung sollen dann Ansätze zu ihrer Modellierung aufgezeigt werden.

2. Grundlagen der Partikelbildung in ionenausgetauschten Gläsern

2.1. Partikelbildung im Glas

2.1.1. Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch

Eine gezielte Herstellung von in ein Glas eingebetteten Silberpartikeln mit hohen Volumenfüllfaktoren erfordert eine nachträgliche Dotierung des Glases mit Silber. Silberionen können mit physikalischen oder chemischen Methoden in das Glas eingebracht werden.

Eine physikalische Methode zum nachträglichen Eingbringen von Silberionen in das Glas ist z.B. die Ionenimplantation. So lassen sich durch ein elektrisches Feld beschleunigte Silberionen in oberflächennahe Glasbereiche implantieren. Bei geeigneter Versuchsdurchführung können dabei Silberpartikel gebildet werden.

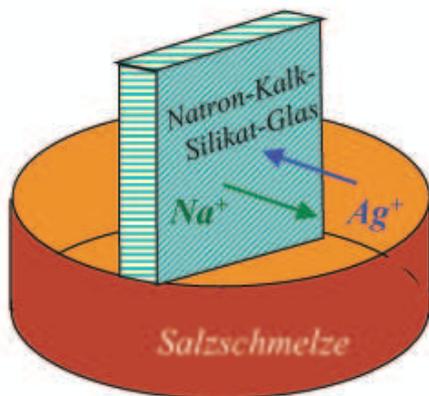


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausches in einer silberhaltigen Salzschnmelze

Chemisch können die einwertigen Alkaliionen des Glases durch andere einwertige Ionen (Alkaliionen oder Silberionen) ausgetauscht werden. Bei entsprechender Prozessführung kann sich der Ionenaustausch bis tief in das Glässinnere erstrecken. Als Ionenspender für den Ionenaustausch können Salzschnmelzen, wie in Abbildung 2.1. für den Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch schematisch dargestellt, oder Beizpasten verwendet werden [Zsi97, Sch13]. Beim chemischen Prozessieren unter oxidierenden Bedingungen kann metallisches Silber auch direkt auf die Glasoberfläche aufgetragen werden, wobei oxidiertes Silber während des Ionenaustausches in das Glas einwandert [Hal33, Kub36]. Eine Modifizierung des Ionenaustausches ist durch eine elektrochemische Prozessführung möglich [HK10]. Gegenüber der Ionenimplantation zeichnet sich der Ionenaustausch durch eine einfachere Handhabung und eine homogenere Silberverteilung im Probenquerschnitt aus.

Für ein alkalihaltiges Glas können die thermochemischen Prozessbedingungen beim Ionenaustausch in einer silberhaltigen Salzschnmelze sehr einfach definiert und reproduzierbar eingestellt werden. Wenn die Na^+ -Ionen des Glases gegen die Ag^+ -Ionen einer $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschnmelze ausgetauscht werden, dann ist die Wahl des Temperaturbereiches nach unten durch den Schmelzpunkt von NaNO_3 bei $T_M = 307^\circ\text{C}$ und nach oben durch das Zersetzen des Silbernitrat bei $T = 440^\circ\text{C}$ begrenzt [Lid99]. Die genaue Prozessführung sowie die Zusammensetzung der verwendeten Gläser ist in Kapitel 4.1. (Seite 28) beschrieben.

Die Reaktionsgleichgewichte an der Grenzfläche zwischen Glas und Salzschmelze in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Salzschmelze wurden von Garfinkel [Gar68] untersucht. Hierzu wurde die Austauschrate $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ bestimmt, die den Anteil der mit Silberionen ausgetauschten Natriumionen bezogen auf den Natriumanteil des Ausgangsglases beschreibt. In Abhängigkeit von der Ag^+ -Konzentration in der Salzschmelze wird für die Austauschrate $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$, entsprechend Abbildung 2.2., ein sigmoidaler Verlauf gefunden. Dieser sigmoidale Verlauf kann nach Araujo [ALTA03] durch ein kurzreichweitiges attraktives Potential zwischen den Ag^+ und Na^+ Ionen beschrieben werden. Mit diesem kurzreichweitigen attraktiven Potential lässt sich auch die als Mischkalkaliefekt bezeichnete statistisch voneinander abhängige Anordnung von Ag^+ - und Na^+ -Ionen im Glas sowie deren Einfluss auf die Diffusion der Ag^+ - und Na^+ -Ionen erklären. An der Grenzfläche zwischen Glas- und Salzschmelze stellt sich das Gleichgewicht für den Ionenaustausch in einer $AgCl$ -Schmelze bei $T_{IEx} = 490^\circ C$ nach etwa $t = 3 h$ entsprechend Houde-Walter [HM87] und in einer $AgNaO_3$ -Schmelze bei $T_{IEx} = 300^\circ C$ nach etwa $t = 2 h$ entsprechend Ahmed [AA97] ein. Diese Verzögerung des Einstellvorganges wird von Houde-Walter [HM87] auf Diffusionsprozesse zurückgeführt.

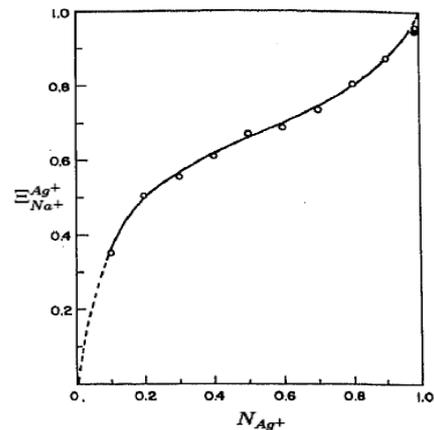


Abbildung 2.2.: Austauschrate $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ gegenüber dem Silberkationenanteil N_{Ag^+} in der $AgNO_3$ - $NaNO_3$ -Schmelze für ein Natron-Alumino-Borosilikat-Glas nach Garfinkel [Gar68]

An Fourcaultgläsern, die zu den in dieser Arbeit verwendeten Gläsern eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen, wurde bereits von Klein [Kle86] der Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch untersucht. Die dort ermittelten Austauschraten $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ und die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 2.1 für verschiedene Zusammensetzungen der $AgNO_3/NaNO_3$ -Salzschmelze bei $T = 330^\circ C$ zusammengefasst.

wt% $AgNO_3$	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	5,00
$\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ [%]	4,0	6,0	6,0	12,0	37,0	55,5	71,0	80
$D_{Ag^+}^I$ [$10^{-11} cm^2/s$]	2,45	2,00	3,42	3,55	-	4,63	5,39	6,69

Tabelle 2.1.: Austauschraten $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ und Diffusionskoeffizienten $D_{Ag^+}^I$ für den Ionenaustausch in $AgNO_3$ - $NaNO_3$ -Salzschmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung bei einer Temperatur von $T = 330^\circ C$ nach Klein [Kle86]

Im Glas vergrößert sich bei Abkühlung von der Glasschmelze die Viskosität η derart, dass ab $\eta = 10^{13,3} Pa s$ die Entmischung aufhört und es zum Einfrieren der amorphen Struktur kommt. Mit dem Einfrieren der diffusiven Relaxation ändert sich auch das mechanische Verhalten des Glases. So lässt sich mit der Glastransformationstemperatur T_G eine Temperatur definieren, die den höheren Temperaturbereich erhöhter diffusiver Relaxation von dem tieferen Temperaturbereich des relaxationsgehemmten Glaszustandes bei $\eta = 10^{13,3} Pa s$ trennt.

Bei einem Tieftemperaturionenaustausch unterhalb der Glastransformationstemperatur T_G ist das Relaxationsverhalten des Glases gehemmt. Die Glasstruktur sollte so während des Austausches der Natriumionen durch die Silberionen weitgehend unverändert bleiben. Da die Silberionen mit einer molaren Masse von $M_{mol}(Ag) = 108 g/mol$ die Natriumionen mit einer molaren Masse von $M_{mol}(Na) = 23 g/mol$ ersetzen, erhöht sich die Glasdichte.

Durch den Ionenaustausch bei $T_{IEx} = 330^\circ C$ erniedrigt sich für das in dieser Arbeit nach Kapitel 4.1., Tabelle 4.1. verwendete Glas A [DH05] die Glastransformationstemperatur T_G von $T_G = 534^\circ C$ auf $T_G = 520^\circ C$ und nach anschließender Langzeittemperung bei $T = 410^\circ C$ weiter auf $T_G = 505^\circ C$.

Als eingefrorene und unterkühlte Flüssigkeit besitzt das Glas eine dem kristallinen Festkörpern vergleichbare Nahordnung, ohne dass jedoch eine Fernordnung aufgebaut wird. Im Silikatglas bilden die über jeweils eine Ecke miteinander verbundenen SiO_4 -Tetraeder als Netzwerkbildner ein Glasnetzwerk aus. Als Brücken zwischen den Tetradern wirken die O^- -Anionen, die deswegen auch als Brückensauerstoffe bezeichnet werden. Die Netzwerkstruktur der SiO_4 -Tetraeder wird durch Kationen, wie Natrium, Kalium und Kalzium modifiziert, so dass die zugehörigen O^- im Netzwerk Trennstellen zwischen den SiO_4 -Tetraedern bilden. Solche das Glasnetzwerk modifizierenden Kationen werden als Netzwerkwandler bezeichnet. Tonerde, Zinnoxid, und Eisen(II,III)oxid können sowohl die funktionelle Rolle der netzwerkbildenden SiO_4 -Tetraeder als auch die netzwerkmodifizierende Rolle von Alkali- und Erdalkalioxiden einnehmen und werden deshalb als Netzwerkstabilisatoren bezeichnet.

Auskunft über einige der strukturellen Änderungen im Glas während des Tieftemperaturionenaustausches geben die von Dubiel [DBK⁺97] durchgeführten röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen mittels EXAFS. Während des Ionenaustausches ändert sich die durchschnittliche Umgebung von 4,7 Sauerstoffionen beim Natrium auf etwa 2,7 Sauerstoffionen beim Silber, wobei sich der Bindungsabstand von $r_{Na-O} = 0,24\text{ nm}$ der Na-O-Bindung auf $r_{Ag-O} = 0,21\text{ nm}$ der Ag-O Bindung verringert. Die Verringerung des Bindungsabstandes zum Sauerstoff bei gleichzeitiger Abnahme der Koordinationszahl wird zumeist mit dem größeren Kovalenzcharakter der Ag-O-Bindung gegenüber der Na-O-Bindung begründet. Mit Erhöhung der Austauschrate $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ ab 12% kommt es bereits beim Ionenaustausch aufgrund der Wechselwirkung der 4d-Elektronen des Silbers zu einer Bildung von ionischen Silberclustern.

2.1.2. Konventionelle Beschreibung von Redoxreaktionen mit anschließender Partikelbildung

Für die konventionelle Beschreibung der Redoxreaktion mit anschließender Partikelbildung wird zumeist die Darstellung von Weyl [Wey51] verwendet. Durch eine Redoxreaktion mit einem glasinternen Reduktionsmittel werden zunächst Silberatome gebildet. Die Redoxreaktion zwischen Eisen und Silber wird dabei als bimolekulare Reaktion in der Form



betrachtet. Nach der Redoxreaktion (2.1) liegen im Glas die Silberatome als feste Lösung mit einer Konzentration c_{Ag^0} vor. Bei Überschreiten der Löslichkeitskonzentration für die Silberatome $c_{Ag^0}^L$ findet nach Weyl [Wey51] deren Ausscheidung und damit die Partikelbildung statt. Diskutiert wurde zumeist eine homogene Keimbildung [Mau58, Kle86, Ber92, Rai02].

Bei einer homogenen Keimbildung führen statistische Konzentrationsfluktuationen zur Ausscheidung der im Glas gelösten Silberatome. Es bilden sich Keime mit einem durchschnittlichen Radius r_K . Dadurch nimmt die freien Enthalpie $\Delta G < 0$ des Gesamtsystems ab. Zwischen dem entstehenden Silberpartikel und der Ausgangsphase entsteht dabei eine Grenzfläche mit einer Grenzflächenspannung Ω . Durch die Ausscheidung können zusätzlich noch elastische Spannungen zwischen entstehendem Silberpartikel und dessen Umgebung auftreten. Die bei der

Partikelbildung entstehende Grenzfläche sowie eventuell auftretende elastische Spannungen liefern positive Beiträge zur Änderung der freien Enthalpie.

Die freie Keimbildungsenthalpie hat so ein Maximum $\Delta G(r_{krit}) = G^{max}$ an der Stelle des kritischen Keimradius r_{krit} . Lediglich oberhalb des kritischen Keimradius r_{krit} ist das weitere Wachstum von Keimen mit einer Abnahme der freien Enthalpie verbunden und die Keime werden thermodynamisch stabil. Mit Abnahme der Übersättigung $c_{Ag^0} > c_{Ag^0}^L$ wird der kritische Keimradius r_{krit} größer und geht für $c_{Ag^0} \rightarrow c_{Ag^0}^L$ gegen $r_{krit} \rightarrow \infty$.

2.1.2.1. Temperaturbereiche bevorzugter Keimbildung und bevorzugtem Keimwachstum

In der nach [Sch77] auf Tammann zurückgehenden Theorie zur Kristallisation von Gläsern sind für die Bildung von Ausscheidungen bei einer Temperaturänderung zwei gegenläufige Effekte zu diskutieren. Die Wahrscheinlichkeit W , mit der bei einer Temperatur T eine sphärische Konzentrationsänderung die Größe des kritischen Keimradius erreicht und so ein stabiler Keim gebildet wird, gehorcht dem Boltzmann-Ansatz

$$W = W_0 \exp(-\Delta G^{max} / (k_B T)) \quad (2.2)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B für einen thermisch aktivierten Prozess. Sie ist proportional zur Keimbildungsrate I_{KB} . In ihren Vorfaktor geht die Aktivierungsenthalpie der Diffusion ein, womit sich die Keimbildungsrate I_{KB} zu

$$I_{KB} = c_{KB} * \exp\left(-\frac{G_D + \Delta G^{max}}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

ergibt. Während die Aktivierungsenthalpie E_D für einen Diffusionsmechanismus temperaturunabhängig angenommen wird, nimmt bei ansteigender Temperatur die Übersättigung und damit die Differenz der freien Enthalpien ΔG^{max} bei gegebener Konzentration ab.

Die Enthalpieterme auf der rechten Seite von (2.3) bestimmen die temperaturabhängige Keimbildungsrate. Mit abnehmender Temperatur friert die verlangsamte Diffusion nach dem Ausscheidungsprozess ein und die Keimbildung kommt zum Erliegen. Mit ansteigender Temperatur begrenzt die Zunahme der freien Keimbildungsenthalpie $\Delta G^{max} \rightarrow 0$ die Keimbildungsrate. Da Keimbildung und Keimwachstum auf unterschiedliche Weise temperaturabhängig sind, ist bei tiefen Temperaturen die Keimbildung und bei höheren Temperaturen das Wachstum favorisiert.

2.1.2.2. Partikelbildung nach LaMer

Ausgehend von LaMer [LD50] ist später von Rainer [Rai02] die Bildung von Silberpartikeln aus einer übersättigten Lösung mit $c_{Ag^0} > c_{Ag^0}^L$ im Anschluss an eine chemische Reaktion diskutiert worden. Durch die Redoxreaktion im Glas werden dabei Silberatome mit einer Konzentration c_{Ag^0} gebildet. Die Keimbildung setzt erst bei Silberatomkonzentrationen c_{Ag^0} oberhalb einer kritischen Konzentration bei $c_{Ag^0} > c_{Ag^0}^{krit}$ mit $c_{Ag^0}^{krit} > c_{Ag^0}^L$ ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxreaktion bestimmt die Zahl der gebildeten Silberatome und für eine gegebene Diffusionsgeschwindigkeit somit die konzentrationsabhängige Keimbildungsrate I_{KB} . Für Konzentrationen $c_{Ag^0} > c_{Ag^0}^{krit}$ bestimmen Keimbildung und diffusionsbestimmtes Wachstum der

Keime den Ausscheidungsprozess. Im Konzentrationsbereich $c_{Ag^0}^{krit} > c_{Ag^0} > c_{Ag^0}^L$ findet lediglich diffusionsbestimmtes Wachstum statt. Bei Erreichen der Löslichkeitsgrenze $c_{Ag^0} = c_{Ag^0}^L$ kommt der Ausscheidungsprozess zum Erliegen. Die kritische Konzentration $c_{Ag^0}^{krit}$ und die Löslichkeitsgrenze $c_{Ag^0}^L$ sind unabhängig von der chemischen Reaktion und damit experimentellen Untersuchungen prinzipiell zugänglich.

2.1.3. Alternative Beschreibungsmodelle für die Redoxreaktion und die Partikelbildung

Modellierungen [Ber92] und numerische Simulationen [Rai02] der Partikelbildung nach Weyl [Wey51] mit der Bildung einer festen Lösung von Silberatomen entsprechend (2.1) und deren anschließender Ausscheidung können den Nachweis der bei der Redoxreaktion ablaufenden Elementarprozesse nicht ersetzen. Bisher gibt es z.B. in der Literatur keine experimentell gesicherten Angaben über die in die jeweiligen Modellierungen und numerischen Simulationen eingehende Löslichkeitsgrenze $c_{Ag^0}^L$ und die Diffusionskoeffizienten D_{Ag^0} der im Glas gelösten Silberatome sowie der möglichen Reaktionsraten.

Für den experimentellen Nachweis der Existenz von Silberatomen werden meist optische Untersuchungen des $4d^95s^1-4d^95p^1$ -Überganges der freien Silberatome bei $328/338nm$ herangezogen [Kre76, Kle86]. Kreibitz [Kre76] weist auf die deutliche Verbreiterung der Absorption durch den $4d^95s^1-4d^95p^1$ -Übergang gegenüber der Absorptionsbreite beim freien Silberatom in der Gasphase hin. Die Verbreiterung der Absorptionsbande deutet auf die Bindung des Silbervalenzelektrons im Glas hin und kann damit durch die Bildung von Ag^0 -Zentren im Glas beschrieben werden. Die Bildung von Ag^0 -Zentren steht dabei bereits im Widerspruch zur Vorstellung einer festen Lösung von im Glas beweglichen Silberatomen durch die Reaktion (2.1) nach Weyl [Wey51].

Durch voltametrische Untersuchungen kann in Glasschmelzen bei hohen Temperaturen das Redoxverhalten von Silber gemessen werden. Entsprechende Untersuchungen von Yata et.al. [YHY78] zeigen, dass in Natriumsilikat-Gläsern mit hohen Alkali-Gehalten (30%) bei Temperaturen $T > 1200^\circ C$ die Reduktion von Silberionen zu in der Glasschmelze gelösten Silberatomen stattfindet. Bei Temperaturen bis $900^\circ C$ bilden sich nach diesen Untersuchungen Ag^+ und Ag^0 enthaltende Aggregate aus, ohne dass es zu einer Lösung der Silberatome in der Glasschmelze kommt. Ein in den voltametrischen Untersuchungen auftretendes Restpotential enthält Redoxanteile von Silber und von Sauerstoff.

Eine direkte Bestimmung der Redoxpotentiale des Redoxpaares Ag^0/Ag^+ im Glas unterhalb T_G ist nicht möglich. Eine von Kipke [Kip03] durchgeführte Abschätzung des Redoxpotentials für die Bildung von freien Silberatomen im Wasser als ein dem Glas vergleichbares System liefert eine Bildungsenergie von E_{Ag^0} von $-1,90$ eV. Bei einem Redoxpotential der Fe^{2+}/Fe^{3+} von $+0,77$ eV beträgt die Reaktionsenthalpie $+2,67$ eV. Da für eine chemische Reaktion die Reaktionsenthalpie abnehmen muss, ist somit die Redoxreaktion mit der Bildung freier Silberatome durch (2.1) aus energetischen Gründen nicht möglich.

Die Partikelbildung in Glas durch Aggregation von ionischem und reduziertem Silber wurde bereits von Stookey [Sto49] diskutiert. Nach der Bildung von einfach reduzierten Ag^0 -Zentren bzw. subvalenten Silberaggregaten der Form Ag_2^+ , Ag_3^{2+} , Ag_4^{3+} , ... sollen diese durch Anlagerung weiterer Ionen und deren anschließende Reduktion zu Silberpartikeln heranwachsen.

Die Redoxreaktion zwischen den unbeweglichen Fe^{2+} -Ionen und den dann im Glas ortsfest gebildeten Silberspezies erfolgt räumlich getrennt.

Mittels Elektronenspinresonanz (ESR) können solche Aggregate mit einem ungeraden Gesamtspin anhand ihrer Hyperfeinstruktur nachgewiesen werden [DPSJ89]. In Phosphatgläsern ohne interne Reduktionsmittel konnte Dmitryuk [DPAPT96] mit ESR zeigen, dass die im Glas vorhandenen Alkaliionen entscheidenden Einfluss darauf haben, welche aggregierten Formen aus der Reihe Ag^0 , Ag_2^+ , Ag_3^{2+} , Ag_4^{3+} ... zunächst gebildet werden. In ihnen nimmt die Anzahl der Silberionen mit zunehmendem Anteil der Alkaliionen im Glas und mit zunehmendem Radius der Alkaliionen, also bei erleichteter Silberionendiffusion, zu. Weiter beeinflusst der Ag^+ -Gehalt im Glas und die Temperatur die Art der bevorzugt gebildeten Aggregate. Ag^0 -Zentren werden nur bei geringen Konzentrationen $c_{\text{Ag}^+} < 0,1 \text{ mol}\%$ und niedrigen Temperaturen (zumeist $T \leq 77\text{K}$) gebildet.

Stevens [SS84] konnte in einer ESR-Studie bei $T = 77\text{K}$ im Wasser zeigen, dass bei der Auflösung von Ag_2^+ zugunsten von Aggregaten der Form Ag_4^{m+} jeweils nur einfach reduzierte Aggregate mit $m = 3$ entstehen. Für Bildung und Wachstum von mehrfach reduzierten Aggregaten aus den Ag^0 -Zentren oder den Aggregaten aus Ag_2^+ , Ag_3^{2+} , Ag_4^{3+} fehlt bisher ein direkter experimenteller Beweis. Ershov et al. [EJH93] postulierten dagegen eine solche Sequenz in der Partikelbildungskinetik in wässriger Lösung aus den Veränderungen der optischen Spektren während der Silberpartikelbildung.

In einer Hochtemperaturstudie deutlich oberhalb T_G zur Bildung von Silberpartikeln in Borosilikatgläsern konnte von Kipke et. al. [BKJKR05] die Bildung einer silberhaltigen, nichtmetallischen nanoskopischen Zwischenphase gezeigt werden. Deren Transformation führt zur Bildung von Silberpartikeln. Während der Transformation nimmt das ausgeschiedene Volumen ab, was auf das Freisetzen von Sauerstoff aus der Zwischenphase zurückgeführt wurde [Ber05]. Die Rolle und der chemische Zustand des freiwerdenden Sauerstoffes im Glas blieb dabei ungeklärt. Ebenso wie bei Stookey [Sto49] muss eine räumlich getrennte Redoxreaktion zwischen den Fe^{2+} -Ionen und den Ag^+ -Ionen angenommen werden. Aufgrund der geringen Konzentration an Eisenionen ist eher ein Ladungstransportmechanismus entlang der lokalisierten Zustände an der Oberkante des Valenzbandes nach Godet [God02] zu erwarten als ein Hopping zwischen den polyvalenten Eisenionen nach Austin und Mott [AM69]

Mit diesen Vorstellungen lassen sich auch die Ergebnisse einer optischen Studie zur Partikelbildung nach UV-Bestrahlung in photolumineszenten Gläsern von Kreibig [Kre76] diskutieren. Kreibig fand nach UV-Bestrahlung und Temperung bei $T = 500 \dots 550^\circ\text{C}$ einen mehrstufigen Prozess der Partikelbildung. Nach der UV-Bestrahlung erfolgt eine Partikelbildung bei $T = 500 \dots 550^\circ\text{C}$ innerhalb von Zeiten $t < 10 \text{ min}$. Daran schloss sich ein mehrstündiger Zeitraum ($t \approx 360 \text{ min}$) ohne weitere Partikelbildung und ohne weiteres Wachstum der Partikel an. Nach noch längerer Temperung wuchsen die Partikel diffusionskontrolliert, bis der Ausscheidungsprozess zum Erliegen kam.

Erfolgt auch in Natronkalk-Silikatgläsern die Partikelbildung nach [Ber05] durch eine Phasentransformation aus einer Zwischenphase, so wird durch die Phasentransformation Sauerstoff in das Glas freigesetzt. Ein darauffolgender Umbau des Glases und die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Glas könnte den von Kreibig [Kre76] beobachteten Zeitraum zwischen Partikelbildung und Wachstum erklären. Erst nach Abschluss dieser Prozesse wachsen die Partikel.

Für das diffusionbestimmte Wachstum der Partikel bestimmte Kreibig die Diffusionskoeffizienten bei $T = 500^\circ\text{C}$ und $T = 550^\circ\text{C}$. Die daraus ableitbare Aktivierungsenergie von $E_A = 1,6 \text{ eV}$

liefert für die in dieser Arbeit verwendete Prozesstemperatur von $T = 330^\circ$ einen Diffusionskoeffizienten von $D \approx 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Diffusionskoeffizient für das Wachstum der Partikel liegt 6 Größenordnungen unterhalb des von Klein [Kle86] angegebenen $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ -Interdiffusionskoeffizienten (Tabelle 2.1). Das Partikelwachstum bei Kreibitz wird also nicht durch die $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ -Interdiffusion zu den Partikeln begrenzt. Der das diffusionskontrollierte Wachstum begrenzende Diffusionsprozess bleibt offen.

2.1.4. Besonderheiten der Silberchemie

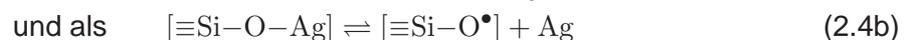
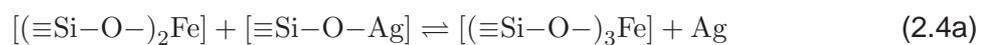
Zum Verständnis der von Stookey [Sto49] u.a. diskutierten Herausbildung von subvalenten Silberaggregaten sowie der von Kipke et.al. [BKJKR05] vorgeschlagenen Partikelbildung über eine nichtmetallische, silberhaltige Zwischenphase bedarf es einer genaueren Auseinandersetzung mit den Besonderheiten der Silberchemie.

Die in der Literatur diskutierten kristallinen Silberverbindungen [MB04] zeigen eine strukturelle Vielfalt, die gegenüber den isomeren Verbindungen der edelgaskonfigurierten Alkaliionen eine deutlich höhere Komplexität aufweisen [Jan87]. Jansen [Jan87] erklärt diese Charakteristik der Silberverbindungen mit der Beteiligung der abgeschlossenen $4d^{10}$ -Schale an der Bindung. Dabei treten zwischen benachbarten Silberatomen $d^{10}\text{-}d^{10}$ Wechselwirkungen auf, die tendenziell zu einer Separierung der kationischen von den anionischen Strukturelementen der Silberverbindungen und somit zur „Ausseigerung“ der Ag^+ -Kationen führen können [Jan87]. Gegenüber den Bindungen zu den Anionen sind diese schwachen $d^{10}\text{-}d^{10}$ Wechselwirkungen zwar nachgeordnet, können aber innerhalb von Silberverbindungen zur Ausbildung von Silbereteilstrukturen in der Form von Gruppen, Ketten-, Bändern, Schichten oder Gerüsten [Jan80] führen. Die entstandenen Silbereteilstrukturen weisen Silber-Silber-Abstände auf, die im Bereich der Bindungsabstände des Silbermetalls und zum Teil sogar darunter liegen können. Jansen weist immer wieder darauf hin, dass diese Silbereteilstrukturen topologisch einen Ausschnitt aus der kubisch-flächenzentrierten Struktur des Silbermetalls darstellen. Die Teilstruktur der Silberkationen führt dadurch zu einer elektronischen Struktur, die ein niedrig liegendes unbesetztes $5s$ - und $5p$ -Band enthält [Jan87]. Die energetisch niedrigliegenden $5s$ - und $5p$ -Bänder weisen damit eine Neigung zur Aufnahme von Elektronen auf, so dass sich viele Silberverbindungen unter Lichteinwirkung durch Photoreduktion zersetzen können [Jan80]. Durch Aufnahme von Elektronen in das $5s$ - und $5p$ -Band der metallähnlichen Teilstrukturen sollte Silber auch zur Bildung subvalenter Silberverbindungen neigen [JL92]. Da für subvalente Silberverbindungen ein teilweiser Ladungstransfer von $4d \rightarrow (5s, 5d)$ inzwischen experimentell ausgeschlossen werden kann [BAB⁺99], muss in den Silbereteilstrukturen von einem unvollständigen Ladungstransfer zwischen Silber und Sauerstoff für die $[\text{Ag}^{x+}\text{-O}^{(1-x)-}\text{-}]$ -Bindung mit $x < 1$ ausgegangen werden [FF05]. In Anwesenheit von Elektronendonatoren, wie den polyvalenten Eisenionen, sollten dann auch im Glas subvalente Silberverbindungen gebildet werden können. Aus solchen subvalenten Silberverbindungen könnten dann auch die bei der Partikelbildung diskutierten Silberaggregate nach Stookey bzw. der nichtmetallischen Zwischenphase nach Kipke aufgebaut sein.

Subvalente Silberoxide und Silbersilikate werden durch Festkörperreaktionen bei moderaten Reaktionstemperaturen gebildet. Die Synthese von subvalenten Silberoxiden und Silbersilikaten durch Festkörperreaktionen muss wegen der andernfalls erfolgenden thermischen Zersetzung von Ag_2O unter hohem Sauerstoffpartialdruck erfolgen. Die im Glasnetzwerk bei Prozesstemperaturen deutlich unterhalb T_G stabilisierte $[\text{Ag}\text{-O}\text{-}]$ -Bindung könnte die Bildung von

subvalenten Silberverbindungen durch Festkörperreaktion im Glas auch ohne erhöhten äußeren Sauerstoffpartialdruck ermöglichen. Ein polyvalentes Ionen enthaltendes Glas sollte somit einen interessanten Reaktor für die Bildung subvalenten Silbers darstellen.

Für eine Transformation der subvalenten Silberverbindungen zu Silbermetall sind in den silberreichen Teilstrukturen bereits mögliche Keime vorgebildet [Jan80]. Durch die Neigung der 5s- bzw. 5p-Niveaus zur Aufnahme von Elektronen sollte anstelle einer Fotoreduktion auch eine Reduktion durch glasinterne Reduktionsmittel möglich sein, wie sie bereits Zsigmondy [Zsi97] vorschlug. Darüberhinaus ist eine Reduktion der subvalenten Silberverbindungen auch durch thermische Zersetzung der Silber-Sauerstoff-Bindung im Glas möglich. Entsprechende Mechanismen im Glas diskutierte Araujo [Ara92]. In einfacher Form lässt sich damit die Reduktion des Silbers in eisenhaltigem Glas prinzipiell auf zwei Wegen durch



ohne Berücksichtigung von Teilreaktionen und Zwischenstufen vorstellen. Die quantitative Bilanz bei einer Reduktion von Silber durch Eisen nach (2.4a) fällt gegenüber dem Sauerstoff neutral aus. Die bei der Reduktion von Silber freiwerdende Sauerstoff-Bindung nach (2.4a) anihiliert durch die Oxidation von Eisen. Bei einer thermischen Zersetzung der Silber-Sauerstoff-Bindung nach (2.4b) muss dagegen die freiwerdende Silber-Sauerstoff-Bindung in das Glas eingebaut werden. Hierbei ist z.B. die Bildung von einer Peroxo-Gruppe $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv]$ ebenso möglich, wie die Bildung von in das Glas einzubauenden O_2 -Molekülen.

2.1.4.1. Vorstellungen zur Ausbildung von Silberteilstrukturen durch Ionenaustausch im Glas

Mit dem Ersetzen der Natriumionen durch Silberionen wird auch die Nahordnung des Glases geändert. Neben der Verminderung der Sauerstoffkoordinationszahl von etwa 6 (Na^+) auf etwa 2 (Ag^+) können auch weitere Änderungen in der Nahordnung des Glases gefunden werden. So zeigte Takada et al. [TY+93] bei einem vollständigen Silber-Natrium-Ionenaustausch in einem Natrium-Silikat-Glas zunächst den Aufbau der Nahordnung von $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ und bei längeren Ionenaustausch auch die Bildung von kristallinen $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ -Ausscheidungen. Nach Yano et al. [YASY97] erfordert die Kristallisation ein Überschreiten der Prozesstemperaturen von T_G bzw. eine Verringerung von T_G unter die Prozesstemperaturen. Unterhalb von T_G bleibt dagegen das amorphe Gerüst der SiO_4 -Tetraeder erhalten und es bildet sich lediglich eine zu $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ gehörende Nahordnung aus. Die in das Glas eingebauten Silberionen modifizieren dabei auch Bindungen der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder über Brückensauerstoffe. Dabei kommt es zu einer bevorzugten räumlichen Korrelation von Silberionen zueinander [YASY97]. Nach den vorherigen Überlegungen kann dieses als Ausbildung einer, zunächst amorphen, Silberteilstruktur durch die d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen interpretiert werden.

2.2. Beschreibung der Na⁺-Ag⁺ - Interdiffusion während des Ionenaustausches für ein senkenfreies Glas

2.2.1. Makroskopische (phänomenologische) Beschreibung der Na⁺-Ag⁺-Interdiffusion

In einer makroskopischen Beschreibung des Diffusionsprozesses lässt sich für eine Teilchensorte i der Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsgradienten ∇c_i und der Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung $\partial c_i / \partial t$ mittels des zweiten Fickschen Gesetzes

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i = \nabla D_i \nabla c_i \quad (2.5)$$

für den Diffusionskoeffizienten D_i und die Zeit t darstellen [IUP02]. Dabei beschreibt (2.5) die Diffusion unter dem Einfluss eines Gradienten der chemischen Zusammensetzung. Die phänomenologische Beschreibung ist Ausdruck der ungeordneten mikroskopischen Bewegung von Teilchen. Diese ist thermisch aktiviert, wobei die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten einer Arrheniusfunktion

$$D_i = D_i^0 * \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

mit der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und dem Vorfaktor D_i^0 folgt.

Bei einer Ag⁺-Na⁺-Interdiffusion bewegen sich die geladenen Na⁺ und Ag⁺ in einer festen, als unbeweglich angenommenen, ionischen Glasmatrix. Die Ladungen der Ag⁺- und Na⁺-Ionen werden durch die ionische Glasmatrix mit entgegengesetzter Ladung kompensiert. Unter der Bedingung strikter Ladungsneutralität können die Ag⁺ und Na⁺ innerhalb der ionischen Glasmatrix frei diffundieren. Dabei kommt es zu Platzwechsellvorgängen zwischen den Ag⁺- und Na⁺-Ionen. Der Teilchenstrom j_i mit $i = \text{Ag}^+, \text{Na}^+$ führt unter Berücksichtigung der lokalen Änderungen des elektrischen Potentials in der Glasmatrix durch die Platzwechsellvorgänge zwischen den Ag⁺ und Na⁺ auf die Nernst-Planck-Beziehung

$$j_i = -D_i [\nabla c_i + z_i c_i F / (k_B N_A T) \nabla \phi]. \quad (2.7)$$

Dabei ist F die Faraday-Konstante, N_A die Avogadrozahl, T die Temperatur und ϕ das elektrische Potential und $z = 1$ die Anzahl der Elementarladungen des diffundierenden Teilchens.

Die Nernst-Planck-Beziehung (2.7) gilt auch, wenn kein elektrisches Feld anliegt. Wegen der erforderlichen strikten lokalen Ladungsneutralität führt die Bewegung der Ag⁺-Ionen zu einer entgegengesetzten Diffusion der Na⁺ mit einem resultierenden elektrischen Gesamtstrom von Null. Die entgegengesetzte Diffusion der so gekoppelten Ag⁺-Na⁺ - Paare kann als Interdiffusion mit einem Interdiffusionskoeffizienten beschrieben werden. Die Berücksichtigung der unterschiedlichen elektrischen Potentiale von Ag⁺ und Na⁺ durch (2.7) in (2.5) führt nach Helfferich und Plesset [HP58] auf die Diffusionsgleichung für einfach geladene Ionen

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i = D_i \nabla \frac{c_0}{c_0 - \alpha c_i} \nabla c_i = \nabla D_{ij}^I(c_i) \nabla c_i \quad (2.8)$$

mit einem konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten $D_{ij}^I(c_i)$ und für $i, j = \text{Ag}^+, \text{Na}^+$ mit $i \neq j$. Der Interdiffusionskoeffizient kann mit $c_0 = c_i + c_j$ und $\alpha = 1 - D_i/D_j$ durch die konzentrationsunabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ ausgedrückt werden.

Für $c_i \ll c_j$ nähert sich D_{ij}^I dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_i an. In dieser Ableitung von (2.8) wird eine Modifizierung der Diffusion durch eine Wechselwirkung der Ag⁺ und Na⁺ nicht berücksichtigt. Deren Berücksichtigung erfordert nach Araujo [Ara04] in (2.8) die Betrachtung der durch die Wechselwirkung von Ag⁺ und Na⁺ modifizierten chemischen Potentiale und führt zu einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten.

In Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten führt der Interdiffusionsprozess zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils c . Aus experimentell bestimmten Konzentrationsprofilen für Ag⁺ und Na⁺ kann der Interdiffusionskoeffizient als bestimmende Größe der Ag⁺-Na⁺-Interdiffusion ermittelt werden. Mit den in der Arbeit verwendeten Ag⁺-Na⁺-Austauschraten von $\approx 10\%$ liegt der Interdiffusionskoeffizient $D_{Ag^+}^I \approx D_{Ag^+}$ in der Nähe des Selbstdiffusionskoeffizienten des Silbers und kann unter Vernachlässigung der Ag⁺-Na⁺-Wechselwirkung als konzentrationsunabhängig angenommen werden.

2.2.2. Mathematische Formulierung des Diffusionsproblems für ein senkenfreies Glas

Die verwendete Probengeometrie nach Abbildung 2.3. erlaubt es, die Betrachtung der Diffusion nach (2.5) auf das Modell der in der $y-z$ -Ebene unendlich ausgedehnten, in x aber endlichen, ebenen Platte mit der Breite B zurückzuführen und (2.5) für den eindimensionalen Fall

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i = D_i^I \frac{d^2}{dx^2} c_i \quad (2.9)$$

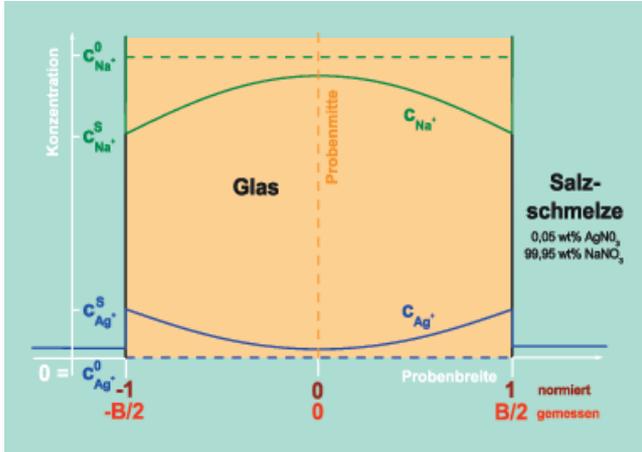


Abbildung 2.3.: Schematische Konzentrationsprofile für Ag⁺ (blau) und Na⁺ (grün) während des Ag⁺-Na⁺-Ionenaustausches; $c_{Ag^+}^0, c_{Na^+}^0$: Ausgangskonzentrationen, $c_{Ag^+}^s, c_{Na^+}^s$: Oberflächenkonzentrationen

zu lösen, wobei sich der Diffusionskoeffizient D_i^I auf die Interdiffusion von Ag⁺ und Na⁺ bezieht und aus der experimentell bestimmten Konzentration der Teilchensorte $i = Ag^+, Na^+$ erhalten wird. Die Lösungen von (2.9) für verschiedene Anfangs- und Randbedingungen sind bekannt [Cra67]. Für die Ionenaustauschexperimente können die Anfangsbedingungen zu

$$\begin{aligned} c_{Ag^+} &= c_{Ag^+}^0 = 0 \quad \text{und} \\ c_{Na^+} &= c_{Na^+}^0 \quad \text{für } t = 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

im Inneren der Glasplatten angesetzt werden. Die Randbedingungen ergeben sich in erster Näherung durch Annahme jeweils konstanter

Konzentrationen an den Oberflächen s zu

$$c_{Ag^+} = c_{Ag^+}^s \quad \text{und} \quad c_{Na^+} = c_{Na^+}^s = c_{Na^+}^0 - c_{Ag^+}^s \quad \text{für } t > 0. \quad (2.11)$$

Wird die ebene Platte mit dem Mittelpunkt im Punkt $x = 0$ und den Glasoberflächen bei $x = \pm \frac{1}{2}B$ gelegt, so lautet eine mathematische Formulierung der Lösung von (2.9)

$$\frac{c_i - c_i^0}{c_i^s - c_i^0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-D_i^I t \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{B^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{B} x\right) \quad (2.12)$$

mit $i = Ag^+, Na^+$. Die Konvergenz dieser Reihe ist sehr gut [Cra67], so dass für große Terme $D_i^l t$ nur die ersten Glieder berücksichtigt werden müssen.

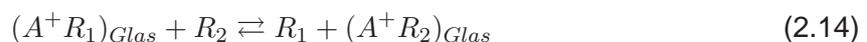
2.3. Reaktive Diffusion

Die bei einem Ionenaustausch ablaufenden Prozesse von Diffusion und chemischer Reaktion können mit dem Begriff der reaktiven Diffusion bezeichnet werden. Er stammt aus den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts und geht auf Tamman [TR31] zurück. Er beobachtete die Herausbildung einer Zone der chemischen Reaktion, die mit fortschreitender Prozessdauer in das Material hineinwandert. Die chemische Reaktion führt entweder zur Änderung der strukturformenden Einheiten des Glases oder ist nach [Bel00] an eine Phasentransformation gekoppelt.

Der Ionenaustausch mit Glas führt nach Belyaev [Bel00] zunächst zu einer Reaktion der Form



wobei A^+ und B^+ die zwei miteinander ausgetauschten Kationen darstellen. Dabei wird das sich im Strukturelement R_1 befindliche Ion B^+ durch A^+ ersetzt. Dessen Wechselwirkung mit dem Strukturelement R_1 kennzeichnet die Veränderung des Glases durch den Ionenaustausch. Durch eine chemische Reaktion mit einem weiteren Strukturelement R_2



kann ein Teil der A^+ fest in das Glas eingebaut und somit von der Diffusion komplett ausgeschlossen werden. Es können aber auch bewegliche Ionen A^+ wieder neu gebildet werden, z.B. durch die Rückreaktion in (2.14) oder durch eine Reaktion der Form



Ein Glas mit den neuen Strukturelementen $(A^+R_2)_{Glas}$ nach (2.14) unterscheidet sich in seinen thermodynamischen, diffusiven und Relaxationseigenschaften vom lediglich ionenausgetauschten Glas mit den Strukturelementen $(A^+R_1)_{Glas}$. Unter geeigneten Bedingungen führt die reaktive Diffusion zur Bildung einer Randzone. In einer phänomenologischen Beschreibung wird die Ausbreitung der Randzone in das Innere des Glases durch die Wanderung einer Reaktionsfront (RF) beschrieben. Sie teilt das ionenausgetauschte Glas in einen ursprünglichen Bereich mit dem Diffusionskoeffizienten D_1 und einen durch die Reaktion (2.14) modifizierten Bereich mit dem Diffusionskoeffizienten D_2 ein. An der RF in einer Tiefe $x_{RF}(t)$ muss für die Konzentration der diffundierenden Spezies die Nebenbedingung $c_1 = c_2$ erfüllt sein.

Im hier verwendeten Glas kann die Bildung von Struktureinheiten (A^+R_2) z.B. durch die Redoxreaktion des Silbers mit Eisen unter Beteiligung von weiteren Ladungstransferreaktionen erfolgen. Der gegenüber dem gesamten Silbergehalt geringe Fe^{2+} -Gehalt begrenzt aber den Einfluss der reaktiven Diffusion auf die Gesamtdiffusion. Auch eine Veränderung der Glasstruktur während der Partikelbildung, z.B. durch Freisetzung von Sauerstoff nach [Ber05], kann zur Modifikation der Glasmatrix entsprechend dem Modell der reaktiven Diffusion führen.

2.4. Modellierung der Redoxreaktion zwischen Silber und Eisen als bimolekulare chemische Reaktion

In dieser Arbeit soll die zwischen den Fe^{2+} und den Ag^+ ablaufende Redoxreaktion kinetisch untersucht werden. Die für deren Beschreibung benötigten theoretischen Grundlagen werden im folgenden Kapitel vorgestellt. In Glas als einem hochviskosen System muss der Einfluss der Diffusion auf die Kinetik der chemischen Reaktion berücksichtigt werden. Das führt zu einer Modifikation der diffusionsunabhängigen Betrachtungsweise der chemischen Standardkinetik.

Im experimentellen Teil der Arbeit wird in Kapitel 5.2. (Seite 44) der Verlauf der Fe^{2+} -Oxidationskinetik dargestellt. Die Fe^{2+} -Oxidation beginnt unmittelbar mit dem Ionenaustausch. Weitab vom Reaktionsgleichgewicht im Anfangsstadium der chemischen Reaktion kann sich so die Modellierung auf den irreversiblen Fall der Reaktion zwischen zwei Spezies beschränken. Da Silber edler als Eisen ist, wird darüberhinaus das Gleichgewicht deutlich auf Seiten der Hinreaktion erwartet. Die erfolgte Modellierung ist in Kapitel 9. (Seite 83) zu finden.

2.4.1. Irreversible bimolekulare Reaktionen der Form $A + B \rightarrow C$ und $A + B \rightarrow C + D$ in der chemischen Standardkinetik

Während einer chemische Reaktion findet eine Umwandlung der Reaktanten (Ausgangsstoffe) in ihre chemischen Produkte (Endstoffe) statt. Das Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion beschreibt die zeitliche Änderung der Stoffmenge der Reaktanten. Es kann auch als deren zeitliche Konzentrationsänderung formuliert werden.

Damit eine chemische Reaktion ablaufen kann, müssen sich die Reaktanten lange genug ausreichend nahe kommen. Im Modell der chemischen Standardkinetik wird diese Annäherung der Reaktanten durch gegenseitige Stöße beschrieben. Die Wahrscheinlichkeiten der Stoßprozesse zwischen den statistisch verteilten und gegeneinander diffundierenden Reaktanten kann aus dem Produkt der Konzentrationen der beteiligten Reaktanten bestimmt werden. Eine solche Reaktion heißt reaktionskontrolliert. Die Reaktionsrate k_{SK} einer Reaktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der die Reaktion nach einem Stoß dann auch wirklich stattfindet. In sie gehen die konkreten Details der ablaufenden chemischen Reaktion wie die Überwindung der Energiebarriere, geometrische Faktoren und andere die Reaktion beeinflussende Faktoren ein. Sie ist in der chemischen Standardkinetik zeitunabhängig [AP02].

In der allgemeinen Formulierung für eine irreversible bimolekulare Reaktion der Form $A + B \rightarrow \text{Produkte}$ lässt sich das empirische Geschwindigkeitsgesetz für eine nur in einer Richtung ablaufende chemische Reaktion nach [AP02] mit

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -k_{SK} * c_A * c_B \quad (2.16)$$

ansetzen. In das Geschwindigkeitsgesetz gehen die Konzentrationen der Reaktanten c_A und c_B mit ihrer ersten Potenz ein. Die Summe ihrer Potenzen ergibt eine chemische Reaktion zweiter Ordnung.

Bleibt die Konzentration c_B während der Reaktion konstant und ist zu Beginn der Reaktion die Anfangskonzentration $c_A^0 = c_A(t=0)$, dann lässt sich (2.16) zu

$$c_A = c_A^0 \exp(-c_B * k_{SK} * t) \quad (2.17)$$

für den Grenzfall einer Reaktion erster Ordnung lösen. Ist die Bedingung einer konstanten Konzentration c_B nur annähernd erfüllt bzw. ist c_B nicht von c_A abhängig, so wird die Lösung nach (2.17) auch als Reaktion pseudo–erster Ordnung bezeichnet.

Die Redoxreaktion im Glas bewirkt eine Änderung der Umgebung der Reaktionspartner. In der chemischen Standardkinetik gehen nur die relativ zueinander diffundierenden Reaktanten in die reaktionskinetische Beschreibung ein. Die Einflüsse von Teilreaktionen sowie von weiteren Reaktionen ohne Relativbewegung der Reaktanten zueinander werden durch die Reaktionsrate k_{SK} erfasst.

2.4.2. Bimolekulare chemische Reaktion in hochviskosen, diffusionsgehemmten Systemen

Eine ablaufende chemische Reaktion stellt für die Reaktanten eine Senke dar, die die statistische Gleichverteilung der Reaktanten stört. Die Relaxation dieser Störung erfolgt durch Diffusion und muss bei einem diffusionsgehemmten System, wie dem Glas, mit berücksichtigt werden. Ihre Beschreibung führt zu einem Vielteilchenproblem, in dem lokale Störungen Einfluss auf das Verhalten des gesamten Teilchenensembles haben. Deren Relaxation führt mit abnehmender Konzentration der Reaktanten zu einer Verlängerung der Diffusionswege und damit zu einer (scheinbaren) Verlangsamung der Reaktion. Aus der konstanten Reaktionsrate der Standardkinetik k_{SK} wird somit eine effektive, zeitabhängige Reaktionsrate $k^{eff}(t)$.

Für eine bimolekulare Reaktion hat Smoluchowski [VS18] (S) als erster das Diffusionsproblem mit einem Diffusionskoeffizienten $D_{AB} = D_A + D_B$ für eine Bewegung des Reaktionspartners A relativ zu B gelöst. Die Reaktion findet unmittelbar bei Berührung der als sphärisch angenommenen Teilchen mit den Radien r_A und r_B in einem Abstand $r_S = r_{AB} = r_A + r_B$, dem Reaktionsradius, statt. Eine solche nur noch von der Relativbewegung der Teilchen A und B zueinander bestimmte Reaktion wird als diffusionskontrollierte Reaktion bezeichnet. Die Randbedingungen für eine unmittelbar auf einen Stoß folgende Reaktion ergeben sich nach Smoluchowski zu

$$\begin{array}{llll} c_A = 0 & \text{für } r = r_S & \text{und B in } & r = 0, & (2.18) \\ c_A(\infty, t) = c_A^0 & \text{für } r \rightarrow \infty & \text{und B in } & r = 0. \end{array}$$

Die effektive Geschwindigkeitskonstante $k^{eff}(t)$ der diffusionskontrollierten Reaktion hängt vom zugehörigen Diffusionskoeffizienten ab.

Im Modell der diffusionsbeeinflussten Reaktion nach Collin/Kimball [CK49] (CK) führt bei Erreichen des Reaktionsradius $r_{CK} = r_{AB}$ die Berücksichtigung der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit zu einer intrinsischen Reaktionsrate k_{CK}^0 , die analog zur chemischen Standardkinetik die auf einen Stoß folgende Reaktionsmöglichkeit beschreibt. Die Randbedingungen der diffusionsbeeinflussten Reaktion

$$D_{AB} \frac{\partial C_A(r_{CK}, t)}{\partial t} \Big|_{r=r_{CK}} = k_{CK}^0 * C_A(r_{CK}, t) \quad \text{und} \quad c_A(\infty, t) = c_A^0 \quad (2.19)$$

gehen auf Collin/Kimball [CK49] zurück.

Sie bestimmen dann gemeinsam mit der Anfangsbedingung

$$c_A(r,0) = c_A^0 \quad \text{für } r > r_{CK} \quad \text{und } t = 0 \quad (2.20)$$

die Lösung der Differentialgleichung und enthalten die aktivierungskontrollierte Reaktion der chemischen Standardkinetik für den Grenzfall des unendlich hohen Diffusionskoeffizienten D_{AB} und die diffusionskontrollierte Reaktionskinetik für den Grenzfall der unendlich hohen Reaktionsrate. Mit dem Einfrieren der beweglichen Spezies bei $D_{AB} \rightarrow 0$ kommt die Reaktion zum Erliegen. Für $r_{AB} \rightarrow \infty$ geht die Länge der Diffusionswege gegen Null und die Modelle der diffusionskontrollierten und der diffusionsbeeinflussten Reaktion erreichen den reaktionskontrollierten Grenzfall. Für $r_{AB} \rightarrow 0$ kommt die Reaktion analog zum Fall $D_{AB} \rightarrow 0$ zum Erliegen.

Die in dem Ansatz enthaltenen Näherungen beschreiben die Störung der statistischen Gleichverteilung durch die chemische Reaktion und deren Relaxation nur unzureichend ([Wai57], [Noy61]). So wurden in der Vergangenheit verschiedene weitere Modifizierungen und Erweiterungen [Wai57], [WF73], [Goe84] vorgenommen und weitere theoretische Konzepte wie die Molekularfeld-Theorie [Cuk85] sowie Konzepte von thermodynamischen Ungleichgewichtstheorien [Kei87] entwickelt oder Methoden der statistischen Physik [KK96] an das Problem angepasst. Die meisten Ansätze führen auf mathematisch aufwändige Verfahren oder kennen keine analytischen Lösungen im dreidimensionalen und reversiblen Fall. Aus diesem Grunde erfolgt in der weiteren Arbeit eine Beschränkung auf die Näherungen nach [Sza89] und [GS02] als Weiterentwicklungen von [Wai57].

2.4.2.1. Näherung für die irreversible bimolekulare Reaktion der Form $A + B \rightarrow C$ und $A + B \rightarrow C + D$ als diffusionskontrollierte und diffusionsbeeinflusste chemische Reaktion

In einer Betrachtung der diffusionskontrollierten wie auch der diffusionsbeeinflussten Reaktion muss das diffusive und reaktive Verhalten des gesamten Teilchenensembles berücksichtigt werden. So werden die Störungen durch die chemische Reaktion über die Paarverteilungsfunktion $\rho_{AB}(r,t) = g_{AB}(r,t) * c_A(t) * c_B(t)$ betrachtet. Das aus den Paarverteilungsfunktionen hergeleitete Geschwindigkeitsgesetz lautet dann

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= \frac{dc_B}{dt} = -k_f * \rho_{AB}(r,t) \\ &= -k_{irr}(t) * c_A(t) * c_B(t) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\text{mit } k_{irr}(t) = k_f * g_{AB}(r,t) \quad \text{und} \quad \frac{\delta g_{AB}(r,t)}{\delta t} = D_{AB} \nabla^2 g_{AB}(r,t).$$

Dies führt nach [GS02] auf eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Mit der als konstant angenommenen Konzentration c_B kann dann die Relaxation durch

$$\frac{c_A(t)}{c_A(0)} = \frac{(c_A(t) - c_A^{eq}(\infty))}{(c_A(0) - c_A^{eq}(\infty))} = \exp(-c_B * k'(t)) = \exp\left(-c_B \int_0^t \kappa_{irr}(\tau) d\tau\right). \quad (2.22)$$

beschrieben werden. Der Ausdruck $\kappa_{irr}(\tau)$ ergibt dann nach [Sza89] für die diffusionskontrollierte Reaktion

$$\kappa_{irr}(\tau) = \kappa_S(\tau) = 4\pi D_S r_S \left[1 + \sqrt{\frac{r_S^2}{\pi D_S \tau}} \right]. \quad (2.23)$$

Für die diffusionsbeeinflusste Reaktion nach Pedersen und Cibani [PS81] folgt

$$\begin{aligned} \kappa_{irr}(\tau) &= \kappa_{CK}(\tau) \\ &= \frac{k_{CK}^0}{R_{CK} * \gamma} \left[1 + \frac{k_{CK}^0}{4\pi D_{CK} r_{CK}} \exp(\gamma^2 D_{CK} \tau) \operatorname{erfc}(\sqrt{\gamma^2 D_{CK} \tau}) \right] \\ \text{mit } \gamma &= \frac{1}{r_{CK}} \left(1 + \frac{k_{CK}^0}{4\pi D_{CK} r_{CK}} \right). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Die Indizes verweisen auf die verwendete Näherung in den Randbedingungen nach Smoluchowski (S) und nach Collin/Kimball (CK). Die Auflösung des Integrals in (2.22) führt für die diffusionskontrollierte Reaktion zu der zeitabhängigen Reaktionsrate

$$k'(t) = k_S(t) = 4\pi D_S r_S \left[t + 2\sqrt{t \frac{r_S^2}{\pi D_S}} \right], \quad (2.25)$$

sowie für die diffusionsbeeinflusste Reaktion zu

$$\begin{aligned} k'(t) = k_{CK}(t) &= \frac{k_{CK}^0}{r_{CK} * \gamma} * \\ &\left\{ t + \frac{k_{CK}^0}{4\pi D_{CK}^2 r_{CK}} \frac{1}{\gamma^2} * \left(\sqrt{\frac{4\gamma^2 D_{CK} t}{\pi}} + \exp(\gamma^2 D_{CK} t) \operatorname{erfc}(\sqrt{\gamma^2 D_{CK} t}) - 1 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

In der numerischen Auswertung von (2.26) kann wegen

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \exp(x) \cdot \operatorname{erfc}(x) = 0 \quad (2.27)$$

der Term $\exp(\gamma^2 D_{CK} t) \operatorname{erfc}(\sqrt{\gamma^2 D_{CK} t})$ vernachlässigt werden. Für den Fall, dass die Konzentrationsänderung einer Spezies durch die chemische Reaktion vernachlässigbar bleibt ($c_B \approx \text{const}$), kann die ablaufende Reaktion nun mit (2.25, 2.26) als diffusionsbestimmte Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben werden.

Dieser Ansatz ist identisch mit [Wai57] und führt zu einer Approximation für das Vielteilchensystem. Sie ist nach [GS02] sogar exakt, wenn $D_A = 0$ ist und die Teilchen der Sorte B nicht miteinander wechselwirken. Das gilt z.B. für die nicht diffundierenden Fe^{2+} -Spezies in der konventionellen Beschreibung der Redoxreaktion nach (2.1) oder für eine Redoxreaktion durch einen Ladungstransferprozess.

3. Grundlagen der Spektralphotometrie in metallpartikelhaltigen Gläsern

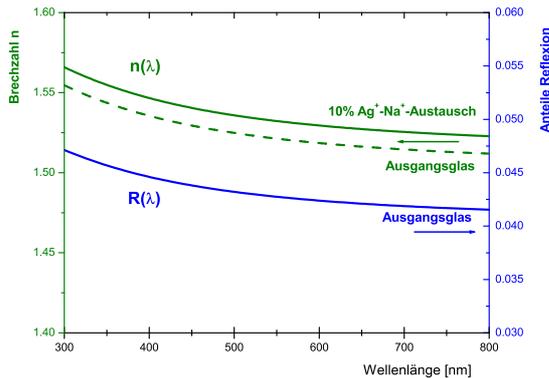


Abbildung 3.1.: Reflexion $R(\lambda)$ nach (3.1) sowie Brechzahl $n(\lambda)$ vor und nach $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ Ionenaustausch entsprechend (3.2) und (3.3) für Glas A ($\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+} = 10\%$)

untersuchten Glases A¹ kann nach [Kür02] mit Hilfe der Cauchy-Koeffizienten zu

$$n(\lambda) = 1,5029 + \frac{5951 \text{ nm}^2}{\lambda^2} - \frac{1,167 * 10^8 \text{ nm}^4}{\lambda^4} \quad (3.2)$$

beschrieben werden. Bei einer Veränderung der Glaszusammensetzung als Folge des Austausches von Natriumionen und Silberionen kann die Änderung der Brechzahl aus der Lorentz-Lorenz-Beziehung hergeleitet werden [Kip]. Besitzen die N Natriumionen eine Volumendichte N/V und eine Polarisierbarkeit p und werden sie durch N' Silberionen der Polarisierbarkeit p' ersetzt, so lässt sich die Brechzahländerung aus den Beiträgen der Polarisations- und Volumenänderung n_p und n_V durch

$$\Delta n_p = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \frac{4\pi}{3} \frac{N'}{V} * (p' - p) \quad \text{mit} \quad \Delta V = 0 \quad (3.3)$$

$$\Delta n_V = - \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V^2} * p \Delta V \quad \text{mit} \quad \Delta p = 0 \quad (3.4)$$

abschätzen. Abbildung 3.1 zeigt für eine $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Austauschrates von $\Xi_{\text{Ag}^+}^{\text{Na}^+} = 10\%$ im Bereich des sichtbaren Lichtes eine Erhöhung der Brechzahl um etwa 0,011 nach (3.3). Der Beitrag der nur geringfügig unterschiedlichen Ionenradien von Na^+ und von Ag^+ zur Brechzahländerung nach (3.4) ist dagegen vernachlässigbar [Kip].

3.1. Absorption, Streuung und Extinktion

In das Medium tritt der Lichtstrahl der Intensität I_0 mit einer durch Reflexion verminderten Intensität $I_0^*(\lambda) = I_0(\lambda)[1 - R(\lambda)]$ ein. Entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahles nimmt

¹siehe Tabelle 4.1, Seite 28

Trifft ein Lichtstrahl der Intensität $I_0(\lambda)$ auf ein optisch transparentes Medium, so wird ein Teil des auftretenden Lichtes mit der Intensität I_R an dessen Oberfläche reflektiert, während der andere Teil mit der Intensität $I_0^* = I_0 - I_R$ in das Medium eintritt. Der Anteil der Reflexion $I_R(\lambda) = I_0(\lambda)R(\lambda)$ an der Oberfläche des Mediums kann mittels

$$R(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad (3.1)$$

aus dessen wellenlängenabhängiger Brechzahl $n(\lambda)$ bestimmt werden. Die Brechzahl $n(\lambda)$ in (3.1) ist als Materialparameter von der Zusammensetzung des Mediums abhängig. Die Dispersionsrelation des in dieser Arbeit un-

die Intensität durch die Absorption $\alpha(\lambda)$ und die Streuung $\varsigma(\lambda)$ weiter ab. Die Lichtschwächung wird als Extinktion $\varepsilon^*(\lambda) = \alpha(\lambda) + \varsigma(\lambda)$ bezeichnet. Bei Durchgang des Lichtes durch eine Schicht der Dicke B ergibt sich der auf die Probendicke bezogene Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon^*(\lambda)/B$ in einem optisch homogenen Medium nach

$$\varepsilon(\lambda) * B = \ln \frac{I_0^*(\lambda)}{I_T(\lambda)} \quad (3.5)$$

aus der Intensität $I_T(\lambda)$ des transmittierten Strahles nach Durchgang durch das durchstrahlte Medium gegenüber der Intensität des eintretenden Strahles $I_0^*(\lambda)$. Bei Verlassen des Mediums tritt wieder eine Reflexion nach (3.1) auf. Sie verringert die austretende Strahlintensität auf $I_M(\lambda) = (1 - R(\lambda)) * I_T(\lambda)$. Aus der austretenden Strahlintensität $I_M(\lambda)$ kann die Extinktion $\varepsilon(\lambda)$ nach

$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda) * B &= \ln \left((1 - R(\lambda))^2 I_0(\lambda) / I_M(\lambda) \right) \\ &= \ln(1 - R(\lambda))^2 + \ln(I_0(\lambda) / I_M(\lambda)) \approx \ln(I_0(\lambda) / I_M(\lambda)) \end{aligned} \quad (3.6)$$

näherungsweise bestimmt werden, wobei der im Term $\ln(1 - R(\lambda))^2$ erfasste Intensitätsverlust durch Reflexion vernachlässigt werden kann. Die Darstellung der Lichtschwächung in einem Medium erfolgt häufig auch durch Angabe der optische Dichte ($OD(\lambda)$) nach

$$\begin{aligned} OD(\lambda) &= \lg(I_0^*(\lambda) / I_T(\lambda)) \\ &\approx \lg(I_0(\lambda) / I_M(\lambda)) \\ &\approx \ln(I_0(\lambda) / I_M(\lambda)) / \ln(10). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Wenn aus der Messung der optischen Dichte nur die Extinktion der Nanopartikel abgeleitet werden soll, ist eine Korrektur bei ermittelten Reflexions- und Absorptionsverlusten des partikelfreien Glases möglich.

3.1.1. Lambert-Beersches Gesetz

Liegt in einem optisch transparenten Medium eine mit der elektromagnetischen Welle wechselwirkende Spezies in verdünnter Lösung statistisch homogen verteilt vor und verändern keine konzentrationsabhängigen Wechselwirkungen deren optische Eigenschaften, dann kann deren Konzentration aus dem Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen molarer Konzentration c_{mol} und Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ der eine Lichtschwächung verursachenden Spezies folgt für eine bestimmte Wellenlänge nach Lambert-Beer durch

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon'_{mol}(\lambda) * c_{mol} \quad (3.8a)$$

mit dem spezifischen molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon'_{mol}(\lambda)$ als Proportionalitätsfaktor. Bei optischer Anregung der SPR verläuft anstelle der molaren Konzentration der Metallpartikel c_{mol} deren Volumenkonzentration proportional zum Extinktionskoeffizienten. Die Volumenkonzentration wird durch einen Volumenfüllfaktor f^V mit

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon'_f(\lambda) * f^V = \varepsilon'_f(\lambda) * c_{Partikel} * v_0 \quad (3.8b)$$

berücksichtigt, wobei v_0 das Volumen eines einzelnen Partikels, $c_{Partikel}$ deren Konzentration und $\varepsilon'_f(\lambda)$ der spezifische Volumenextinktionskoeffizient ist.

3.2. Die Oberflächenplasmonenresonanz von Silberpartikeln

3.2.1. Grundlagen der Beschreibung der optischen Eigenschaften von Silberpartikeln

Die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen (Licht) mit den Silberpartikeln wird im Rahmen der klassischen Elektrodynamik durch Lösung der Maxwell-Gleichungen beschrieben. In deren Lösung gehen mit den Materialeigenschaften des Silbers und des umgebenden Dielektrikums Parameter ein, die wiederum innerhalb der Theorie der Festkörper beschrieben werden. Nanopartikel sind aus einer endlichen Anzahl von Bausteinen aufgebaute Körper. Die interessanten optischen Eigenschaften der metallischen Nanopartikel mit Größen von nur einigen wenigen Nanometern resultieren aus ihrer Stellung zwischen dem makroskopischen Festkörper und Molekül. Die Reduktion der Partikelgrößen führt beim Übergang von der makroskopischen Bandstruktur hin zu den diskreten Energieniveaus des Moleküls zu eigenen elektronischen Zuständen. Entsprechend dieser Stellung gibt es unterschiedliche physikalische Konzepte zur Beschreibung der größenabhängigen Eigenschaften von Nanopartikeln. Diese stammen entweder aus der klassischen, festkörperphysikalischen Beschreibung makroskopischer Größen (top down) oder einer quantenmechanisch Beschreibung (bottom up).

Top down: Die quasistatische Behandlung der Leitungselektronen von Metallen geht auf Drude-Sommerfeld zurück. In Anlehnung an die kinetische Gastheorie werden die Leitungselektronen in Metallen als ein Gas punktförmiger Elektronen behandelt, deren thermisch aktivierte Bewegung statistisch ungeordnet erfolgt. Klassisch werden viele physikalische Eigenschaften in makroskopischen Körper anhand von charakteristischen Längen, wie der Debye- und der Fermi-Wellenlänge, der mittleren freien Weglänge, Delokalisierungen oder Abschirm-längen beschrieben. Unterschreiten die Abmessungen von Nanostrukturen diese charakteristischen Längen, so sollten die damit zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften größenabhängig modifiziert werden. In der quasistatischen Beschreibung des Elektronengases führt die Größenreduktion zur Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche und damit zu einer auf den Partikeldurchmesser beschränkten mittleren freien Weglänge der Elektronen. Dadurch kann nach Kreibitz und Fragstein [KvF69] die dielektrische Funktion größenabhängig modifiziert werden. Bei deren Verwendung innerhalb der Theorie nach G. Mie [Mie08] können dann die größenabhängigen Eigenschaften der SPR bis hin zu sehr kleinen Nanopartikeln beschrieben werden. Die daraus folgende analytische Lösung ist mathematisch gut verstanden und soll in der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung der SPR von metallischen Silberpartikeln verwendet werden.

Auf F. Bloch [Blo33] geht die hydrodynamischen Behandlung zurück. Darin wird die resonante Wechselwirkung der Photonen mit den Leitungselektronen als eine Störung der Leitungselektronen durch die Photonen behandelt, die zu einer nichtthermischen Energieverteilung der Leitungselektronen in den Metallen [VFCV01] führt. Mit einem ansteigenden Anteil der an der Oberfläche der Partikel liegenden Teilchen (Ionen, Atome) an der Gesamtzahl der Teilchen geht eine zunehmende Bedeutung der Oberfläche für die Eigenschaften von kleinen Partikeln einher. Dementsprechend nimmt in Nanopartikeln die Bedeutung der Oberfläche auch für diejenigen Eigenschaften zu, die in makroskopischen Körpern durch das Volumen bestimmt werden und bei denen der Einfluss der Grenzflächen vernachlässigt werden kann. Durch die optische Anregung der SPR führen die kollektiven, longitudinalen Schwingungen der Elektronen zu einer dynamisch modifizierten Oberfläche der Partikel, deren Relaxation richtungsabhängig wird.

Entsprechende Beschreibungen für das optische Verhalten kleiner Nanopartikel sind bei Apell [AL82], Forstmann und Gerhardt [FG86], Wang [Wan97] oder Charlé et al. [CKN+98] zu finden.

In einer auf Feibelman [Fei82] zurückgehenden Theorie wird der Oberflächeneinfluss durch zusätzliche Randbedingungen (ABC- engl. additional boundary conditions) erfasst. Durch die Einführung einer Oberflächenansprechfunktion (SRF - engl.: surface response function) werden die Einflüsse der durch die SPR induzierten Oberflächenladungen berücksichtigt. Diese bewirken zusätzlich zu der senkrecht zur Oberfläche angeregten SPR weitere longitudinale Schwingungsmoden des Elektronengases parallel zur Oberfläche der Partikel. Untersuchungen von Charlé et al. [CKN+98] an massenselektierten Silberpartikeln mit Partikelgrößen von $\langle d \rangle \approx 1 \dots 2 \text{ nm}$ haben die Anwendbarkeit der SRF und der Feibelmannschen Theorie gezeigt. Bei Größen unterhalb von $d \approx 4 \dots 5 \text{ nm}$ beginnen die durch die Störung der Partikeloberfläche induzierten Schwingungsmoden die optischen Eigenschaften zu dominieren. Vergleichbare Adaptationen der Feibelmannschen Theorie für in Glasmatrizen eingebettete Silberpartikel sind bisher noch nicht bekannt. Deren theoretische Beschreibung bedürfte einer eigenen Arbeit, die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung zur Bildung von Silberpartikeln nicht geleistet werden kann.

bottom up: Eine quantenmechanische Beschreibung von Nanopartikeln erfordert wegen der räumliche Begrenzung der Teilchen eine Lösung der Schrödingergleichung innerhalb eines Kastenpotentials (lokalen Potentials) anstelle der periodischen Randbedingungen des unendlich ausgedehnten Kristalls. Bereits bei sehr kleinen Nanopartikeln von einem Durchmesser von $d = 1,5 \text{ nm}$, die aus etwa hundert Teilchen bestehen, ist deren exakte quantenmechanische *ab initio* Berechnung auch heute noch mathematisch sehr aufwändig. Deswegen erfordern quantenmechanische Berechnungen weitreichende Vereinfachungen. Eine quantenmechanische Approximation des Elektronengases innerhalb einer quasistatische Beschreibung der SPR liefert z.B. Lermé [LPC+99]. Eine quantenmechanische Diskussion der Dipolnäherung ist innerhalb der vorgelegten Arbeit nicht möglich.

3.2.2. Dielektrische Funktion kleiner Metallpartikel für ein quasistatisches Elektronengas nach Drude-Sommerfeld

Das Verhalten der Elektronen eines Festkörpers wird in den Maxwellgleichungen durch die komplexe dielektrische Funktion mit

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (3.9)$$

erfasst. Klassisch behandelt die Theorie der Festkörper nach Drude-Sommerfeld die Valenzelektronen in Metallen als ein Gas punktförmiger Teilchen. Ihre Energieverteilung innerhalb des Metalls beschreibt die Fermi-Dirac-Statistik. Die Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie können sich durch das Metall bewegen und an Defektzentren mit der Relaxationszeit τ_∞ streuen. Die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon_{DS\infty}$ kann durch

$$\epsilon_{DS\infty}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\tau_\infty^{-1}} \quad \text{und} \quad (3.10)$$

$$\omega_P^2 = \frac{n e}{\epsilon_0 m_{eff}} \quad (3.11)$$

mit Hilfe der Plasmafrequenz ω_P und der Relaxationszeit τ_∞ des Elektronengases dargestellt werden [KV95]. Die Plasmafrequenz ω_P hängt nach (3.11) mit der Elektronendichte n , der Elementarladung e , der effektiven Elektronenmasse m_{eff} und der Vakuumpermittivität ϵ_0 von den

Eigenschaften des Elektronengases ab. Entsprechend der Bewegung der Elektronen mit der Fermigeschwindigkeit v_F ist die Relaxationszeit τ_∞ an die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_∞ durch $v_F = l_\infty/\tau_\infty$ gekoppelt. Im Silber beträgt die mittlere freie Weglänge der Elektronen $l_\infty = 52 \text{ nm}$ [KV95], die effektive Masse $m_{eff} = 0,96 m_e$ (m_e Masse des freien Elektrons) und die Relaxationszeit $\tau_\infty = 2,70 * 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [CHD01].

Bei Verringerung der Größe der Nanopartikel auf Abmessungen unterhalb der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen bestimmen die Stöße der Elektronen an der Oberfläche der Partikel das Verhalten des Elektronengases [Doy58]. Die Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche reduziert die mittlere freie Weglänge auf den Partikelradius r und modifiziert somit die Relaxationszeit τ_∞ zu τ nach [KV95] mit

$$\tau^{-1}(r) = \tau_\infty^{-1} + \frac{A v_F}{r}. \quad (3.12)$$

Die Konstante A enthält die Details des Streuprozesses an der Partikeloberfläche. Sie wird in [KV95] ausführlich diskutiert und kann für eine diffuse Streuung an der Partikeloberfläche zu $A = 1$ gesetzt werden. Für Abweichungen von der idealen diffusen Streuung verringert sich der Streuparameter, so dass $0 < A < 1$ gilt [Kre78]. Für freie Silberpartikel im Vakuum beträgt nach Hövel et al. [HHKV93] der Streuparameter $A = 0,25$ und erreicht für in Glas eingebettete Silberpartikel den Wert $A = 1$. In Persson [Per93] ist der Versuch einer theoretischen Herleitung für A zu finden. Auch für sehr kleine Nanopartikel wird zumeist die empirisch bestimmte Fermi-Geschwindigkeit v_F des kompakten Festkörpers verwendet. Ein Ersetzen der Relaxationszeit des Festkörpers τ_∞ durch eine größenabhängige Relaxationszeit $\tau(R)$ für Nanopartikel nach (3.12) in (3.10) führt auf eine größenabhängige dielektrische Funktion ϵ_{DS} in der klassischen Näherung eines gedämpft schwingenden Elektronengases.

In Silber weicht das elektronische Verhalten der Leitungselektronen durch den starken Einfluss der d-Elektronen deutlich von der Näherung des Drude-Sommerfeldschen Elektronengases nach (3.10) ab. Die Lage der aus den Parametern des Silbers im Vakuum theoretisch erwarteten Plasmafrequenz ω_P von 9 eV verschiebt sich so in den für optische Anwendungen interessanten Bereich von 3,8 eV. Die dielektrische Funktion nach (3.10) kann im Fall von Silber durch einen additiven Term ϵ_d für den Einfluss der d-Elektronen zu

$$\epsilon(\omega, r) = \epsilon_d(\omega) + 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i \omega \tau^{-1}} \quad (3.13)$$

modifiziert werden [KvF69]. Eine Relaxationszeit nach (3.12) führt in (3.13) zu einer Größenabhängigkeit der dielektrischen Funktion. Für Energien unterhalb $\approx 3 \text{ eV}$ kann ϵ_d als konstant betrachtet werden.

3.2.3. Quasistatische Beschreibung des optischen Verhaltens kleiner Metallpartikel nach G. Mie

Das optische Verhalten von kleinen metallischen Nanopartikeln beschrieb G. Mie [Mie08] 1908 erstmals mit den folgenden Annahmen. Die metallischen Nanopartikel liegen als nicht miteinander wechselwirkende Teilchen in einer unendlich verdünnten Lösung eines optisch transparenten Mediums vor. Sie sind elektrisch neutral. Bei Anregung durch eine elektromagnetische Welle folgen die optischen Eigenschaften einer Lösung der Maxwell-Gleichungen mit den Randbedingungen innerhalb (*in*) und außerhalb (*out*) der idealen Partikeloberfläche

$$\vec{E}_\perp^{\text{in}} = \vec{E}_\perp^{\text{out}} \quad \text{und} \quad D_\parallel^{\text{in}} = D_\parallel^{\text{out}} \quad (3.14)$$

für die Komponente des elektrischen Feldvektors \vec{E}_\perp und des dielektrischen Verschiebungsvektors \vec{D}_\parallel senkrecht und parallel zur Partikeloberfläche. Die erhaltenen Lösungen stellen resonante Anregungen kollektiver longitudinaler Schwingungsmoden der freien Leitungselektronen (Plasmonen) senkrecht zur Oberfläche der Partikel dar. Sie werden als Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) bezeichnet. Die Darstellung der Lösung der Maxwell-Gleichung nach Mie erfolgt in Form unendlicher komplexer Reihen, welche die Beiträge zum Extinktions- und Streuquerschnitt durch die metallischen Nanopartikel beschreiben. Für den Fall, dass die Durchmesser der Nanopartikel deutlich kleiner als die Wellenlänge des anregenden Lichtes sind (LWL - engl.: long wavelength limit) liefert nur der erste Term des Extinktionsquerschnittes einen Beitrag und ist damit identisch zum Absorptionsquerschnitt α durch die Nanopartikel. Im LWL geht die durch die reduzierte Weglänge nach (3.12) modifizierte dielektrische Funktion ein. Die klassische Beschreibung des Absorptionsquerschnittes der Nanopartikel reduziert sich im LWL auf die Dipolnäherung

$$\alpha(\omega) = 9f^V \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon(\omega)''}{(\epsilon(\omega)' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon(\omega)''^2}, \quad (3.15)$$

wobei f^V der Volumenfüllfaktor entsprechend (3.8b), ϵ_m die (reelle) dielektrische Funktion des einbettenden Mediums und ω die Kreisfrequenz der anregenden elektromagnetischen Welle ist. Mit zunehmenden ϵ_m verschiebt das einbettende Medium die Lage der SPR zu niedrigeren Energien. Die durch (3.12) größenabhängige dielektrische Funktion führt in (3.15) zu einer größenabhängigen SPR.

Die quasistatische Interpretation der SPR im Realraum als gedämpfte Schwingung eines Drude-Sommerfeldschen Elektronengases führt im k-Raum zu einer Lorentz-Form des durch (3.15) beschriebenen Spektrums [Doy58]. Dabei sind Maximumlage (ML) und Breite (FWHM - engl.: full width of half maximum) der Lorentz-Bande Maß für die Resonanzfrequenz und die Dämpfung der Schwingung [AP02]. Die ML der Extinktion beschreibt in (3.15) der Term $\epsilon'(\omega) + 2\epsilon_m = 0$. Die Frequenzabhängigkeit von $Re(\epsilon_d)$ nach (3.13) führt zu einer weiteren Modifikation in der Form des Spektrums.

Liegen die Silberpartikel in Form einer Verteilung mit leicht differierenden ML der SPR vor, so kommt es im Realraum durch destruktive Interferenzen des Partikelensembles zu einem schnelleren Abklingen der SPR. Dieses gegenüber dem einzelnen Partikel optisch unterschiedliche Verhalten des Partikelensembles führt im k-Raum zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande der SPR. Dieser Effekt wird als inhomogene Verbreiterung bezeichnet und verhindert die direkte Bestimmung von $\tau(R)$ aus der Breite der SPR durch Fouriertransformation [Soe01].

Kreibig et al. [GMK86] zeigten eine Übereinstimmung von gemessener ML und FWHM der SPR-Absorption mit berechneten Werten, die aus der durch die reduzierte mittlere freie Weglänge nach (3.12) modifizierten Dipolnäherung (3.15) für Partikel bis zu Größen oberhalb von etwa $d = 4 \dots 5 \text{ nm}$ erhalten werden. Kleinere Partikelgrößen führten in diesen Untersuchungen (3.15) zu einer Rotverschiebung der Maximumlage, wohingegen die experimentellen Werte unterhalb von Größen mit $d = 4 \dots 5 \text{ nm}$ einen nahezu konstanten Verlauf und eher Tendenzen zu einer Blauverschiebung zeigten. Für Silberpartikel mit diesen Größen reicht die klassische Beschreibung der SPR nach Mie für die Beschreibung von ML und FWHM nicht mehr aus. Über experimentelle Untersuchungen zum Geltungsbereich des durch (3.15) beschriebenen Zusammenhanges zwischen dem Volumenanteil und der Extinktion durch Silberpartikel ist in der Literatur bisher noch nicht berichtet worden.

3.2.4. Experimentelle Ergebnisse zur quasistatischen Beschreibung der SPR

Abhängig von den experimentellen Ergebnissen und den verwendeten Modellierungen wurden unterschiedliche Effekte zur SPR gefunden und diskutiert. Für das quasistatische Elektronengas nach (3.13) führt eine Erhöhung der Elektronendichte zu einer Blauverschiebung der Resonanzlage gegenüber der Dipolnäherung nach Mie, während eine Erniedrigung der Elektronendichte dagegen zu einer Rotverschiebung führt. Für das optische Verhalten eingebetteter Nanopartikel führen damit nukleophile Liganden zu einer Blauverschiebung, während elektrophile Liganden zu einer Rotverschiebung führen. Eine Modifizierung der SPR-Absorptionsbande durch die Berücksichtigung von Streuprozessen an den Zwillingsgrenzen von Vielfachzwillingen sollte nach Kreibig [Kre78] möglich sein. Aufgrund der geringen theoretischen und ungenügenden experimentellen Verifizierung werden solche Effekte hier nicht betrachtet.

Bei Partikelbildung nach Ionenaustausch in oxidischen Gläsern oberhalb von T_G wurde mit kleiner werdendem Partikelradius zumeist eine Rotverschiebung gegenüber den theoretisch erwarteten ML nach (3.15) gefunden [Smi72], [BBH91]. Die Rotverschiebung während der Partikelbildung bei Temperaturen oberhalb der Glaserweichungstemperatur wurde von [BKJKR05] durch lokale Änderungen der dielektrischen Funktion ϵ_m des umgebenden Mediums während der Keimbildung erklärt. Eine Veränderung der dielektrischen Funktion der Nanopartikel durch Verringerung ihrer Elektronendichte infolge des Einbaus von Sauerstoff wäre als alternative Deutung ebenso möglich. Die gegenüber (3.15) gefundene Rotverschiebung bei Partikelbildung in oxidischen Gläsern nach dem Ionenaustausch kann als ein die Partikelbildung begleitender Effekt verstanden werden.

Die Partikelgröße, unterhalb der es keine Anregung von kollektiv schwingenden Elektronen mehr gibt, ist nicht genau bekannt. Es gibt experimentell Untersuchungen von Kresin et al. [Kre91] an Natrium-Nanopartikeln, die eine Oberflächenplasmonenresonanz schon bei Clustern von 8 Natriumatomen ergeben haben. Damit gibt es deutliche Hinweise für die optische Sichtbarkeit bereits von sehr kleinen Clustern. Durch Liganden an kleinen Clustern von 55 Goldatomen kann dagegen die Bewegung der freien Elektronen bis hin zum völligen Verschwinden der Oberflächenplasmonenresonanz gehemmt werden [KKS91].

Werden die Partikel so klein, dass sie nur noch aus wenigen hundert oder tausend Atomen bestehen, so verändert sich das Verhalten der Elektronen gegenüber dem im makroskopischen Silber. Dynamische Untersuchungen zum Abklingverhalten der SPR in Silberpartikeln von Arbouet et al. [AVL⁺03] zeigten für $d < 10\text{nm}$ mit abnehmender Partikelgröße eine Zunahme der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung. Für Partikelgrößen mit $d < 5\text{nm}$ wurde von Voisin et al. [VCF⁺00] eine Zunahme der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung gefunden. Damit geht eine Verringerung der Relaxationszeit τ einher, deren Wert vor allem durch die Beiträge der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung bestimmt wird. Die Verringerung der Relaxationszeit führt dabei nach Voisin et al. [VFCV01] auf eine Zunahme der optischen Absorption entsprechend $\alpha \propto 1/\tau$. Diese größenabhängigen Veränderungen im Verhalten des Elektronengases sind in den Ansätzen nach Kreibig [KvF69] so detailliert nicht berücksichtigt und können zu einer Zunahme der Absorption durch metallische Nanopartikel gegenüber (3.15) führen. In einer quantenmechanischen Erweiterung für die Dipolnäherung (3.15) führen dann auch nach Lermé [LPC⁺99] die berechneten Absorptionsbanden der SPR für eingebettete Goldpartikel zu einer sechs- bis siebenfachen Zunahme der Intensität in der SPR-Absorption gegenüber der klassischen Dipolnäherung.

3.3. Optische Eigenschaften des Glasnetzwerkes

Neben der Extinktion der von der Glasmatrix umgebenen Silberpartikel $\varepsilon_{Partikel}$ trägt auch die durch die Glasmatrix selbst bestimmte Extinktion ε_{Glas} zur Gesamtextinktion bei. Unter Vernachlässigung der Streuung in einem optisch homogenen Glas geht in ε_{Glas} lediglich die Absorption α ein. Ihre verschiedenen Beiträge werden im nachfolgenden diskutiert.

3.3.1. Glasabsorption unter Beteiligung lokalisierter elektronischer Zustände im Glas (Urbach–Energie)

Die Nahordnung im Glas ermöglicht die Ausbildung einer Bandstruktur mit delokalisierten Zuständen. Der große Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband im Glas ist für die Transparenz bis in den UV-Bereich hinein verantwortlich. Die bei höheren Energien auftretenden Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband bilden die Absorptionskante des Glases. Wegen der fehlenden Fernordnung im Glas fällt die Zustandsdichte nicht steil ab. Die Bandränder sind unscharf und es können sich an den Bandrändern lokalisierte Zustände herausbilden. Sie wurden erstmalig von Anderson [And58] theoretisch beschrieben und werden deshalb als Anderson-Lokalisation bezeichnet.

Der Übergang von den delokalisierten zu den lokalisierten Zuständen wurde zunächst an der Unterkante des Leitungsbandes diskutiert [Mot78]. Die Einführung einer Beweglichkeitsgrenze (mobility edge) trennt die lokalisierten von den delokalisierten Zuständen. Ching [Chi81] fand in *ab initio* Rechnungen für amorphes SiO_2 eine Beweglichkeitsgrenze von $0,15 \dots 0,3 \text{ eV}$ oberhalb der Bandkante des durch das Sauerstoff-p-Band aufgebauten Valenzbandes, aber keine lokalisierten Zustände an den unteren Rändern des Leitungsbandes. Die gefundene Beweglichkeitsgrenze ist in Übereinstimmung mit experimentellen Werten von [Tru90] bei $0,1 \text{ eV}$.

Die elektronische Zustandsdichte (DOS - engl.: density of states) bestimmt die Form und den Verlauf der optischen Absorption im Bereich der Absorptionskante. Die optische Anregung von Übergängen aus den lokalisierten Zustände in die als parabolisch verteilt angenommenen delokalisierten Zustände am Rand der Bänder führt zunächst zu einer exponentiell ansteigenden Absorptionskante. Die Absorption α lässt sich mit Hilfe der Urbach-Regel

$$\alpha(h\nu) \propto \exp\left[-\frac{h\nu}{E_U}\right] \quad (3.16)$$

mit dem Parameter der Urbach-Energie E_U darstellen. In der halblogarithmischen Darstellung $\ln(\alpha)$ gegenüber der Photonenenergie ist sie als inverser Anstieg der Absorptionskante zu finden. Diese Darstellung wird als Urbach-Analyse bezeichnet. Die Urbach-Energie E_U folgt dem temperaturabhängigen Verhalten der Absorptionskante

$$E_U = \begin{cases} k_B T / \chi(T) & \text{kristalline Form} \\ \text{Anstieg}^{-1} & \text{amorphe Form} \end{cases} \quad (3.17)$$

nach unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten, die ihrerseits wiederum interpretationsbedürftig sind. Die beiden unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten der Urbach-Regel nach (3.17) werden als kristalline und amorphe Form der Urbach-Regel bezeichnet. In der kristallinen Form der Urbach-Regel erscheint die Urbach-Energie exakter definiert als Wendepunkt in der Absorptionskante, in die u.a. die Exziton-Phonon-Wechselwirkung der Anregung durch den temperaturabhängigen Materialparameter $\chi(T)$ eingeht.

In der amorphen Form der Urbach-Regel ist diese Wechselwirkung schwächer ausgeprägt und es wird lediglich eine temperaturabhängige Verschiebung der Absorptionskante gefunden, die ohne Änderung der Urbach-Energie auftritt. Beide Formen der Urbach-Regel wurden in Silikatgläsern gefunden [Tru95, Tru90]. Generell bedeutet eine höhere Urbach-Energie einen flacheren Anstieg der Absorptionskante und damit eine Zunahme von delokalisierten Zuständen am Rande der Absorptionskante.

3.3.2. Optischer Bandabstand E_O

Mit zunehmender Photonenenergie $h\nu$ können Übergänge zwischen den delokalisierten Zuständen von Leitungs- und Valenzband angeregt werden. Dieser sich an den exponentiellen Verlauf der Eigenabsorption des Glases im höherenergetischen Teil des Spektrums anschließende Teil folgt für direkte, erlaubte Übergänge der von Tauc et al. [TGV66] gefundenen Beziehung

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_O)^2/h\nu, \quad (3.18)$$

wobei E_O der optische Bandabstand ist. Er beschreibt die minimale Energie von Übergängen zwischen den delokalisierten Zuständen des Valenz- und Leitungsbandes. Der optische Bandabstand E_O ergibt sich für $h\nu = E_O$. Zur Bestimmung von E_O wird in der Tauc-Analyse nach (3.18) die Wurzel der Absorption $\alpha^{1/2}$ gegen die Photonenergie $h\nu$ aufgetragen. Der (3.18) folgende lineare Bereich ist zu approximieren und entspricht dann bei $\alpha^{1/2} = 0$ dem optischen Bandabstand E_O . Eine zusätzliche Berücksichtigung der Oszillatorstärke der beteiligten Übergänge führt zu einer Erweiterung von (3.18) auf das Tauc-Lorentz-Modell [JM96]. Auf dessen Auswertung soll angesichts der geringen in den Messungen erreichbaren Genauigkeit verzichtet werden.

Die wenigen in der Literatur berichteten Untersuchungen der Absorptionskante in Alkali-Silikatgläsern beziehen sich vor allem auf L-Zentren, die aus [Si–O–Na] Struktureinheiten aufgebaut sind. Die Übergänge mit Absorptionen nahe $\lambda = 210 \text{ nm}$ erfolgen durch Anregung aus dem aus Trennstellenensauerstoffen aufgebauten Valenzband in das aus Natriumionen aufgebaute Leitungsband. Die Dichte dieser Struktureinheiten gibt Trukhin [Tru95] mit 1% des Verhältnisses Alkali- zu Siliciumdioxidanteil an. Oxidierende Bedingungen bei der Glasherstellung führen zu einem Ansteigen der Absorptionskante. Durch optische Anregungen der L-Zentren können lokal bewegliche und elektrisch neutrale Exzitonen gebildet werden [Tru90]. Die Nutzung von CaO als Glasbestandteil führt nicht zu einer Veränderung der Absorptionskante [Tru95].

Eisen im Glas führt zu einer deutlichen Rotverschiebung der Absorptionskante. Ihr Verlauf folgt einer Urbach-Regel [SD65]. Im Ultravioletten tragen sowohl Fe^{3+} bei $\lambda = 220 \dots 230 \text{ nm}$, [SG68] als auch Fe^{2+} ($\lambda = 205 \text{ nm}$) zur Absorption bei, wobei der Verlauf der Absorptionskante vornehmlich dem Fe^{3+} zugeordnet wird [SD65], [SG68]. Aus dem Kantenverlauf von Abbildung 1. in [SG68] konnte eine Urbach-Energie von 0,35 eV und ein optischer Bandabstand von 3,1 eV abgeschätzt werden. Gegenüber reduzierenden Bedingungen führen oxidierende Bedingungen bei der Glasherstellung zu einem deutlich steilerem Anstieg der Absorptionskante, was auf den Aufbau des Valenzbandes durch den an das Eisen gebundenen Sauerstoff zurückgeführt werden kann. Die atmosphärischen Bedingungen bei der Glasherstellung überdecken deutlich den Einfluss unterschiedlicher Anteile von Fe^{3+} und Fe^{2+} auf die Ausbildung der Absorptionskante [SG68].

3.4. Übergänge zwischen diskreten Zuständen im Bereich der optischen Bandlücke

Übergänge zwischen diskreten Zuständen innerhalb der Bandlücke können zu Banden im Extinktionsspektrum des Glases ϵ_{Glas} führen und somit zur Eigenextinktion des Glases beitragen. Absorptionen durch Defektzentren sind im Bereich zwischen $\lambda = 400 \dots 500 \text{ nm}$ experimentell nicht gefunden worden und werden deshalb an dieser Stelle auch nicht weiter betrachtet.

3.4.1. Übergänge des Eisens im Bereich der optischen Bandlücke

Mehrfach verbotene Übergänge beim Eisen, deren Beiträge im Bereich des sichtbaren Lichtes zu Absorptionen führen, werden bei $\lambda = 380 \text{ nm}$, $\lambda = 1050 \text{ nm}$ und zwischen $\lambda = 410 \dots 450 \text{ nm}$ gefunden. Lediglich die ersten beiden Übergänge liefern auflösbare schwache Extinktionen [SG68], [GB98]. Sie werden durch die starke SPR-Bande der Silberpartikel überdeckt und sind bei geringen Glasdicken nicht mehr aufzulösen. Sie können deshalb vernachlässigt werden.

3.4.2. Übergänge silberhaltiger Spezies im Bereich der optischen Bandlücke

Für das freie Silberion liegen die Übergänge aus dem $4d^{10} \text{ } ^1\text{S}_0$ - Grundzustand in die ersten angeregten Zustände des 5p-Niveaus mit $J = 1$ im UV-Bereich bei $\lambda = 110 \text{ nm}$, $\lambda = 111 \text{ nm}$ und $\lambda = 119 \text{ nm}$ [KLLTB02]. Oberhalb dieser Wellenlängen liegen die spin-verbotenen Übergänge in das 5s-Niveau für $J = 2$ bei $\lambda = 255 \text{ nm}$, $\lambda = 245 \text{ nm}$, $\lambda = 229 \text{ nm}$ und $\lambda = 217 \text{ nm}$. Bach et al. [BBD86] untersuchten die Übergänge für Silberionen in Borosilikatgläsern. Die experimentell gefundenen Übergänge bei $\lambda = 208 \text{ nm}$ und $\lambda = 192 \text{ nm}$ konnten der Sauerstoffkoordination der Silberionen z.B. in Form von AgO_6 zugeschrieben werden.

Für das freie Silberatom liegen die Übergänge mit der niedrigsten Energie vom $4d^{10}5s$ -Grundzustand in die 5p-Niveaus bei $J = 3/2$ und $J = 1/2$ bei 328 nm und 338 nm [PZ01]. Auf die Verschiebung des 5s-Niveaus durch Liganden zu geringeren Energien weisen Stevens and Symons [SS84] hin. In wässriger Lösung wurden abhängig von den auftretenden Liganden Verschiebungen des Absorptionsmaximums von $\lambda = 333 \dots 470 \text{ nm}$ für die Übergänge vom 5s- zum 5p- Niveau gefunden.

In eisenfreien und eisenarmen Alkali-Silikat-Gläsern wird abhängig von der Probenbehandlung von optischen Absorptionen [Arb78] unterhalb $\lambda = 400 \text{ nm}$ nach dem Ionenaustausch berichtet. Kreibig [Kre76] und Klein [Kle86] berichten von optischen Absorptionen mit Maxima um 330 nm . Deren Halbwertsbreiten von z.B. $0,84 \text{ eV}$ [Kle86] liegen aber deutlich oberhalb der Halbwertsbreiten für freie Atome von 10^{-5} eV [PZ01]. Die Silberatome sind demzufolge im Glas gebunden. Dies entspricht den Ergebnissen von Ershov et al. [EJHF93] an Silberatomen in wässriger Lösung mit starker Ligandwechselwirkung und Absorption bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ sowie einer Halbwertsbreite von $0,91 \text{ eV}$.

Es gibt in der Literatur eine große Anzahl von Untersuchungen zur Absorption und Lumineszenz von Silberspezies, die Aggregaten der Form Ag_n^{m+} mit ($m \leq n$) zugeschrieben werden. Absorptionen treten im Bereich unterhalb des 5s-5p-Übergangs des freien Silbers auf. Diese liegen bei etwa $\lambda = 270 \text{ nm}$ und im Bereich zwischen $\lambda = 300 \dots 310 \text{ nm}$ z.B. in [EJHF93]. Sie werden Aggregaten der Form Ag_2^+ [EJHF93] oder Ag_2 , Ag_3 [FHB93] oder Ag_3^{2+} [DSA04] zugeschrieben.

4. Versuchsdurchführung und Auswerteverfahren

4.1. Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden Floatgläser mit unverschiedlichen Eisengehalten verwendet. Glas A mit 0,865 wt% Fe_2O_3 stammt aus dem Werk Weiherhammer der Flachglas AG in Fürth, das Glas B mit 1,8 wt% Fe_2O_3 (V1800) stammt von der Firma Sekurit Saint-Gobain. Die Zusammensetzung der Gläser ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Bei der Floatglasherstellung wird das geschmolzene Glas auf einem flüssigen Zinnbad als ein Glasfilm mit einer Dicke von $B = 1,5 \text{ mm} \dots 12 \text{ mm}$ allmählich abgekühlt. Bei der Floatglasherstellung entstehen mit der Sn-haltigen Badseite und der Luftseite zwei unterschiedliche Glasoberflächen.

wt%	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	BaO	TiO_2	SO_3	Fe_2O_3	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
A	71,86	13,30	8,69	4,15	0,59	0,31	0,01	0,08	0,15	0,86	0,299
B	70,95	14,1	8,4	3,69	0,6	0,18	0	0	0,22	1,8	0,229
at%	Si	Na	Ca	Mg	Al	K	Ba	Ti	S	Fe	O
A	24,79	8,90	3,21	2,13	0,24	0,14	0,001	0,02	0,04	0,22	60,30
B	24,53	9,47	3,12	1,91	0,25	0,08	0,00	0,00	0,06	0,47	60,11

Tabelle 4.1.: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Gläser

Aus den vom Hersteller gelieferten Glasplatten einer Charge mit einer Dicke von 3...4 mm wurden für die Untersuchungen Scheiben mit den Maßen $15 \times 15 \text{ mm}^2$ herausgesägt. Die benötigten Proben wurden an einer Rotopol 11 Schleifmaschine von Struers mit modifiziertem Probenhalter auf die Dicke von ca. $150 \mu\text{m}$ mechanisch geschliffen und poliert. Das Polieren einer optisch ebenen Probenoberfläche im letzten Präparationsschritt erfolgte mit einem OH-freien Poliermittel für wassersensitive Proben (DP lubricant brown von Struers) und bei einer Körnung von $1 \mu\text{m}$. Das Poliermittel für wassersensitive Proben wurde verwendet, um während des Poliervorganges kein H_2O bzw. kein OH^- in die Glasoberfläche einzubauen. Bei der Probenherstellung wurde darauf geachtet, dass die beiden unterschiedlichen Oberflächen des Floatglases entfernt wurden. Die von jeder Oberfläche abgetragene Schicht hatte eine Dicke von mindesten $0,5 \dots 1,0 \text{ mm}$.

Der Ionenaustausch wurde in einer $\text{NaNO}_3\text{--AgNO}_3$ Salzschnmelze in einem Ofen mit Thermosteuerung RK44 vom VEB MLW Bad Frankenhausen (heute Linn) unter normaler Atmosphäre durchgeführt. Nach dessen technischem Ausfall wurde der Ofen durch das Nachfolgemodell Elektrotherm mit einer Thermosteuerung TC804 (Bentrop) ersetzt. Für den Ionenaustausch wurde eine Temperatur von $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ am unteren Ende des zur Verfügung stehenden Temperaturbereiches (Seite 3) gewählt. Der verwendete Silbernitratgehalt in der Schmelze lag bei 0,05 wt%, da mit einem möglichst niedrigen Gehalt an ionischem Silber im Glas gearbeitet werden sollte. Durch diese Wahl der Prozessbedingungen wurde angestrebt, einen möglichst hohen Anteil an reduziertem Silber nach dem thermischen Prozessieren für die im Rahmen des SFB 418 parallel durchgeführte EXAFS-Untersuchungen zu erhalten. Der Anteil des reduzierbaren Silbers sollte in beiden Gläsern durch den Fe^{2+} -Anteil begrenzt sein.

4.2. Wahl der Versuchsbedingungen

4.2.1. Eingrenzung der Versuchsbedingungen

In der konventionellen Beschreibung der Partikelbildung durch Aggregation von im Glas gelösten Silberatomen wird von unterschiedlichen Temperaturbereichen für die bevorzugte Keimbildung und das bevorzugte Wachstum ausgegangen. Bei maximaler Keimbildungsrate I_{KB}^{max} wird die höchste Partikelkonzentration erwartet. Bei konstantem Ausscheidungsvolumen soll die hohe Partikelkonzentration zu einer Größenverteilung mit dem geringsten Erwartungswert der Partikeldurchmesser $\langle d \rangle$ führen. Unabhängig von den bereits während des Ionenaustausches gebildeten Partikeln soll durch die Wahl der Temperaturregimes nach Tabelle 4.2 eine weitere Partikelbildung induziert werden. Durch deren experimentelle Verfolgung sollen dann die Temperaturbereiche mit bevorzugter Keimbildung und mit bevorzugtem Keimwachstum ermittelt werden.

B	Probe A1 150 μm	Probe A2 160 μm	Probe A3 160 μm	Probe A4 300 μm	Probe B1 150 μm
IEx	330°C 409h	330°C 429h	330°C 382h	330°C 310h	330°C 409h
a)	410°C 504h	380°C 819h	380°C 482h	410°C 504h	410°C 504h
b)	410°C 240h	480°C 384h	600°C 97h	480°C 240h	- -

Tabelle 4.2.: Versuchsbedingungen zur Ermittlung der Temperaturbereiche von bevorzugtem Wachstum und von bevorzugter Keimbildung, B - Probenbreite, IEx - Ionenaustausch, a) 1. Tempersschritt, b) 2. Tempersschritt

Die exponentielle Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Temperatur verlangsamt auch die Ag^+ - Na^+ - Interdiffusion während des Ionenaustausches. Ein im Probenquerschnitt weitgehend homogenes Silberkonzentrationsprofil stellt sich bei abnehmender Temperatur nur nach ausreichend langen Prozesszeiten ein. Die im Rahmen von Versuchsreihen experimentell handhabbaren Prozesszeiten schränken deshalb die verwendbaren Prozesstemperaturen nach unten ein. Die Ionenaustauschtemperatur wurde bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ oberhalb der Schmelztemperatur von NaNO_3 gewählt. Entsprechend den aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten von z.B. Klein [Kle86] und den Ergebnissen der EDX-Messungen von Kapitel 5.1. kann nach etwa 400 h Ionenaustausch von einem weitgehend homogenen Silberkonzentrationsprofil im gesamten Probenquerschnitt ausgegangen werden.

Im ersten Tempersschritt soll die Keimbildung durch Wahl unterschiedlicher Temperaturen beeinflusst werden. Zumindest in den unverfärbten Glasbereichen sollen die bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlichen Keimbildungsraten zu unterschiedlichen Größenverteilungen führen. Bei deutlich höheren Temperaturen und damit höheren Diffusionsgeschwindigkeiten soll der Ausscheidungsprozess in experimentell handhabbaren Zeiten durch einen zweiten Tempersschritt im Bereich bevorzugten Wachstums beendet werden. Nach einem durch beendete Fe^{2+} -Oxidation abgeschlossenen Ausscheidungsprozess sollen die erreichten Partikelgrößenverteilungen Rückschlüsse auf den Bereich bevorzugten Wachstums erlauben (Tabelle 4.2.).

Neben der Variation der Temperaturregimes wurde in Probe A4 auch die Probenbreite variiert. Durch die größere Probenbreite sollte bei vorhandenem Ag^+ -Konzentrationsgradienten der Einfluss der Diffusion auf die Partikelbildung untersucht werden.

4.2.2. Untersuchung der Partikelbildung beim Ionenaustausch

Mit einer isothermen Versuchserie bei $T = 330^\circ\text{C}$ sollen die beim Ionenaustausch ablaufenden Prozesse verfolgt werden. Dafür wurden je 4 Glasproben in einer Salzschmelze mit einer AgNO_3 -Konzentration von $0,05 \text{ wt}\%$ bei $T = 330^\circ\text{C}$ einem Ionenaustausch zu den in Tabelle 4.3 dargestellten Zeiten unterzogen.

Glas A	A020	A050	A100	A200	A300	A400	A500	A600	A1000	A1600*)
$t_{IEx} [h]$	20	51,7	95,5	189,7	306,8	401,2	499,5	600,5	1040	1600,5
Glas B	B020			B400			B864			
$t_{IEx} [h]$	21			429			864			

Tabelle 4.3.: Probenbezeichnungen und Austauschzeiten für den isothermen Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch bei $T = 330^\circ\text{C}$ für Glas A und für Glas B; *) Probe A600 + Temperung ($t = 1000h$, $T_1 = 330^\circ\text{C}$)

Für die Untersuchung der Keimbildung bei unterschiedlichen Temperaturen muss die Abkühlung auf Raumtemperatur zwischen zwei Temperaturbehandlungen vermieden werden. Eine direkte Temperaturerhöhung von $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ auf $T_{IEx} = 410^\circ\text{C}$ während des Ionenaustausches vermeidet zusätzliche Einflüsse durch Abkühlen, Halten bei Raumtemperatur und nachfolgendes Wiederaufheizen. Der Ionenaustausch von Probe A200ij dauert so je 200h, zuerst bei 330°C und danach bei 410°C . Die Aufheizrate betrug 70K/h .

Bei einer Einwaage in die Austauschgefäße von 120 g NaNO_3 und 60 mg AgNO_3 standen pro Versuch und Behälter $38,1 \text{ mg Ag}^+$ -Ionen für einen Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch zur Verfügung. Bei einer Austauschrate von ca. 8% konnten so bis zu etwa $2,8 \text{ mg}$ Silberionen in eine 75mg schwere Glasplatte eindiffundieren. Bei einer Anzahl von 4 Scheiben nahm der Anteil der Silberionen in der Schmelze um maximal $11,2 \text{ mg}$ (29%) auf ca. $26,9 \text{ mg}$ (71%) ab. Am Ende des Ionenaustausches entspricht dies einem Anteil von $0,035 \text{ wt}\%$ AgNO_3 in der Schmelze. Nach den Werten von [Kle86] kann somit die Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ während des Ionenaustausches als konstant angenommen werden.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass durch technischen Ausfall des Ofens die Proben A300 und A400 in einem Nachfolgeofen getempert werden mussten. Dessen Kalibration ergab gegenüber der eingebaute Anzeige eine um etwa 20K höhere Prozesstemperatur. Dadurch konnten die Temperaturen des ursprünglichen, bauartähnlichen Ofen nicht exakt reproduziert werden. Die weitere Temperatureinstellung erfolgte dann jeweils manuell über ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement.

4.3. Elektronenmikroskopie

4.3.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM - engl.: transmission electron microscopy) können Objektstrukturen bis zu annähernd atomaren Abmessungen abgebildet werden. Damit ist es möglich, individuelle Silberpartikel anhand ihrer elektronenmikroskopischen Abbildung direkt zu untersuchen. Durch geeignete Präparationstechniken, wie der Querschnittspräparation, ist es außerdem möglich, Informationen über die Partikelgröße, Partikelstruktur und ihre Konfiguration lokal aufgelöst und damit auch tiefenabhängig zu erhalten.

Durch die, gegenüber dem Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes, geringere Wellenlänge der Elektronen kann in der TEM die Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie deutlich unterschritten werden. Die in der Elektronenmikroskopie wesentlich größere Bedeutung der Linsenfehler verhindert das Erreichen des durch die Wellenlänge der Elektronen theoretisch erreichbaren Auflösungsvermögens. Das für konventionelle TEM-Untersuchungen verwendete JEM 1010 von JEOL arbeitet im Normalbetrieb mit einer Beschleunigungsspannung von 100kV und hat in der installierten Konfiguration ein Punktauflösungsvermögen von etwa $0,45 \text{ nm}$. Für HREM-Untersuchungen wurde das JEM 4010 von JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV im Normalbetrieb und mit einem Punktauflösungsvermögen von $0,18 \text{ nm}$ verwendet.

Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Probe, so ist eine Vielzahl unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen der Probe und den einfallenden Elektronen möglich. Abhängig von der Probe, den induzierten Wechselwirkungen und Abbildungsbedingungen entsteht der Bildkontrast an der Probe hauptsächlich durch elastische Streuung, Beugung der Elektronen oder die Modifikation von Amplitude und Phase der Elektronenwellen.

Beim Streuabsorptionskontrast nimmt die Intensität des Elektronenstrahles exponentiell mit dem Produkt aus lokaler Masse und Dicke der Probe, der Massendicke, ab. Zur Intensitätsabnahme des Elektronenstrahles mit zunehmender Massendicke führt sowohl die zunehmende Absorption von Elektronen in der Probe als auch die zunehmende Anzahl der gegenüber dem Elektronenstrahl um einen Winkel $\Theta > \Theta_0$ gestreuten Elektronen. Die um den Winkel $\Theta > \Theta_0$ gestreuten Elektronen können durch eine Aperturblende aus dem Elektronenstrahl herausgefiltert werden. Sie tragen somit ebenso wie die absorbierten Elektronen zum Bildkontrast bei. Bei amorphen Proben dominiert der Streuabsorptionskontrast den Bildkontrast.

In kristallinen Proben mit geeigneter Orientierung erfolgt eine Beugung der Elektronen mit der Wellenlänge λ , wenn die Braggsche Reflexionsbedingung

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad n \in \mathbb{N} \quad (4.1)$$

an Netzebenen mit einem Abstand d_{hkl} erfüllt ist. Die Elektronen werden dann korreliert gestreut. Damit kann in Proben mit geringen Massendicken der von kristallinen Silberpartikeln herrührende Beugungskontrast sehr gut vom Streuabsorptionskontrast des amorphen Glases unterschieden werden. Das Elektronenbeugungsdiagramm, das durch Abbildung der hinteren Objektivbrennebene dargestellt wird, kann für die Identifikation vor allem von kristallinen Objekten nach (4.1) genutzt werden. Allerdings ist bei sehr kleinen Nanopartikeln eine ausreichende Volumendichte erforderlich, um Beugungsaufnahmen mit verwertbarer Intensität zu erhalten. Dies war in den meisten der hier untersuchten Proben nicht gegeben.

In der HREM-Abbildung treten Bildkontraste auf Grund der Interferenz von gebeugten und ungebeugten Elektronen auf. Dabei werden durch Wechselwirkung mit der Probe Amplitude und Phase der einfallenden Elektronen modifiziert. Eine weitere Modifizierung erfolgt entsprechend den eingestellten Abbildungsbedingungen. In kristallinen Proben können auf diese Weise eine oder mehrere Scharen von Netzebenen abgebildet werden, die annähernd parallel zum Strahl orientiert sind und deren Abstand nicht unterhalb des Linienauflösungsvermögens des Mikroskopes liegt. Aus solchen Aufnahmen kann die laterale Ausdehnung der Kristallite sowie auch das Auftreten von Planardefekten festgestellt werden.

4.3.2. Probenpräparation für die TEM-Untersuchungen

Für elektronenmikroskopische Untersuchungen müssen aus den beim Ionenaustausch verwendeten Glasproben etwa 20 nm dicke, elektronenmikroskopisch durchstrahlbare Bereiche herauspräpariert werden. Für die Herstellung von Querschnittsproben werden zunächst mit dem Ultraschallbohrer $3 \times 5 \text{ mm}^2$ große Bereiche aus den Glasproben herausgebohrt. Diese werden mit dem Klebstoff Amicon 125D zwischen unbehandelte Glasscheiben mit einer resultierenden Dicke von $B \approx 3 \text{ mm}$ geklebt ($0,5 \text{ h}$ bei 150°C) und in etwa $400 \mu\text{m}$ dicke Scheiben zersägt. Aus diesen Scheiben werden schließlich für den Probenhalter des Elektronenmikroskopes benötigte kreisförmige Proben mit 3 mm Durchmesser mittels Ultraschallbohrer herausgebohrt. In der Mitte der Kreisscheiben befindet sich die Querschnittsprobe. Durch anschließendes Schleifen und Polieren werden die kreisförmigen Proben manuell auf eine Dicke von $B < 100 \mu\text{m}$ gebracht und danach einseitig mit einem Dimpel Grinder, Modell 656 von Gatan auf eine Restdicke von $B \approx 10 \mu\text{m}$ gedimpelt. Der weitere Abdünnvorgang erfolgt durch Beschuss mit Argonionen (4 kV) in einer stickstoffgekühlten *Duomill* der Firma Gatan bis zum Erscheinen eines Loches, dessen Ränder durchstrahlbar sind. Zur Vermeidung der elektrostatischen Aufladung des Isolators Glas im Elektronenmikroskop werden alle Proben beidseits mittels Lichtbogenbedampfung mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedeckt.

Eine so entstandene Probe ist in Abbildung 4.1. dargestellt. Entlang des durchstrahlbaren Lochrandes kann die Probe nun in verschiedenen Tiefen untersucht werden. Für die Dokumentation der Tiefe kann mit niedriger Vergrößerung im TEM das Tiefenprofil des Lochrandes aufgenommen werden.

Die Herstellung einer planaren Probe erfolgt entsprechend der eben beschriebenen Prozedur beginnend mit dem Herausbohren von kreisförmigen Proben mit einem Durchmesser von 3 mm . Durch eine planare Probenpräparation kann aus einer Probe gezielt ein bestimmter Tiefenbereich für TEM-Untersuchungen präpariert werden.

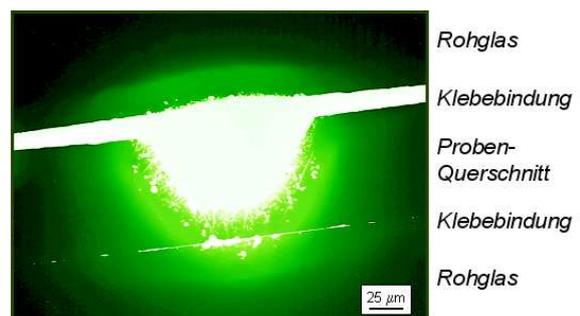


Abbildung 4.1.: Querschnittsprobe nach dem Abdünnen mit dem Argonstrahl

4.3.3. Auswertung von TEM-Aufnahmen

Die Aufnahme der elektronenmikroskopischen Abbildungen erfolgte auf photographischem Wege. Ausgewählte Bereiche von den Negativen wurden mit einer CCD-Kamera der Firma Tietz aus Gauting digitalisiert. Die Auswertung der digitalisierten Aufnahmen erfolgte dann mit Hilfe der freien Bildverarbeitungssoftware „Scion Image“ unter Verwendung selbstentwickelter Routinen.

Eine quantitative Auswertung der Aufnahmen mit Abbildungen von Nanopartikeln kann nur bei Vorliegen von ausreichend starken Kontrasten und einer scharfen Berandung der Partikel erfolgen. Über die Herkunft der Kontraste können nur allgemeine Aussagen gemacht werden, da die Nanopartikel aufgrund ihrer Größe und ihres Volumenanteils in der Probe keinen messbaren eigenständigen Beitrag zur Elektronenbeugung lieferten. Damit wurde eine vergleichende Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung zur Identifizierung von Nanopartikeln unpraktikabel.

Eine Identifizierung der Kristallstruktur von metallischen Silberpartikeln in dem untersuchten Partikelgrößenbereich ist nur aus HREM-Aufnahmen möglich. In der Auswertung der Partikelgrößen aus konventionellen Hellfeldabbildungen können aufgrund ihres Streuabsorptionskontrastes auch nichtkristalline, silberhaltige Partikel erfasst werden, die eine ausreichende Massendicke besitzen.

Bei der Interpretation der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird von einer Projektion kugelförmiger Partikel in eine zweidimensionale Abbildung ausgegangen. Der kreisförmige Umfang eines projizierten Partikels wird in digitalisierten Ausschnitten von TEM-Abbildungen anhand seines Kontrastes manuell bestimmt. Mit dem Programm *Scion Image* unter Verwendung von eigens dafür entwickelten Routinen kann deren Durchmesser bestimmt werden.

Die Anzahl der für die Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung in einer Stichprobe ausgewerteten Partikel hängt von der Probe, ihrer Präparation sowie von der Dichte und Größe der abgebildeten Partikel ab. Eine Stichprobe ausgewerteter Partikel umfasst üblicherweise mindestens 200 Partikel, im Normalfall jedoch eine Anzahl von 400...700 ausgemessener Partikel. Nach [BK40] reicht für die Bestimmung einer Größenverteilung von Nanopartikeln bereits eine Stichprobe von 100...200 Partikeln aus. Bestimmte Partikeldurchmesser werden in geeignete Klassen eingeteilt und in Form von Histogrammen dargestellt. Die in den Histogrammen dargestellten Größenverteilungen werden zur besseren Vergleichbarkeit untereinander auf die Anzahl der ausgemessenen Partikel normiert, so dass die Histogramme relative Häufigkeiten angeben. Eine Anpassung der Histogramme an eine ideale Gauss-Verteilung fand mit Hilfe des Programmes *Origin 6.0* statt. Die Verteilung der gefundenen Partikelgrößen kann dann durch den Erwartungswert $\langle d \rangle$ und die Standardabweichung σ der Gaussverteilung beschrieben werden.

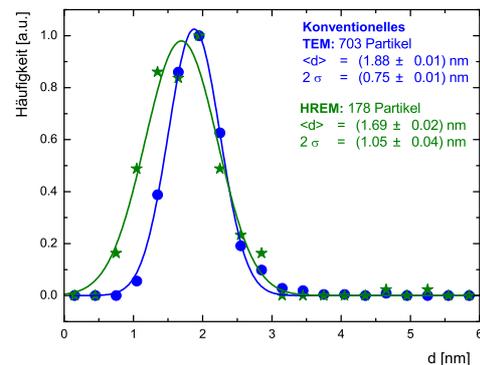


Abbildung 4.2.: Bei verschiedenen Abbildungsbedingungen ermittelte Häufigkeiten der in Klassen eingeteilten Partikeldurchmesser mit dazugehöriger Gaussanpassung für Probe A200 in $14\mu\text{m}$ Tiefe

Die Reproduzierbarkeit der Auswertungsmethode ist in Abbildung 4.2. für mit unterschiedlichen Abbildungstechniken abgebildete Partikel aus gleicher Probentiefe von Probe A200 gezeigt. Die aus konventionellen TEM-Hellfeldabbildungen am JEM 1010 (blau) und HREM-Netzebenenabbildungen am JEM 4010 (grün) ermittelten Klassenhäufigkeiten der Partikeldurchmesser sind durch ihre Punkte dargestellt. Die Normierung erfolgte auf die maximale Anzahl von Partikeldurchmessern einer Klasse. Da für beide Abbildungstechniken nur geringe Unterschiede in den Gaussanpassungen von $\Delta(\langle d \rangle) = 0,2 \text{ nm}$ und $\Delta(2\sigma) = 0,3 \text{ nm}$ auftreten, kann von einer guten Reproduzierbarkeit der erhaltenen Partikelgrößenverteilungen unabhängig von den verwendeten Abbildungstechniken ausgegangen werden.

4.3.4. Analytische Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit Hilfe einer Elektronenstrahlsonde ist es möglich, in einer Probe lokal Röntgenstrahlung anzuregen. Die so erzeugte Röntgenstrahlung setzt sich aus der Röntgenbremsstrahlung und

der charakteristischen Röntgenstrahlung zusammen. Aus der charakteristischen Röntgenstrahlung kann die chemische Zusammensetzung des betroffenen Probenvolumens bestimmt werden. Bei geeigneter Versuchsführung ist es möglich, ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der Probe zu erstellen und so den Ionenaustausch zu verfolgen. Das Abbrems- und das Rückstreuvermögen der Probe gegenüber beschleunigten Elektronen ist von der Ordnungszahl der Elemente in der Probe abhängig. Teile der in verschiedenen Tiefen angeregten Röntgenstrahlung können von der Probe absorbiert werden. In der Probe absorbierte Röntgenstrahlung kann Röntgenfluoreszenz anregen. Absorption und Röntgenfluoreszenz führen neben der Bremsstrahlung zu weiteren Beiträgen der im Detektor aufgezeichnete Röntgenstrahlung. Durch eine Korrektur, in die Ordnungszahl, Absorption und Röntgenfluoreszenz eingehen, kann das Nettosignal für die charakteristische Röntgenstrahlung ermittelt und zur chemischen Analyse verwendet werden [BRB80].

In der standardfreien Messung wird die Zusammensetzung der Probe unter Berücksichtigung der notwendigen Korrekturen aus dem Energiespektrum ermittelt [Egg05]. Dies ist in Abbildung 4.3. dargestellt. Der Sauerstoffgehalt wird separat als Anteil der das Glas aufbauenden Oxide bestimmt. In die Ermittlung der Konzentrationen gehen die Elemente unabhängig von ihrer chemischen Umgebung und ihrem Redoxzustand ein. Das Silbersignal rührt somit sowohl von den in das Glas eingebauten Silberionen als auch von den bei der Reduktion gebildeten Silberspezies, einschliesslich der Silberpartikel her.

Die Messungen wurden an einem Elektronenmikroskop *ESEM-E3* der Firma „ElectroScan“ durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wird durch eine Elektronenstrahlsonde im Rastermodus entlang der Bruchfläche einer massiven Probe angeregt. Die Messung der angeregten Röntgenstrahlung erfolgt mit einem EDX-Detektor *Delta4plus* der Firma *Kvex*. Das ESEM arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Vakuum in der Probenkammer bei $1,0\text{ Torr}$ (133 Pa). Der Durchmesser der auf die Probe auftreffenden Elektronenprobe beträgt $d \approx 70\text{ nm}$. Durch elastische und nichtelastische Stöße innerhalb der Probe vergrößert sich der Durchmesser des angeregten Probenvolumens auf etwa $d \approx 1,7\text{ }\mu\text{m}$, wodurch die lokale Auflösung verschlechtert wird.

Bei allen Proben wurden Energiespektren innerhalb eines parallel zur Oberfläche gesetzten Fensters mit den Maßen $80 \times 4\text{ }\mu\text{m}^2$ aufgenommen, welches in $4\text{ }\mu\text{m}$ Abstand von beiden Probenoberflächen sowie in Probenmitte gesetzt wurde. Aus diesen Energiespektren wurde standardfrei die lokale Probenzusammensetzung bestimmt. Mit dem simultanen Setzen von bis zu acht elementspezifischen Energiefenstern konnten durch Rasterung der Elektronenstrahlsonde über den gesamten Probenquerschnitt Tiefenprofile der Röntgenstrahlintensitäten erstellt werden. Um in der Auswertung geometrischer Effekte beim Führen der EDX-Mikrosonde über der Probe zu minimieren, wurden die aufgezeichneten EDX-Signale beidseits in Probenmitte gespiegelt, wobei der Mittelwert aus originalem und gespiegelm Signal zur weiteren Auswertung der Linienprofile verwendet wurde.

Die erstellten Tiefenprofile der gemessenen Intensitäten geben aber lediglich den qualitativen Verlauf des Konzentrationsgradienten wieder. Die Intensitäten der Linienprofile können mit Hilfe der Intensitäten aus dem Energiespektren nach Abbildung 4.3. kalibriert werden. Für eine quantitative Auswertung muss zunächst der Anteil des von der Röntgenbremsstrahlung herührenden Untergrundes (grün) auch im Linienprofil ermittelt werden. Dazu dient die Aufnahme der Intensitäten der $Rh - L_\alpha$ -Linie. Sie liegt bei etwas kleinerer Energie unmittelbar vor der zur Silberbestimmung verwendeten $Ag-L_\alpha$ -Linie. Rhodium ist sowohl in den Glasproben als auch im gesamten Gerät nicht vorhanden. Mit dem als konstant angenommenen Verhältnis der gemessenen Intensitäten der $Rh-L_\alpha$ -Linie zu dem berechneten Untergrundanteil der Intensität

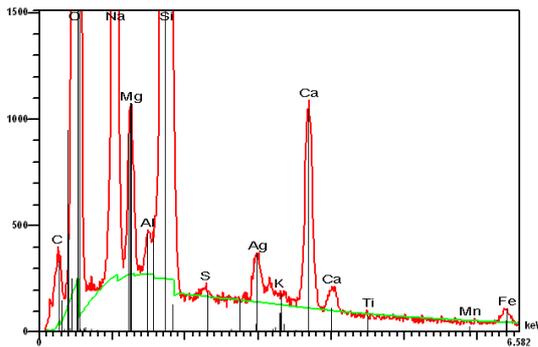


Abbildung 4.3.: Energiespektrum von Probe B020 (rot), $4\mu\text{m}$ von Probenoberfläche entfernt, berechnete Untergrundkorrektur (grün)

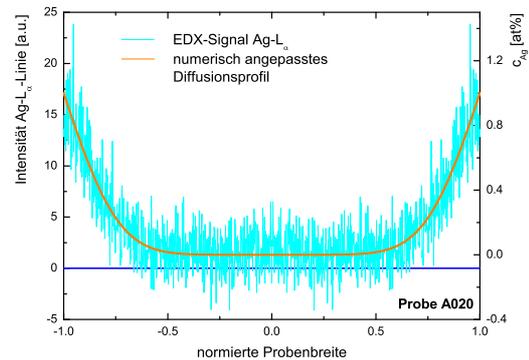


Abbildung 4.4.: Untergrundkorrigierte Intensitäten des $\text{Ag} - L_{\alpha}$ -Linienprofils (türkis) mit Diffusionsprofil nach (2.12) (orange), rechte Skala: kalibrierte Konzentration c_{Ag}

der $\text{Ag} - L_{\alpha}$ -Linie im Energiespektrum können die Intensitäten der $\text{Rh} - L_{\alpha}$ -Profile auf den Untergrundanteil der $\text{Ag} - L_{\alpha}$ -Profile kalibriert werden. Somit kann der durch die Bremsstrahlung verursachte Untergrundanteil von der gemessenen Intensität des $\text{Ag} - L_{\alpha}$ -Profils abgezogen werden.

In den Energiespektren wurde zur Vermeidung von negativen Impulsdaten die berechnete Korrektur der Bremsstrahlung im Energiespektrum bei der $\text{Ag} - L_{\alpha}$ -Linie leicht nach unten gesetzt. Die geringfügig zu niedrig berechnete Bremsstrahlung führt auf scheinbare Intensitäten der $\text{Ag} - L_{\alpha}$ -Linie auch in silberfreien Probenbereichen. Deren Anteil konnte in Probe A020 entsprechend Abbildung 4.4. aus dem Diffusionsprofil im silberfreien Gebiet in der Probenmitte ermittelt werden. Dieser an Probe A020 ermittelte additive Korrekturterm wurde in allen Proben berücksichtigt.

Darüber hinaus müssen noch weitere Korrekturen des Tiefenprofils der EDX-Intensitäten durch die Anteile von Absorption und Fluoreszenz an der charakteristischen Röntgenstrahlung vorgenommen werden. Da die geringen Silberanteile der Probe nur zu geringen Änderungen der Probenzusammensetzung führen, werden diese Korrekturen proportional zur Intensität des Messsignals angenommen. Damit kann die im gesetzten Energiefenster ermittelte Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung durch eine bekannte Elementkonzentration kalibriert werden. Für die Kalibrierung der integral über den gesamten Probenquerschnitt gemessenen Elementkonzentration wird die Signalintensität des Tiefenprofils gemittelt. Wegen der gegenüber EDX um den Faktor 10^4 größeren Empfindlichkeit für Spurenelemente erfolgt entsprechend Kapitel 4.4. die Bestimmung der integralen Silberkonzentration mit der AAS.

Nach einer Abschätzung von [Cra67] führt die Existenz von Senken für die diffundierenden Spezies innerhalb ihrer Konzentrationsprofile zu einem größeren Gradienten und damit zu einer scheinbaren Verringerung des Diffusionskoeffizienten. Eine solche Senke für Silberionen stellt die mögliche Redox-Reaktion mit Fe^{2+} dar. Nach Tabelle 4.1. erreicht der Fe^{2+} -Anteil im Ausgangsglas A aber lediglich etwa $\approx 1\%$ des Na^+ -Anteiles. Bei einer Austauschrate $\Xi_{\text{Ag}^+}^{\text{Na}^+} \approx 10\%$ überschreitet der durch den Ionenaustausch eingebrachte Silberanteil den des Fe^{2+} um den Faktor 10. Der Einfluss dieser Redox-Reaktion auf das Silberkonzentrationsprofil kann so vernachlässigt werden und die Näherung einer senkenfreien Diffusion in der Auswertung ist gerechtfertigt. Deshalb erfolgt die Auswertung der erhaltenen Konzentrationsprofile durch Anpassung an (2.12). Eine erfolgte Anpassung von (2.12) an ein kalibriertes EDX-Profil ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

4.4. Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Der Anteil des im Glas eingebauten Silbers wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) integral ermittelt. Hierfür wurde die Probe in einem Gemisch aus Flusssäure und Schwefelsäure (HF/H_2SO_4) aufgelöst. Nach Auflösen des Glases wurde die überschüssige Flusssäure durch Reaktion mit H_3BO_3 als BF_3 vertrieben. Die Messung fand in einem AAS5 EA der Firma Analytik Jena AG statt. Das Gerät arbeitete mit elektrothermischer Anregung und ist mit einer Graphitrohreinheit ausgestattet. Die Empfindlichkeiten liegen für Ag bei $10^{-2} \mu g/l$, für As bei $0,6 \mu g/l$ und für Sb bei $0,2 \mu g/l$. Die Messungen fanden im FB Chemie der Martin-Luther-Universität in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Moerke statt.

4.5. Elektronenspinresonanz (ESR)

Eine Methode zum Nachweis paramagnetischer Spezies ist die Elektronenspinresonanz (ESR). Bei Reaktionen, in denen sich die Valenzzustände ändern und es zu Elektronentransferprozessen kommt, treten oftmals Reaktanten oder Produkte mit paramagnetischen Eigenschaften auf. Ändern sich die paramagnetischen Eigenschaften durch eine Reaktion, kann deren Verfolgung mittels ESR Aufschlüsse über den Reaktionsablauf geben.

Für das verwendete *Miniscope MS 100* der Firma *Magnettech GmbH* liegt die Resonanzfrequenz im X-Band in einem Bereich von $\nu = 9,3 \dots 9,6 \text{ GHz}$ (X-Band), der Feldbereich bei $|\vec{H}| = 0 \dots 450 \text{ mT}$ und die Empfindlichkeit bei $3 * 10^9 \text{ Spins/mT}$. Der Hohlraumresonator hat eine Höhe von $2,3 \text{ cm}$ und fasst etwa $m \approx 100 \text{ mg}$ Glas, welches hierfür pulverisiert wurde. Aus messtechnischen Gründen wird in einem ESR-Experiment die magnetische Flussdichte \vec{B} bei konstanter Frequenz ν variiert und die Veränderung der Absorption als erste Ableitung des Absorptionsspektrums gemessen.

Permanente magnetische Dipole, die nicht miteinander wechselwirken, sind paramagnetisch. Ihre energetischen Zustände lassen sich mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung beschreiben. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes $\vec{B} \neq 0$ kommt es zu der als Zeeman-Effekt bekannten Aufspaltung von in einem Potential gebundenen entarteten Energieniveaus. Für ein Ion mit einem Spin \vec{S} lautet dann der in die Schrödinger-Gleichung $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ eingehende Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \vec{H} \vec{g} \vec{S} \quad (4.2)$$

mit dem Bohrschen Magneton μ_B und der magnetische Feldstärke \vec{H} mit $\vec{B} = \mu_B \vec{H}$. Der gyromagnetische Faktor \vec{g} ist ein Tensor, der unter isotropen Bedingungen zu einem Skalar wird, welcher für das freie Elektron bei $g \approx 2,0023$ liegt. Dessen Wechselwirkungen mit weiteren magnetischen Momenten, wie dem Bahndrehimpuls und dem Kernspin, führt zu einer Verschiebung der resonant angeregten Energiezustände. Ihre Berücksichtigung führt durch Einführung weiterer additiver Terme zu einer Modifizierung des Hamilton-Operators.

Das atomare Silber enthält ein Valenzelektron (5S_1). Der Kernspin des Silbers für die stabilen Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag ist $I = 1/2$. Durch die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkungen des Valenzelektrons mit dem Kernspin der Silberisotope kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der Energieeigenwerte. In allgemeiner Schreibweise führt die Hyperfeinaufspaltung zu dem gegenüber (4.2) geänderten Hamilton-Operator \mathcal{H}_S

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \vec{H} \vec{g} \vec{S} + \vec{I} \vec{A} \vec{S} \quad (4.3)$$

mit dem Tensor \vec{A} für die Hyperfeinstrukturkopplung. Für Silber wird unter den isotropen Bedingungen von Gläsern die Hyperfeinstrukturkopplungskonstante eine skalare Größe. Die für die Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag unterschiedlichen magnetischen Kernmomente führen nach Messungen von Dmitryuk [DST95] an photosensitiven Phosphatgläsern auf die unterschiedlichen Austauschkonstanten $A(^{107}\text{Ag}) = 1712\text{ MHz}$ und $A(^{109}\text{Ag}) = 1977\text{ MHz}$ und damit auf eine Hyperfeinstrukturaufspaltung von $\Delta B(^{107}\text{Ag}) = 61,3\text{ mT}$ und $\Delta B(^{109}\text{Ag}) = 70,7\text{ mT}$. Der gyromagnetischen Faktor liegt für Ag^0 bei $g=1,997$ [DPSJ89]. Weitere Werte gibt [DPSJ89] für Ag_2^+ mit $A(\text{Ag}_2^+) \approx 816\text{ MHz}$ mit einer Aufspaltung von $\Delta B(\text{Ag}_2^+) = 29,5\text{ mT}$ bei $g = 1,977$ sowie für Ag^{2+} bei $g_{\parallel} \approx 2,37$ und $g_{\perp} \approx 2,07$ ohne Hyperfeinstrukturaufspaltung an.

Wenn Silberaggregate durch Aggregation von Silberionen und Silberatomen im Glas auftreten, so sollten in den Spektren Signale von den in diesen Silberaggregaten auftretenden paramagnetischen Spezies zu finden sein, falls diese Aggregate einen ungeraden Gesamtspin aufweisen. Dabei treten Wechselwirkungen zwischen den Kernspins der Silberteilchen in den Aggregaten mit Elektronenspins der Silberatome auf. ESR-Spektren solcher silberhaltigen Aggregate zeigen deshalb Hyperfeinstrukturaufspaltungen, aus denen ihre Zusammensetzung bestimmt werden kann. Sie müssten nach Stookey [Sto49] und Dmitryuk [DST95] als Vorstufen der Partikelbildung entstehen.

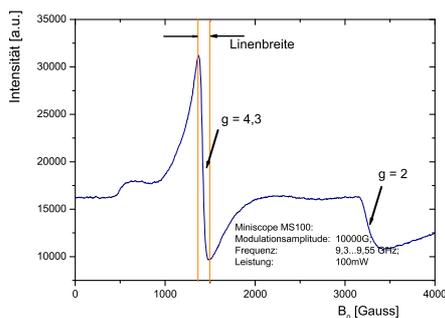


Abbildung 4.5.: ESR-Spektrum der Fe^{3+} -Ionen am Beispiel von Glas A

Linienbreite und Fe^{3+} -Konzentration hin. Dieser Befund konnte empirisch bei Gläsern mit bis zu 1,8wt% Fe_2O_3 gestützt werden [SKH+03], wobei die Linienbreite unabhängig von der Menge des im Hohlraumresonator befindlichen Glases ist [Kip02]. Nach einer Kalibrierung des Geräts ist es so möglich, den Fortschritt der Oxidation des Fe^{2+} als Zunahme des Fe^{3+} -Gehaltes integral mittels ESR quantitativ zu verfolgen. Mit zunehmenden Eisengehalten wird eine sehr breite Resonanz bei $g \approx 2$ gefunden. Für Gläser mit größeren Eisengehalten sind weitere schmale magnetische Resonanzen bei $g \approx 2$ für die Bildung von Fe-haltigen Nanopartikeln belegt [SSaTGA96].

Die Leitungselektronen von metallischen Nanopartikeln können nach [Kaw70] für sehr kleine Nanopartikel ($d < 7 \dots 8\text{ nm}$) bei $g \approx 2$ ebenfalls Beiträge zur Elektronenspinresonanz liefern. Diese partikelgrößenabhängige Resonanz wird als Leitungselektronenresonanz (CESR- engl.: conduction electron spin resonance) bezeichnet. Nach [LV94] führt eine ionische Bedeckung von Silberpartikeln mit O_2 oder N_2O zu einer Abnahme der Signalintensitäten.

4.6. Spektralphotometrie

Die optischen Eigenschaften stellen einen der Hauptgründe für die Untersuchungen an metallischen Nanopartikeln und insbesondere an Silberpartikeln dar. Die Untersuchung des optisch

Abbildung 4.5. zeigt das magnetisches Verhalten der Fe-Ionen in Glas A. Aufgrund der geringen Relaxationszeiten ist das Fe^{2+} -Signal innerhalb des ESR-Spektrums nicht sichtbar, so dass das abgebildete Signal auf die Fe^{3+} -Ionen zurückgeführt werden kann. Über die Beschreibung herrscht in der Literatur noch Unklarheit. Es ist jedoch bekannt, dass in Silikatgläsern mit geringen Anteilen von Fe_2O_3 die Resonanz von dem Spinsystem bei $S=5/2$ mit einem Peak bei $g \approx 4,3$ dominiert wird [BKY+95]. Verschiedene Literaturstellen weisen auf den Zusammenhang zwischen

bei $\lambda \approx 410 \text{ nm}$ angeregten Oberflächenplasmons und dessen Beschreibung mit Hilfe der Mie-Theorie (siehe Kapitel 3.) soll Aussagen über den Fortschritt des Partikelbildungsprozesses anhand von Größe und Volumenkonzentration der gebildeten Partikel liefern. Veränderungen der Bandlücke des Glases durch die Redoxreaktion und Partikelbildung sollen durch Auswertung der Absorptionskante des Glases erfasst werden.

Integrale spektralphotometrische Messungen erfolgten mit einem handelsüblichen Spektralphotometer *Perkin-Elmer Lambda 900* mit einem Spektralbereich von $\lambda = 250 \text{ nm}$ bis $\lambda = 3000 \text{ nm}$ und einer nominellen Empfindlichkeit bis zu einer optischen Dichte $OD = 5$ in Transmission. Zu den integralen spektralphotometrischen Absorptionen tragen die optischen Eigenschaften des Glas-Partikel-Komposites aus dem gesamten Probenquerschnitt bei. Die Anteile der Reflexion wurden in der Auswertung vernachlässigt bzw. eliminiert.

Die tiefenaufgelöste Spektralphotometrie zur Untersuchung des Tiefenprofils erfolgte mit einem Mikroskop-Spektralphotometer *MPM 800D/UV* der Firma *Carl-Zeiss*, das im Spektralbereich von $\lambda = 250 \text{ nm}$ bis $\lambda = 2200 \text{ nm}$ einsetzbar ist. Die Messung tiefenabhängig aufgelöster Spektren erfolgte durch eine rechteckige Messfeldblende mit unabhängig voneinander einstellbaren Seitenlängen zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $800 \mu\text{m}$. Standardmäßig wurde für die Untersuchung ein $1 \times 80 \mu\text{m}$ großer Spalt mit einer Positioniergenauigkeit von $0,5 \mu\text{m}$ verwendet.

Tiefenaufgelöste Messungen erforderten $\approx 10 \mu\text{m}$ dicke Querschnitte mit in optischer Qualität polierten Oberflächen, die aus den $225 \text{ mm}^2 \times 150 \mu\text{m}$ großen Glasplatten herauspräpariert wurden. Streueffekte an der parallel zum einfallenden Lichtstrahl liegenden Oberfläche liefern für Probentiefen $< 5 \mu\text{m}$ zusätzliche Einflüsse zu den Absorptionsspektren. Im Falle der in Probe A020 auftretenden Tiefe des partikelhaltigen verfärbten Gebietes von etwa $3 \mu\text{m}$ sind deshalb alle Ergebnisse stark fehlerbehaftet.

Vor den eigentlichen Messungen wurde das ortsaufgelöste Spektralphotometer durch eine Leermessung mit Quarzglasträger und Dispersionsöl kalibriert. Die geringen Unterschiede in Brechzahl und Absorptionsvermögen von Dispersionsöl und Probe sowie Anteile der Reflexion bei den für Kalibration und Messung unterschiedlichen Grenzflächen führen bei der Messung zu einer minimalen Verschiebung des Nullwertes gegenüber dem in der Kalibrierung ermittelten Nullwert.

4.6.1. Bestimmung der Parameter der SPR

Die Bestimmung der Parameter der SPR erfolgt durch Anpassen der Absorptionsspektren an eine Lorentzfunktion im Wellenlängenbereich von $\lambda = 380 \text{ nm}$ bis $\lambda = 650 \text{ nm}$ mit dem Programm *Origin 6.0*. Die oberhalb von etwa $3,1 \text{ eV}$ ($\lambda < 380 \text{ nm}$) deutlich zunehmenden, nicht-linearen Beiträge von $\epsilon_d(\omega)$ begrenzen die in die Lorentzfunktion eingehende Näherung des freien Elektronengases. Die Lorentzfunktion liefert als größenabhängige Parameter die Maximumlage (ML) und die Breite (FWHM) in einer idealisierten Darstellung der SPR. Die Fläche der Lorentzfunktion liefert den auf die Probe bezogenen Volumenanteil des in den Silberpartikeln befindlichen atomaren Silbers.

Vergleichende numerische Berechnungen von Spektren erfolgten mit Hilfe eines Programmes von Porstendorfer [Por00] unter Zugrundelegung der Dipolnäherung nach (3.15). In die Berechnung ging die dielektrische Funktion des für Silber (3.13) modifizierten freien Elektronengases nach Drude–Sommerfeld unter Berücksichtigung der Beschränkung der freien Weglänge im

Modell der diffusen Streuung an der Partikeloberfläche nach (3.12) ein. Die optischen Konstanten stammen von Otter [Ott61]. Die Ermittlung der SPR-Parameter der berechneten Spektren erfolgt analog zur Auswertung der experimentell ermittelten Absorptionsspektren.

4.6.2. Bestimmung der Partikelkonzentration

Einen Zusammenhang zwischen der Konzentration von Silberpartikeln und dem Extinktionskoeffizienten liefert für eine bestimmte Wellenlänge durch (3.8b) das Gesetz von Lambert-Beer, wenn der spezifische Volumenextinktionskoeffizient bekannt ist. Dieser kann innerhalb der quasistatischen Beschreibung der SPR aus der Dipolnäherung nach (3.15) theoretisch bestimmt werden. Durch die in (3.15) eingehende größenabhängige dielektrische Funktion nach (3.13) verschiebt sich jedoch die ML der SPR mit der Partikelgröße. Nach Integration der Absorption über einen ausgewählten Wellenlängenbereich wird ein integraler spezifischer Volumextinktionskoeffizient erhalten, der die Verschiebung der ML berücksichtigt. Dieser wird im Weiteren als Flächenkoeffizient ε_f bezeichnet.

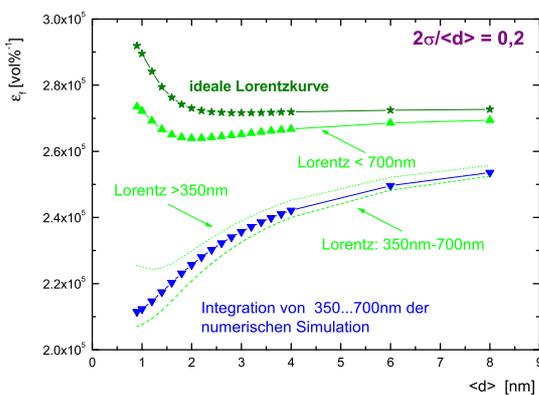


Abbildung 4.6.: Unterschiedliche Größenabhängigkeit des Flächenkoeffizienten ε_f für verschiedene Grenzen bei Anpassung an Lorentzkurve nach dessen numerischer Flächenbestimmung aus nach (3.15) berechneten Spektren mit einer Verteilungsbreite von $\sigma/\langle d \rangle = 0,2$

Für ein monomodales Partikelensemble mit einer von Null verschiedenen Breite der Verteilung kommt es zu einer inhomogenen Verbreiterung der Absorptionsbande, so dass bereits den numerisch berechneten Spektren eine Verteilungsbreite zugrundegelegt werden muss. Für nach (3.15) numerisch simulierte Spektren mit einer Verteilungsbreite von $\sigma/\langle d \rangle = 0,2$ zeigt Abbildung 4.6. in Abhängigkeit von der Partikelgröße den Flächenkoeffizienten, der jeweils für unterschiedliche Wellenlängenbereiche bestimmt wurde. Wird der Flächenkoeffizient aus den berechneten Spektren der SPR-Absorption numerisch ermittelt (blau), so führt aufgrund der größenabhängigen Veränderung der SPR die Begrenzung des Auswertungsbereiches zu einer Größenabhängigkeit des Flächenkoeffizienten.

Dieser kann auch durch Integration einer an die numerisch berechneten Spektren angepassten Lorentzkurve ermittelt werden (grün). Ein solches stark größenabhängiges Verhalten des bestimmten Flächenkoeffizienten wird dann gefunden, wenn dieser nur für einen bestimmten Wellenlängenbereich mit entsprechend gewählten Integrationsgrenzen ermittelt wird. Deswegen wird der zur Auswertung verwendete Flächenkoeffizient durch Integration aus einer dem Absorptionsspektrum angenäherten idealen Lorentzkurve für den gesamten Definitionsbereich bestimmt, da dann dessen Größenabhängigkeit für $\langle d \rangle > 1,0 \text{ nm}$ weitgehend vernachlässigbar wird. Erst für sehr kleine Partikel unterhalb von $\langle d \rangle \approx 1,0 \text{ nm}$ führt die Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche zu einer deutlichen Vergrößerung der Fläche unter der SPR-Absorptionsbande. Wie weitere Rechnungen zeigten, nimmt im interessierenden Partikelgrößenbereich um $\langle d \rangle = 1,0 \text{ nm}$ mit zunehmender Breite der Verteilung auch die Fläche unter der SPR-Absorptionsbande ab. Die Änderung des Flächenkoeffizienten durch die Veränderung der Verteilungsbreite zwischen $\sigma/\langle d \rangle = 0, \dots, 0,5$ konnte aus numerisch berechneten Spektren zu $\approx 10\%$ abgeschätzt werden, was als Fehler für die Bestimmung der Volumenkonzentration gelten kann.

In der integralen Spektralphotometrie gehen Beiträge aus unterschiedlichen Probentiefen mit unterschiedlichen Volumenkonzentrationen in das Absorptionsspektrum ein, was die Anwendung des Lambert–Beerschen Gesetzes in direkter Form zur Konzentrationsbestimmung der Partikel verbietet. Dagegen erlaubt die Homogenität des durchstrahlten Probenbereiches eines Querschnittspräparates in der orts aufgelösten Spektralphotometrie eine Bestimmung der Volumenkonzentration der Nanopartikel, nachdem das Absorptionsspektrum einer Probe in das probendickenunabhängige Extinktionsspektrum $[\varepsilon] = \text{mm}^{-1}$ umgerechnet wurde.

Mit den durchgeführten numerischen Rechnungen nach Abbildung 4.6. wurde für eine vorgegebene Verteilungsbreite von $\sigma/\langle d \rangle = 0,2$ der Flächenkoeffizient zu $\varepsilon_f = 2,72 \cdot 10^5 \text{ vol}\%^{-1}$ bestimmt. Unter Verwendung einer Dichte von Glas von $\rho_{\text{Glas}} \approx 2,5 \text{ g/cm}^3$ und von Silber von $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g/cm}^3$ kann mit der bekannten Glaszusammensetzung (Tabelle 4.1.) aus der SPR-Absorptionsbande die Konzentration des in Silberpartikeln befindlichen metallischen Silber als Silbermetallkonzentration $c_{\text{Ag}^{\text{met}}}$ bestimmt werden.

4.6.3. Bestimmung der Urbach-Energie

Im Bändermodell des Festkörpers ist die Urbach–Energie E_U ein Maß für die Dichte der lokalisierten Zustände an den Bandrändern. Sie lässt sich bei konstanter Temperatur in der halb-logarithmischen Darstellung der Urbach–Analyse nach (3.16) mittels

$$\ln(\alpha) = \text{const} + \frac{h\nu}{E_U} \quad (4.4)$$

aus dem Inversen des linearen Anstieges der Absorptionskante bestimmen. Durch seine Lage am Wendepunkt der Absorptionskante kann der zur Auswertung verwendete lineare Bereich aus dem Minimum der Änderung des inversen Anstieges nach

$$E_U = \left\{ \frac{d \ln(\alpha)}{d(h\nu)} \right\}^{-1} \quad (4.5)$$

ermittelt werden. Diese in Abbildung 4.7 gezeigte Auswertung von E_U erfolgt in zwei Schritten: Aus benachbarten Messpunkten wird zunächst der Bereich des linearen Anstieges bestimmt, in dem der inverse Anstieg nach (4.5) ein Minimum besitzt. In der Darstellung nach (4.4) kann der Anstieg und damit E_U durch eine lineare Anpassung an die Messwerte dieses Bereiches bestimmt werden. Die Sicherheit der Fitparameter geht als Fehler in die Bestimmung der Urbach–Energie ein. Eine direkte Bestimmung von E_U nach (4.5) ist durch die große Streuung der Messwerte aber nicht möglich.

Für geringe Werte der Urbach–Energie führen die Unterschiede zwischen Kalibrierung und Messung zu systematischen Fehlern in der Bestimmung des Nullpunktes α_0 . Bei einer Glasabsorption α lässt sich für $\alpha_0 \neq 0$ der systematische Fehler durch

$$\begin{aligned} \ln[\alpha - \alpha_0] &= \ln[\alpha(1 - \alpha_0/\alpha)] \\ &= \ln[\alpha] + \ln[1 - \alpha_0/\alpha] \\ &\approx \ln[\alpha] - \alpha_0/\alpha \end{aligned} \quad (4.6)$$

abschätzen. Die Verschiebung der Nullpunktlage $\alpha_0 \neq 0$ kann bei fehlender SPR aus der Glasabsorption im transparenten Wellenlängenbereich von $\lambda = 500 \text{ nm}$ bis $\lambda = 700 \text{ nm}$ empirisch abgeschätzt werden. Sie führt durch (4.6) zu einem exponentiell angenäherten und ansteigenden Fehler für kleiner werdende Urbach–Energien (Abbildung 4.8.). Dieser Fehleranteil dominiert für $E_U < 200 \text{ meV}$ und verhindert eine Verfolgung der Urbach-Energien bis hin zu den Werten des Ausgangsglases von $E_U = 136 \pm 2 \text{ meV}$.

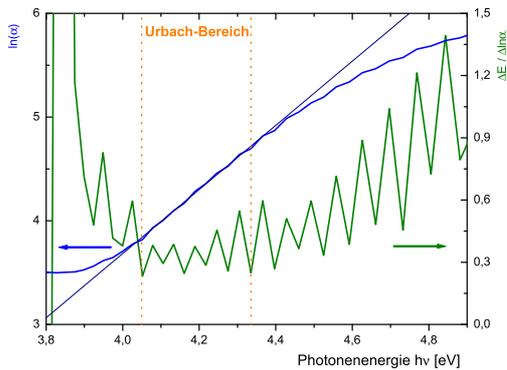


Abbildung 4.7.: Urbach–Analyse zur Bestimmung der Urbach–Energie unter Verwendung von (4.5) - grün und (4.4) - blau mit Regressionsgerade - dunkelblau

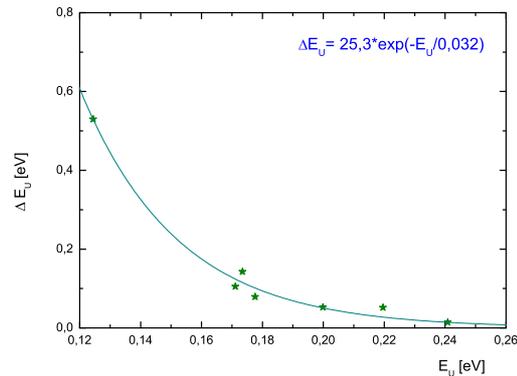


Abbildung 4.8.: Fehlerabschätzung für E_U aufgrund der Verschiebung der Nulllage der optischen Absorption anhand der 200h–Probe

4.6.4. Bestimmung des optischen Bandabstandes

Die optischen Übergänge zwischen den delokalisierten Zuständen des Leitungs- und des Valenzbandes setzen oberhalb des optische Bandabstandes E_O ein. Bei als parabolisch angenommenen Bandrändern lässt sich der optische Bandabstand aus dem durch (3.18) beschriebenen Verlauf der Absorptionskante mittels

$$\sqrt{\alpha(h\nu)} \propto \frac{h\nu - E_O}{\sqrt{h\nu}} \tag{4.7}$$

empirisch ermitteln. In der Tauc-Analyse nach (4.7) folgt E_O aus dem nach Null extrapolierten linearen Teil des Verlaufes der Absorptionskante. Er schließt sich an der höherenergetischen Grenze unmittelbar an den Urbachbereich an. Dabei überlagern sich nach

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + h\nu} &= 1 + \frac{h\nu}{2} - \frac{(h\nu)^2}{8} + \dots \approx (A + B h\nu) * \left(h\nu - \frac{(h\nu)^2}{2} + \dots \right) \\ &\approx (A + B h\nu) * \ln(1 - h\nu) \quad \text{mit } A, B \dots \text{konstant} \end{aligned} \tag{4.8}$$

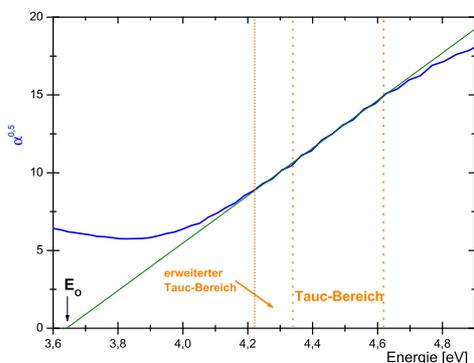


Abbildung 4.9.: Tauc-Analyse zur Bestimmung des optischen Bandabstandes E_O nach (4.7) unter Erweiterung nach (4.8); blau: Messwerte, grün: Regressionsgerade zur Bestimmung von E_O

die obere Grenze des Urbach-Bereiches und die untere Grenze des Tauc-Bereiches. Nach oben hin wird der zur Verfügung stehende Bereich durch die Empfindlichkeit des Messgerätes begrenzt. Die geringe Anzahl der zur Auswertung verfügbaren Messpunkte führt zu deutlichen Unsicherheiten für die zur Bestimmung des optischen Bandabstandes verwendeten Fit-Parameter und erhöht deren Fehler. Durch Ausdehnung des Approximationsbereiches entsprechend des erkennbaren linearen Teiles des Messsignales nach (4.7) in den Bereich der Urbach-Analyse hinein kann der Fehler minimiert werden. Bei Absorptionen in der Nähe der Sättigung haben Fehler in der Nullpunktkorrektur keinen merkbaren Einfluss auf die Bestimmung von E_O mittels der Tauc-Analyse.

5. Verfolgung der Prozesse beim Ionenaustausch bei

$$T = 330^{\circ}\text{C}$$

Die Gesamtmenge des durch den Ionenaustausch in das Glas eingebrachten Silbers kann mit hoher Genauigkeit durch AAS bestimmt werden. Für Untersuchungen des tiefenabhängigen und elementspezifischen Konzentrationsverlaufes nach dem Ionenaustausch ist ein lokal aufgelöstes Verfahren erforderlich. Mit Hilfe von EDX-Messungen an ausgewählten Proben (A020, A200, A400, A600) konnte zunächst deren Silber- und Natrium-Konzentrationsprofil nach dem Ionenaustausch bestimmt werden. Die bereits während des Ionenaustausches durch die Redoxreaktion mit Silber einsetzende Oxidation des Fe^{2+} wurde mit ESR-Messungen integral bei allen in Tabelle 4.3 aufgeführten Proben verfolgt. Einen qualitativen Überblick über den sichtbaren tiefenabhängigen Fortschritt der Partikelbildung erlauben lichtoptische Querschnittsaufnahmen.

5.1. Verfolgung der Ag^+ - Na^+ -Interdiffusion mit Hilfe von AAS und EDX

Mittels einer Mehrkanalaufnahme konnten die Elementverteilungen von Silber, Natrium, Silicium, Kalzium, Eisen, Zinn und Rhodium sowie das Profil der austretenden Sekundärelektronen bestimmt werden. Das Rhodiumsignal dient als Referenz für die Röntgenbremsstrahlung. Lediglich die Elemente Silber und Natrium weisen Konzentrationsprofile auf, aus denen Rückschlüsse auf Diffusionsprozesse während des Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausches gezogen werden können.

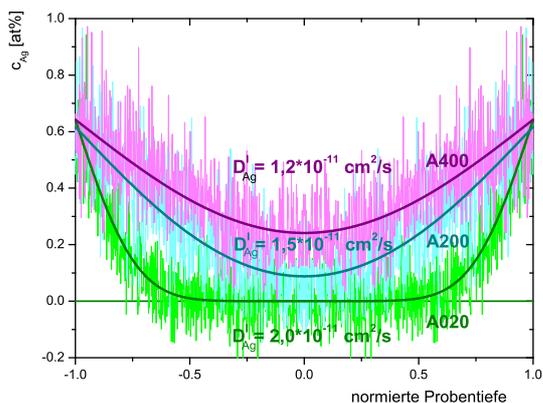


Abbildung 5.1.: Mit EDX gemessene und mit AAS kalibrierte Konzentrationsprofile des Silbers für verschiedene Proben von Glas A

dem Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch die Natriumkonzentration komplementär zu den mit AAS bestimmten Silberkonzentrationen gesetzt werden.

Für die Proben A020, A200 und A400 sind die erhaltenen und auf die Silberkonzentrationen kalibrierten Profile der EDX-Signale in Abbildung 5.1. als dünne Linien dargestellt. Die erfolgten Anpassungen der Silberkonzentrationsprofile an das Modell einer senkenfreien Diffusion mit konstanten Diffusionskoeffizienten nach (2.12) zeigen die dicken Linien. Die erhaltenen Parameter der Diffusion sind gemeinsam mit der Ag^+ - Na^+ -Austauschrates $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ in Tabelle 5.1.

dargestellt. Für das Glas B mit dem deutlich größerem Gehalt an Fe^{2+} und damit deutlich stärkeren Einfluss der Redoxreaktion auf die $Ag^+ - Na^+$ -Interdiffusion hat lediglich die Probe B020 ein mit (2.12) auswertbares Diffusionsprofil geliefert.

		Glas A	A020	A200	A400	A600	B020
AAS	c_{Ag} [at%]	$< 5 \cdot 10^{-6}$	0,178	0,361	0,479	0,367	–
EDX	$D_{Ag^+}^I$ [$10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$]	–	2,0	1,5	1,2	1,5	2,5
	$D_{Na^+}^I$ [$10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$]	–	1,8	1,2	0,8	0,3	–
	$c_{Ag^+}^S$ [at%]	–	1,0	0,8	0,7	0,4	–
	$c_{Na^+}^S$ [at%]	–	7,8	8,0	8,0	8,0	–
	$\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ [%]	–	11,3	8,7	8,7	4,9	–

Tabelle 5.1.: Ergebnisse der AAS und der Auswertung der Konzentrationsprofile nach (2.12)

Aus Tabelle 5.1. geht hervor, dass für die Na^+ systematisch geringere Diffusionskonstanten als für die Ag^+ auftreten. Bei einer Austauschrate $\Xi_{Na^+}^{Ag^+} \approx 8 \dots 10\%$ verringert sich durch den Ionenaustausch die Na^+ -Konzentration auf 92% ... 90% der Na^+ -Ausgangskonzentration, so dass sich die in die Auswertung des Konzentrationsprofils eingehenden Na^+ -Intensitäten dadurch nur geringfügig ändern. Die Kalibrierung des Natriumsignals erfolgt lediglich indirekt aus der Na^+ -Ausgangskonzentration und der mit AAS bestimmten Silberkonzentration. Wenn sich der Ionenaustausch über den gesamten Probenquerschnitt erstreckt, fehlt ein experimentell bestimmter spezifischer Referenzwert für die Intensität der $Na^+ - L_{\alpha}$ -Linie des Ausgangsglases, wie er für Silber mit einer Signalintensität von Null vorliegt. Dadurch wird die Anpassung des Konzentrationsprofils an (2.12) für Natrium gegenüber Silber ungenauer. Erschwerend kommt eine geringere Empfindlichkeit der EDX-Detektion des leichteren Elementes Natrium im Vergleich mit dem Silber hinzu. Deswegen wird in der weiteren Arbeit zur Beschreibung der $Ag^+ - Na^+$ -Interdiffusion auf die an den Silberprofilen ermittelten Diffusionskoeffizienten zurückgegriffen.

5.1.1. Veränderung des Glases während des Ionenaustausches

Mit dem anhand der $Rh - L_{\alpha}$ -Linie aufgenommenen Untergrundsignal können Veränderungen der Röntgenbremsstrahlung durch den Ionenaustausch verfolgt werden. Durch das Einbringen des schwereren Silbers anstelle von Natrium in das Glas nehmen die Wirkungsquerschnitte für unelastische Stoßprozesse zu. Sie führen zu einer Abnahme der Eindringtiefe der Elektronen und zu einem Anstieg der Intensität der Röntgenbremsstrahlung. Zusätzlich verringert sich aus geometrischen Gründen mit abnehmender Eindringtiefe der Elektronen die Absorption der Röntgenbremsstrahlung durch die Probe. Dadurch ist mit zunehmender Austauschrate $\Xi_{Na^+}^{Ag^+}$ eine zunehmende Intensität des Untergrundsignals zu erwarten. Beim relaxationsgehemmten Niedrigtemperaturionenaustausch kann eine solche Zunahme des Untergrundsignals als Anstieg der Dichte innerhalb der Probe interpretiert werden.

Abbildung 5.2. zeigt die qualitativen Veränderungen der Intensitäten des Untergrundes anhand der geglätteten $Rh - L_{\alpha}$ -Linie während des Ionenaustausches für die mit EDX untersuchten Proben von Glas A. Am Beginn des $Ag^+ - Na^+$ -Ionenaustausches in Probe A020 (grün) steigt die Intensität des Untergrundes mit der Zunahme des Silberkonzentrationsprofils zum Rand der Probe hin an. Mit zunehmender Ionenaustauschdauer und zunehmender Eindringtiefe des Silbers bei den Proben A200 und A400 ist ein Anstieg des Untergrundes von der Mitte zum Rand

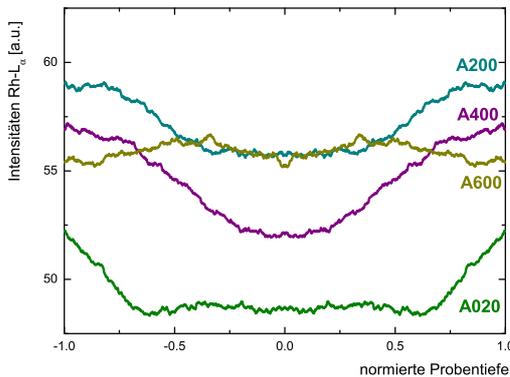


Abbildung 5.2.: Veränderung des Untergrundes während des Ionenaustausches (geglättete Rh-L α -Intensitäten)

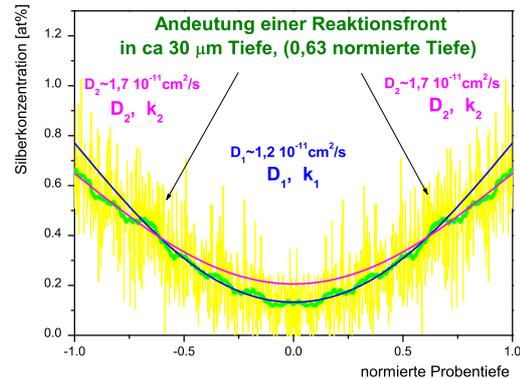


Abbildung 5.3.: Konzentrationsprofil nach 200h Ionenaustausch; Daten EDX: roh (gelb), geglättet (grün); angepasst an (2.12): Innen (blau), Rand (rot)

bereits in größerer Eindringtiefe zu finden. In diesen Proben fällt der Anstieg des Untergrundes jedoch in der Nähe des Randes geringer aus als im Probeninneren. Der flachere Anstieg des Untergrundes im Probenrandbereich erstreckt sich in Probe A400 gegenüber Probe A200, also mit zunehmender Austauschdauer in größerer Tiefe. Nach genügend langer Dauer des Ionenaustausches ist in Probe A600 das Linienprofil über den gesamten Probenquerschnitt ausgeglichen. Wie die Tiefenprofile der Rh-L α -Linie in den Proben A200 und A400 zeigen, ist mit zunehmender Austauschdauer der Anstieg des Untergrundes und damit die Dichtezunahme am Rand schwächer ausgeprägt als in der Probenmitte. Dieser Befund deutet auf eine dem Ionenaustausch folgende strukturelle Änderung hin, die in das Innere des Glas einwandert. Eine dem Ionenaustausch folgende strukturelle Änderung des Glases wurde in Kapitel 2.3 als reaktive Diffusion beschrieben.

Offensichtlich sind von dieser Änderung nicht nur die strukturellen Eigenschaften des Glases betroffen, sondern auch dessen diffusiven Eigenschaften. Dies ist in Abbildung 5.3. am Beispiel des Diffusionsprofils von Probe A200 dargestellt. Das auf die Silberkonzentration kalibrierte Linienprofil der Ag-L α -Linie (gelb) zeigt nach Glättung (grün) in einer Tiefe von etwa 30 μm eine Stufe. Das unterschiedliche Diffusionsverhalten auf beiden Seiten dieser Stufe kann durch zwei unterschiedliche Anpassungen des Silberkonzentrationsprofils nach (2.12) verdeutlicht werden. Der Verlauf des Diffusionsprofils kann im Probeninneren mit einem Diffusionskoeffizienten von $D_{\text{Ag}^+}^I = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (blau) und am Probenrand mit einem Diffusionskoeffizienten von $D_{\text{Ag}^+}^I = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (rot) angepasst werden. Die dargestellten Anpassungen sollen lediglich den Effekt verdeutlichen. Sie stellen keine mathematischen Lösungen des zugrundeliegenden Diffusionsproblems dar, da die Randbedingungen an der Stufe zwischen den Bereichen unterschiedlichen diffusiven Verhalten nicht berücksichtigt worden sind.

5.2. ESR-Untersuchungen an silberhaltigen Gläsern

5.2.1. Verfolgung der Oxidation von Fe $^{2+}$ mittels ESR

Die direkte Beobachtung der Redoxreaktion zwischen Fe $^{2+}$ und Ag $^+$ bildete in der Vergangenheit eine der größten experimentellen Schwierigkeiten bei Untersuchungen zur Silberpartikelbildung in eisenhaltigen Gläsern. Reaktionen, bei denen sich das paramagnetische Verhalten der

beteiligten Spezies verändert, lassen sich jedoch durch ESR mit einer recht hohen Empfindlichkeit verfolgen. Die quantitative Kalibrierung des bei $g \approx 4.3$ liegenden Fe^{3+} Signals anhand dessen Linienbreite durch Kipke [Kip02] ermöglicht die Untersuchung der Fe^{2+} -Oxidation, indem die Zunahme von Fe^{3+} verfolgt wird. Die größte Ungenauigkeit liegt nach Kipke [Kip02] in der spektralphotometrisch erfolgten quantitativen Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses bereits im Ausgangsglas, so dass es hier zu systematischen Fehlern bei der Bestimmung des Gleichgewichtswertes von Fe^{2+} kommen kann.

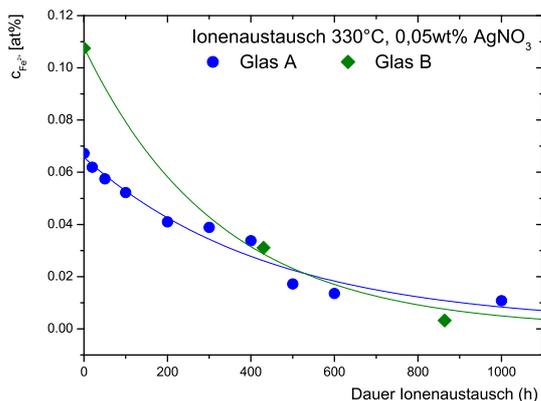


Abbildung 5.4.: Oxidationsverlauf von Fe^{2+} während des Ionenaustausches, dargestellte Kurvenverläufe dienen nur der grafischen Darstellung

einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit in Glas B auszugehen.

Für die irreversible Formulierung der Redoxreaktion $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Fe}^{3+}$ nach Weyl [Wey51] führt dies auf eine erleichterte Reaktion für das Glas mit höherem Eisengehalt, die z.B. von einer Veränderung des Reaktionspfades bedingt sein kann. Da aber in beiden Gläsern die Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Ag}^+}^I$ nahezu gleich sind und die ESR-Messungen lediglich quantitative aber keine qualitativen Änderungen zwischen den beiden Glassorten zeigen, sollte eine Veränderung des Reaktionspfades unwahrscheinlich sein. In einer elektrochemischen Formulierung für eine räumlich getrennte Redoxreaktion bedeutet die erhöhte Reaktionsrate in Glas B einen mit zunehmendem Eisengehalt erleichterten Ladungstransport zwischen den Reaktanten, wie er in verschiedenen Studien eisenhaltiger Gläser [AM74, MCM79, NS82, NAB84] nachgewiesen wurde. Der Ladungstransport kann nach Austin und Mott [AM69] als ein zwischen polyvalenten Ionen stattfindendes 'variable range hopping' von kleinen Polaronen im konstanten Potential oder nach Godet [God02] als Ladungstransfer entlang lokalisierter elektronischer Zustände in den exponentiellen Ausläufer der elektronischen Bänder beschrieben werden. Erfolgt der Ladungstransport durch Bildung einer diffundieren Spezies nach einer chemischen Reaktion, so sollte deren Bildung im Glas B gegenüber dem Glas A bevorzugt sein.

Bereits nach kurzer Austauschdauer von etwa 20 h ist in Glas A eine messbare Oxidation des Fe^{2+} zu finden, so dass von einem Einsetzen der Fe^{2+} -Oxidation mit Beginn der Ag^+ -Dotierung des Glases durch den Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch ausgegangen werden muss. Für beide Gläser wurde in den Proben A1 und B1 nach Wärmebehandlungen bei $T = 410^\circ\text{C}$ im Rahmen der Messgenauigkeit eine vollständige Oxidation von Fe^{2+} gefunden.

Der integrale Oxidationsverlauf von Fe^{2+} während des Ionenaustausches ist in Abbildung 5.4. für Proben der Gläser A und B dargestellt. Die Oxidation geht von einem annähernd doppelt so hohen Fe^{2+} -Anteil in Glas B gegenüber Glas A aus. Zur grafischen Veranschaulichung der gemessenen Fe^{2+} -Oxidation wurde in Abbildung 5.4. ein exponentieller Abklingverlauf erster Ordnung gewählt. Aus diesem lässt sich für Glas A und Glas B eine Halbierung der Ausgangskonzentrationen von Fe^{2+} nach etwa $t_{\text{IE}x}^A = 320\text{ h}$ und nach $t_{\text{IE}x}^B = 225\text{ h}$ abschätzen. Da zudem die Diffusionskoeffizienten nach Tabelle 5.1. am Beginn des Ionenaustausches für beide Proben etwa gleich groß sind, ist von

5.2.2. Verfolgung der Partikelbildung mittels ESR

Die Bildung von Silberteilstrukturen in der Probe A200 konnte durch Dubiel et al. [DSH⁺07] nachgewiesen werden. EXAFS-Untersuchungen bei $T = 10\text{ K}$ zeigten dabei mit $\overline{d_{Ag-Ag}} = 0,27809\text{ nm}$ sehr kleine Silber-Silber-Abstände deutlich unterhalb derjenigen von Silbermetall mit $\overline{d_{Ag-Ag}} = 0,28786\text{ nm}$ [DH05]. Diese sehr kleinen Silber-Silber-Abstände und die Hinweise in den Kapiteln 7., 8. und 9. auf die Bildung von Vorläufern der Silberpartikel durch die Redoxreaktion mit Eisen weisen auf die Bildung von subvalenten Silberspezies hin. Wenn diese paramagnetisch sind, z.B. bei der Bildung von subvalenten Silberaggregaten der Form Ag_m^{n+} mit $n < m$ und $m - n \in \text{ungerade}$, sollten diese ebenso wie Silberatome mittels ESR bei $g \approx 2$ detektierbar sein [Ozi80]. Die Existenz solcher subvalenter Silberaggregate einschließlich von Silberatomen wurde mit ESR anhand ihrer Hyperfeinstruktur bereits des öfteren nachgewiesen. Eine solche Hyperfeinstruktur zeigte Stevens [SS84] in wässriger Lösung, Dmitryuk [DPAPT96] in silberhaltigen Phosphatgläsern und Moerke [MDH98] in Kalk-Natron-Silikatgläsern.

Abbildung 5.5. zeigt Ergebnisse von ESR-Untersuchungen am Beispiel der Probe A200. Es konnten bei $g \approx 2$ keinerlei Anzeichen für das Auftreten von paramagnetischen Zentren gefunden werden. Mit einer im Resonanzkörper befindlichen Probenmenge von $m_{Ag} \approx 100\text{ mg}$ und einer Glasdichte von $\rho \approx 2,5\text{ g/cm}^3$ gehen etwa $2,9 \cdot 10^{21}$ Teilchen in die ESR-Messung ein. Bei einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{10}$ Spins/G und einer maximalen Modulation von 10 G sollten ESR-Signale ab $3 \cdot 10^9$ Spins beobachtbar sein, was einer Konzentration von etwa $c \approx 10^{-10}\text{ at\%}$ entspricht. Wenn bei $g \approx 2$ paramagnetischen Zentren in der untersuchten Probe vorhanden sein sollten, so liegt ihre Konzentration auf jeden Fall unter der Nachweisgrenze von $c < 10^{-10}\text{ at\%}$. Silberatome könnten damit höchstens in einer Konzentration auftreten, die um mindestens 9 Größenordnungen unter der Konzentration des oxidationsfähigen Eisens von $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,067\text{ at\%}$ im Ausgangsglas A liegt. Die Konzentration möglicher paramagnetischer Silberteilstrukturen liegt vier Größenordnung unterhalb der in Kapitel 6.3. abgeschätzte Partikelkonzentration nach (6.2). Da die mit EXAFS gemessenen Silber-Silber-Abstände deutlich entfernt von den Abständen im Silbermetall liegen, ist aber eine solche geringe Konzentration von Silberteilstrukturen unwahrscheinlich. Die Silberteilstrukturen sind also wahrscheinlich diamagnetisch, sofern sie nicht aufgrund ihrer extrem kurzen Relaxationszeiten im ESR nicht detektiert werden können.

Durch Auswertung von Literatur und der ICSD-Datenbank (ICSD- engl.: Inorganic Compound Structure Database) konnte nur eine sehr geringe Anzahl von kristallinen subvalenten Silberverbindungen gefunden werden. Hierzu zählen die metallischen Verbindungen Ag_6O_2 [BJR⁺81], Ag_2F [Wil89], $\text{Ag}_{18}\text{Bi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, $\text{Ag}_{13}\text{OsO}_6$ [AKJ⁺03], $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$, das nur partiell metallische Ag_2NiO_3 [SJL92] sowie die halbleitenden Verbindungen Ag_5GeO_4 [JL92] und Ag_5SiO_4 [LJ94]. Nach Ahlert et al. [AKJ⁺03] scheint der, z.B. in Ag_6O_2 und Ag_5SiO_4 , vorkommende Ag_6^{4+} -Cluster als subvalente Struktureinheit zu überwiegen. Während im metallischem Ag_6O_2 die zwei Valenzelektronen pro Ag_6^{4+} -Cluster delokalisiert sind, treten diese in Ag_5SiO_4 innerhalb des Ag_6^{4+} -Clusters lokalisiert und mit gepaartem Spin auf. Der Ag_6^{4+} -Cluster ist diamagnetisch und dadurch in ESR-Untersuchungen unsichtbar. Aufgrund der teilweisen Kompensation der Ladungen der Atomrümpfe durch die zwei im Ag_6^{4+} -Cluster lokalisierten Valenzelektronen erreichen die Silber-Silber-Abstände der Ag_6^{4+} -Cluster in Ag_5SiO_4 die geringsten Abstände aller bisher bekannten subvalenten Silberverbindungen und liegen somit im Bereich der mit EXAFS gefundenen Silber-Silber-Abstände. Diese Ergebnisse von EXAFS und ESR-Untersuchungen lassen somit innerhalb der bekannten subvalenten Silberverbindungen insbesondere die Bildung von Ag_6^{4+} -Clustern mit lokalisierten Valenzelektronen vermuten.

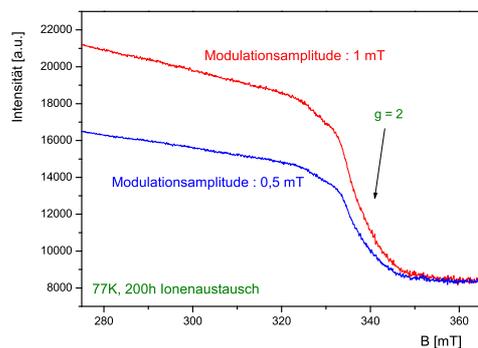


Abbildung 5.5.: ESR-Messsignal bei $g \approx 2$ und $T = 77\text{ K}$ ohne Hinweise auf nichtmetallische Silberaggregate (Probe A200)

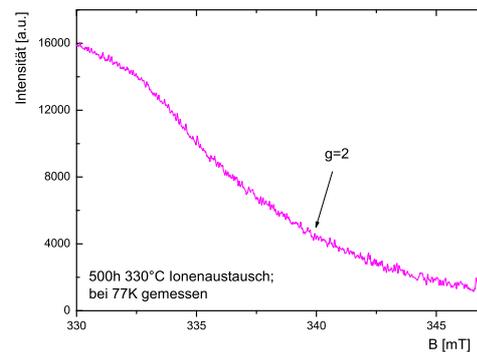


Abbildung 5.6.: ESR-Messsignal bei $g \approx 2$ und $T = 77\text{ K}$ ohne Anzeichen eines CESR-Signals (Probe A500)

5.2.3. Elektronenspinresonanz der Leitungselektronen von Silberpartikeln

Silberpartikel im Größenbereich zwischen $\langle d \rangle = 1 \dots 8\text{ nm}$ sollten CESR-Signale liefern. Bei Partikeldichten von $10^{14} \dots 10^{15}\text{ Partikeln}/100\text{ mg}$ und einer Nachweisgrenze des für die Untersuchungen verwendeten *Miniscope MS 100* mit $3 \cdot 10^9\text{ Spins}$ müssten CESR-Signale detektierbar sein. Abbildung 5.6. zeigt jedoch keinerlei Anzeichen für ein CESR-Signal bei $g \approx 2$. Damit konnte der Befund von Smithard [Smi73] bestätigt werden, welcher in ionenausgetauschten Gläsern unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls kein CESR-Signal an Silberpartikeln detektieren konnte. Die Arbeiten von Li und Vannice [LV94] geben Hinweise darauf, dass die auf einem SiO_2 -Träger befindlichen Silberpartikel eine deutliche Abnahme der Signalintensität des CESR-Signals zeigen, wenn sie einer O_2 - und NO_2 -Atmosphäre ausgesetzt werden. Dieser Effekt wird von den Autoren auf die Bildung einer oxidischen Grenzfläche zurückgeführt und kann eine Ursache für das Fehlen eines CESR-Signals im hier untersuchten System sein.

5.3. Entwicklung der SPR während des Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausches

Eine der auffälligsten Eigenschaften von Silberpartikeln ist ihre optische Absorption durch die SPR im sichtbaren Wellenlängenbereich. Anhand der von der SPR herrührenden Verfärbung lässt sich die Partikelbildung während des Ionenaustausches optisch verfolgen.

Für die während des Ionenaustausches bei 330°C in Glas A auftretende Verfärbung der Proben nach Tabelle 4.3. zeigt Abbildung 5.7. die integral gemessenen Absorptionsbanden. Auswertbare Plasmonenresonanzen treten beim verwendeten Prozessregime ab $t_{IEx} = 10\text{ h}$ auf. Sie wachsen mit fortschreitender Prozessdauer deutlich an, wobei oberhalb einer 200stündigen Ionenaustauschzeit ihre Absorptionen den Messbereich des verwendeten Spektralphotometers überschreitet. Unter Einbeziehung des Rauschens in der Nähe der ML konnten noch die SPR-Parameter für die Probe A200 bestimmt werden. In allen länger ausgetauschten Proben konnten die integralen Absorptionsspektren nicht mehr ausgewertet werden.

Mit fortschreitender Prozessdauer nimmt die integral gemessene SPR-Absorption deutlich zu. Die Intensitätszunahme der SPR-Absorption kann sowohl auf eine Ausbreitung des partikelhaltigen Probenrandes in das Probeninnere, wie auch auf eine Zunahme des Volumenanteils

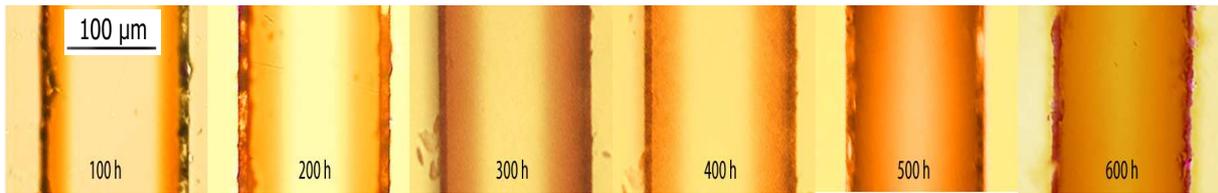


Abbildung 5.8.: Zeitlicher Fortschritt der Partikelbildung während des Ionenaustausch bei 330°C in einer Schmelze $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ mit 0.05 wt% AgNO_3 , aufgenommen mit Farbdigitalkamera in Querschnittspräparation, dunkle Bereiche am Rand durch Kleber

an Silberpartikeln innerhalb der partikelhaltigen Probenbereiche zurückgeführt werden. Für die Auswertung der Volumenkonzentration von Silberpartikeln sind tiefenabhängig aufgenommene Spektren erforderlich.

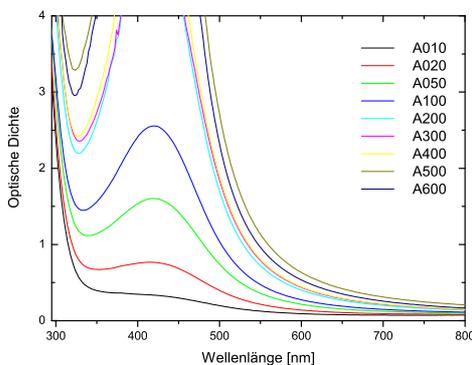


Abbildung 5.7.: Integralen Absorptionsspektren bei fortschreitender Prozessdauer

Die in Abbildung 5.8 gezeigten lichtoptischen Querschnittsaufnahmen entstammen der Präparationsroute der $\approx 150 \mu\text{m}$ breiten Querschnittsproben für elektronenmikroskopische Untersuchungen unmittelbar vor dem Dimpeln. Die gezeigten Aufnahmen wurden mit einer Farbdigitalkamera *ProgRes C10* von *JENOPTIK* erhalten und sind durch unterschiedliche Abbildungsbedingungen in Farbwert und Farbkontrast etwas modifiziert. Sie bilden jedoch den tiefenabhängig Verlauf der Verfärbung und damit den Bereich der Partikelbildung qualitativ ab.

Nach etwa 10 h Ionenaustausch beginnen die Proben sich am Rand zu verfärben und eine Absorption durch SPR auszubilden. Die Probe A100 in Abbildung 5.8. zeigt eine deutlich erkennbare, verfärbte Randzone. Der verfärbte Randbereich ist vom farblosen Probeninneren durch eine schmale Übergangszone getrennt, welche farblich leicht vom Randbereich abweicht. Für die längeren Ionenaustauschzeiten der Proben A200, A300 und A400 wächst der verfärbte Randbereich in das Innere des Glases hinein. Eine vollständige Verfärbung über den gesamten Probenquerschnitt ist dann bei den Proben A500 und A600 zu erkennen. Vollständig verfärbte Proben können bereits nach 6...7 h erheblich schneller erhalten werden, wenn die Austauschtemperatur auf 410°C erhöht oder wenn nach dem Ionenaustausch noch eine zusätzliche Wärmebehandlung bei erhöhten Temperaturen von 410°C bzw. 480°C vorgenommen wird. In beiden Fällen ist danach Partikelwachstum zu beobachten [SKH⁺03].

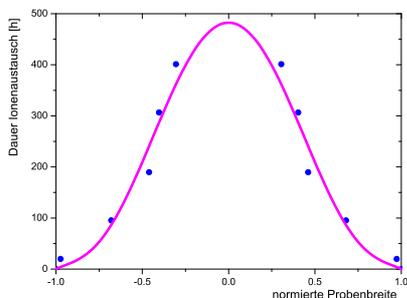


Abbildung 5.9.: Partikelbildungsfront als RF: blau - experimentelle Werte, rot - verwendete Näherung

Die optisch sichtbare Herausbildung einer Grenzfläche zwischen einem partikelhaltigen verfärbten Randbereich und einem farblosen, transparenten Probeninneren in isothermen Ionenaustauschexperimenten ist bereits bekannt [Smi72]. Der Rand der verfärbten Zone von Probe A200 in $34 \mu\text{m}$ Tiefe liegt in etwa in derselben Tiefe von $30 \mu\text{m}$ wie die in den EDX-Untersuchungen an Probe A200 gefundene Stufe im Konzentrationsprofil in Abbildung 5.3.. Der optische Befund korreliert so mit den bereits in den EDX-Messungen in Kapitel 5.2. gefundenen Hinweisen auf ein am Rand und im Inneren der Probe unterschiedliches diffusives Verhalten.

Die durch eine schnellere Diffusion bei größeren Diffusionskoeffizienten ausgezeichneten Gebiete am Probenrand entsprechen den experimentell ermittelten partikelhaltigen Probengebieten. Im Rahmen dieser Untersuchungen kann jedoch der Einfluss von Senken als Ursache der langsameren Diffusion im Probeninneren nicht ausgeschlossen werden

Eine analytische Beschreibung der Wanderung der RF als Lösung des Diffusionsproblems nach (2.9) mit den an der RF entsprechend formulierten Nebenbedingungen nach [Bel00] ist für die verwendete Geometrie nicht bekannt. Die Tiefe der RF wird so aus den Querschnittsansichten nach Abbildung 5.8. als der innere Rand der Übergangszone zwischen verfärbtem und farblosem Glas experimentell bestimmt. Anhand des Zeitpunktes zu dem die RF eine (normierte) Probentiefe nach

$$t_{RF}(x) = 482,5 - 1434,9 \cdot x^2 + 1505,0 \cdot x^4 - 552,6 \cdot x^6 \quad (5.1)$$

erreicht, lässt sich die Bewegung der RF durch (5.1) ausreichend genau darstellen, wie es in Abbildung 5.9. gezeigt ist. Sie erreicht nach $t \approx 480 h$ von beiden Seiten die Probenmitte und löst sich dabei auf. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Wanderung der RF durch das Glas nicht mit dem im Kapitel 5.1. untersuchten Eindringprofil der Silberionen identisch ist, sondern dem Eindringen der Silberionen in das Glas zeitlich stets nachläuft.

6. Überblick über die Partikelbildung für unterschiedliche Prozessführungen mittels TEM

Für die Entwicklung von im Probenquerschnitt möglichst einheitlichen Partikelgrößenverteilungen sollte zunächst eine geeignete Prozessführung gefunden werden. Hierfür wurde der Einfluss verschiedener Temperaturführungen, Probenbreiten und der Glaszusammensetzung nach Tabelle 4.1. auf die entstehenden Partikelgrößenverteilungen mit TEM untersucht. Die Versuchsplanung folgte der in Kapitel 2.1.2. beschriebenen konventionellen Vorstellung über die Partikelbildung mit den entsprechenden Versuchserien aus Kapitel 4.2.1., Tabelle 4.2..

6.1. TEM-Untersuchungen an Glas A

6.1.1. Partikelbildung am Beispiel von Probe A1

Im Folgenden soll die beim Ionenaustausch und nachfolgender Wärmebehandlung induzierte Partikelbildung beschrieben werden. Die dadurch zeitlich und tiefenabhängig modifizierten Partikelgrößenverteilungen werden exemplarisch für Probe A1 dargestellt. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Partikelgrößen erfolgte anhand einer Querschnittspräparation in jeweils unterschiedlichen Probentiefen.

6.1.1.1. Partikelgrößenverteilung

Eine für alle Tiefen in Probe A1 charakteristische TEM-Abbildung und die mit der dazugehörigen Abbildungsserie erhaltenen Partikelgrößenverteilung zeigt Abbildung 6.1.. Die experimentell erhaltene Partikelgrößenverteilung kann in sehr guter Näherung durch eine Gauß-Verteilung (blau) angepasst werden, die durch ihre Erwartungswerte $\langle d \rangle$ und ihre Standardabweichung σ charakterisiert ist. Diese Anpassung durch eine Gauß-Verteilung ergibt für alle

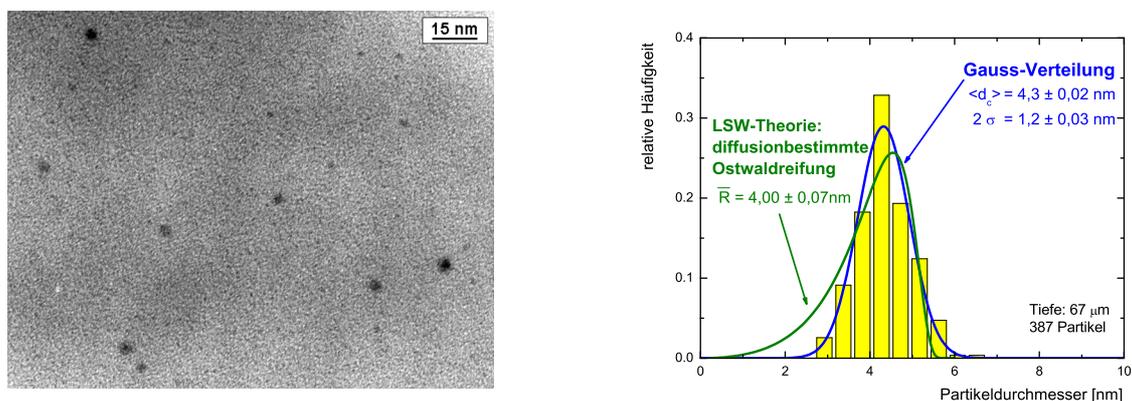


Abbildung 6.1.: TEM-Bild (rechts) und zugehörige Größenverteilung (links) für Probe A1

Probentiefen eine gute Näherung, wobei für die Erwartungswertswerte jeweils $\langle d \rangle > 2,5 \text{ nm}$ und die Standardabweichungen $2\sigma \approx 0,8 \text{ nm}$ gilt.

Ergänzend ist in Abbildung 6.1. noch eine Anpassung der experimentell erhaltenen Partikelgrößenverteilung durch eine Verteilung für eine diffusionsbestimmte Ostwald-Reifung (grün) nach der Theorie von Landau, Lifschitz, Wagner (LSW-Theorie) entsprechend [RC91] aufgeführt. Aus deren schlechter Übereinstimmung mit der experimentellen Verteilung ergeben sich keine Hinweise auf eine diffusionskontrollierte Ostwaldreifung entsprechend der LSW-Theorie.

6.1.1.2. Tiefenprofil der Partikelgrößenverteilungen

Die in Abbildung 6.2. gezeigten Veränderungen der Partikelgrößenverteilungen im Probenquerschnitt von Probe A1 sind durch eine Zunahme des Erwartungswertes $\langle d \rangle$ und der Verteilungsbreite σ mit zunehmender Probentiefe gekennzeichnet. Der tiefenabhängige Verlauf des Erwartungswertes $\langle d(x) \rangle$ besitzt ein Maximum in der Probenmitte und lässt sich durch die quadratische Funktion

$$\langle d^{A1}(x) \rangle \approx \langle d^{A1}(0) \rangle - m^{A1} * x^2 \quad \begin{array}{l} \text{mit } \langle d^{A1}(0) \rangle = 4,8 \text{ nm} \\ \text{und } m^{A1} = 2,1 \text{ nm} \end{array} \quad (6.1)$$

für eine normierte Probenbreite empirisch beschreiben. Das Verhältnis von Erwartungswert $\langle d \rangle$ zu Standardabweichung σ ist über den gesamten Probenquerschnitt mit $2\sigma(x)/\langle d(x) \rangle = 0,21$ konstant.

Der vom Rand zur Mitte quadratisch zunehmende Partikeldurchmesser in (6.1) kann als Einfluss der Ag^+ - Na^+ -Interdiffusion auf die Prozesse von Reduktion und Partikelbildung interpretiert werden. Der in zunehmender Tiefe gegenüber dem Rand zeitlich verzögerte Anstieg der Silberionenkonzentration während des Ionenaustausches und die dadurch langsamere Reduktion führt offensichtlich mit zunehmender Probentiefe zu einer kleineren Anzahl von Partikeln. In der Probenmitte erreicht die Partikelkonzentration ein Minimum, das bei einem im gesamten Probenquerschnitt konstanten Ausscheidungsvolumen am Ende der Partikelbildung zu einem Maximum der Partikelgrößen, bei einem tiefenunabhängigen Verhältnis $2\sigma/\langle d \rangle$, führt.

Vor der Temperaturerhöhung auf 410°C mit einer zu Probe A1 ähnlichen Ionenaustauschdauer erreichte in der Probe A400 der Bereich der optisch sichtbaren Partikelbildung eine Tiefe von $44 \mu\text{m}$ (normiert: 0,38). Abhängig von ihrer Lage bezüglich der Position der RF nach dem Ionenaustausch sind in Abbildung 6.2. keine Unterschiede in den Erwartungswerten $\langle d \rangle$ und Standardabweichungen σ der Partikelgrößenverteilungen sichtbar. Die Partikelbildung beginnt also bereits während des Ionenaustausches und beeinflusst die am Ende der mehrstufigen Wärmebehandlungen bestimmten Partikelgrößenverteilungen im gesamten Probenquerschnitt. Die Parameter der Partikelgrößenverteilungen von Probe A1 zeigen keine tiefenabhängigen Veränderungen, die sich eindeutig der Partikelbildung während der unterschiedlichen Temperaturbehandlungen nach dem Ionenaustausch (vgl. Tabelle 4.2) zuordnen lassen.

6.1.2. Veränderung der Partikelgrößen bei Modifizierung der Wärmebehandlung

Entsprechend der Prozessführung nach Tabelle 4.2. soll der Temperaturbereich bevorzugter Keimbildung ermittelt werden. Bei konstantem Anteil an ausgeschiedenem Volumen sollte die

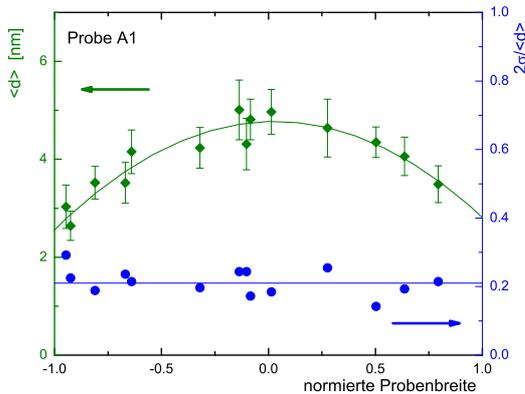


Abbildung 6.2.: Tiefenabhängige Parameter der Größenverteilung für Probe A1, Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ

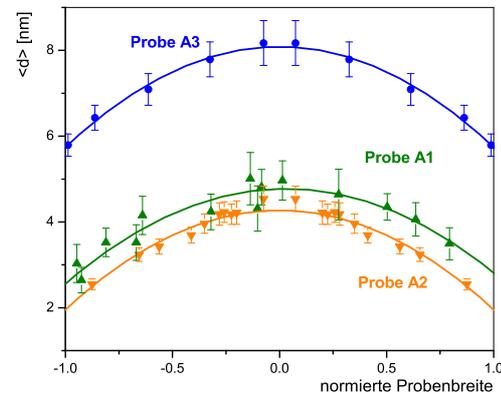


Abbildung 6.3.: Tiefenabhängige Parameter der Größenverteilung, Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ , Proben A2, A3 nach Tan [Tan00]

bei bevorzugter Keimbildung größere Anzahl gebildeter Partikel zu einer Verringerung des Erwartungswertes der Partikelgrößen $\langle d \rangle$ und somit zu einer Modifizierung der Partikelgrößenverteilung führen. Zu diesem Zweck werden die Ergebnisse des Glases A1 mit den Ergebnissen von vorherigen Untersuchungen von Tan [Tan00] der Gläser A2 und A3 verglichen. Die Ermittlung der Erwartungswerte $\langle d \rangle$ in den Gläsern A2 und A3 erfolgte durch Auswerten einer kleinen Stichprobe von jeweils ca. 10...20 Partikeln pro Messpunkt. Die Standardabweichung als Wurzel des zweiten Momentes einer Verteilung ist bei der geringen Anzahl der Messwerte nicht sinnvoll ermittelbar.

Für die Proben A1-A3 sind TEM-Aufnahmen aus gleicher Tiefe in den Abbildungen A.1(a), A.1(b), A.1(c) auf Seite II dargestellt. Die in Abbildung 6.3. dargestellten Erwartungswerte $\langle d \rangle$ der Partikelgrößen folgen in allen untersuchten Gläsern dem bereits bei Probe A1 festgestellten quadratischen Tiefenprofil mit einem Maximum der Erwartungswerte $\langle d \rangle$ in der Probenmitte. Die Parameter des quadratischen Tiefenprofils nach (6.1) sind in Tabelle 6.1. zusammengefasst.

	Probe A1	Probe A2	Probe A3	Probe B1
$\langle d(0) \rangle$	4,8 nm	4,3 nm	8,1 nm	29,5 nm
m	2,1 nm	2,3 nm	2,3 nm	13,9 nm

Tabelle 6.1.: Parameter des Tiefenprofils der Erwartungswerte $\langle d(x) \rangle$ entsprechend (6.1)

Für die Probe A2 liegen die Erwartungswerte $\langle d^{A2} \rangle$ systematisch unterhalb der entsprechenden Werte $\langle d^{A1} \rangle$. Der Unterschied ist nur geringfügig und liegt im Bereich des Messfehlers bzw. innerhalb der Abweichungen die durch das gegenüber der Beschreibung in Kapitel 4.3 unterschiedliche Auswerteverfahren von Tan [Tan00] bedingt sind. Es gibt keinen zwingenden Grund, die geringfügig kleineren Erwartungswerte $\langle d^{A2} \rangle$ mit dem Auftreten eines Temperaturbereiches bevorzugter Keimbildung zu deuten.

Nach dem thermochemischen Prozessieren und dem ersten Tempersschritt, die bei allen Gläsern bei vergleichbaren Temperaturen und vergleichbaren Zeiten erfolgten, wurde Probe A3 im 2. Tempersschritt einer Temperaturbehandlung deutlich oberhalb T_G , bei $T = 600^\circ C$, unterzogen. Diese Wärmebehandlung bei erhöhten Temperaturen führte zu einem deutlichen Anstieg

der Erwartungswerte für die Partikelgrößen unter Beibehaltung des quadratischen Profiles nach (6.1) mit $\langle d^{A3}(0) \rangle = 8,1 \text{ nm}$.

Parallel dazu durchgeführte HREM-Untersuchungen von [Hof04a] zeigten an der gleichen Probe die Existenz einer lognormalförmigen Partikelgrößenverteilung mit einem Erwartungswert $\langle d^{A3}(HREM) \rangle = 2 \text{ nm}$, welche in den Auswertungen von [Tan00] nicht berücksichtigt wurde. Mit den unterschiedlichen Abbildungsmethoden von konventioneller und hochauflösender Elektronenmikroskopie wurden jeweils unterschiedliche Aspekte dieses Partikelensembles untersucht. Die erhaltene Partikelgrößenverteilung ist bimodal. Eine bimodale Partikelgrößenverteilung entspricht nicht dem qualitativen Verlauf einer Ostwald-Reifung nach Abbildung 6.1. Eine Ostwald-Reifung kann so als Ursache der in Probe A3 angestiegenen Erwartungswerte $\langle d^{A3} \rangle$ ausgeschlossen werden.

Das Auftreten dieser zusätzlichen Mode mit einem Erwartungswert von $\langle d^{A3}(HREM) \rangle = 2 \text{ nm}$ in der Größenverteilung deutet auf das Einsetzen eines zusätzlichen Partikelbildungsmechanismus. In der Literatur wird ein Redox-Mechanismus unter Beteiligung von Trennstellensauerstoffen diskutiert [Ara92, HCLZ05], welcher für den zusätzlichen Partikelbildungsmechanismus verantwortlich sein könnte und der offensichtlich erst bei erhöhten Temperaturen aktiv wird. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen konzentrieren sich vorrangig auf den Redoxmechanismus unter Beteiligung polyvalenter Ionen als internes Reduktionsmittel. Darum beschränkt sich das weitere Prozessieren auf Temperaturen bis maximal $T = 480^\circ\text{C}$, d.h. unterhalb T_G , entsprechend dem Prozessregime der Proben A1, A2, A4 und B4.

6.1.3. Einfluss der Probenbreite auf das Tiefenprofil der Partikelgrößen

Proben mit einer Probendicke von $B = 150 \mu\text{m}$ zeigen nach $t_{IEx} \approx 400 \text{ h}$ Ionenaustausch keine tiefenabhängige Beeinflussung der Partikelbildung durch die mehrstufigen Wärmebehandlungen. Mit der etwa doppelt so dicken Probe A4 mit $B = 300 \mu\text{m}$ werden die Diffusionswege für das eindiffundierende Silber verlängert. Die mit $t_{IEx} = 310 \text{ h}$ etwas kürzere Ionenaustauschzeit sollte dabei einen über den gesamten Probenquerschnitt ausreichenden Konzentrationsgradienten sicherstellen, damit der Einfluss der Diffusionsprozesse auf die Bildung der Partikel bei unterschiedlicher Wärmebehandlung untersucht werden kann. Nach dem Ionenaustausch wird die Probe einer zweimaligen Wärmebehandlung mit jeweils zunehmender Temperatur unterworfen.

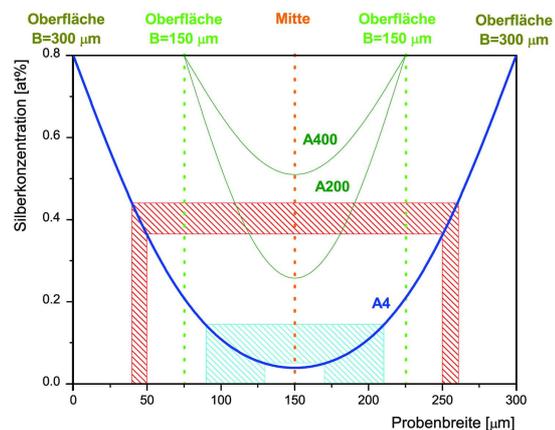


Abbildung 6.4.: Silberkonzentrationsprofil nach dem Ionenaustausch für die Proben A200, A400 und A4, berechnet nach (2.12) mit $D^I = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $c_{Ag^+}^S = 0,8 \text{ at}\%$; schraffiert: Bereiche bimodaler Größenverteilung in Probe A4

Charakteristisch für das thermochemische Prozessieren bei Probe A4 ist der in Abbildung 6.4. dargestellte und nach (2.12) berechnete Silberkonzentrationsgradient nach dem Ionenaustausch mit einem Silbergehalt nahe Null in Probenmitte, deutlich unterhalb der Silberkonzentration in den vergleichbaren Proben A200 und A400. Die vom Partikelrand ausgehende

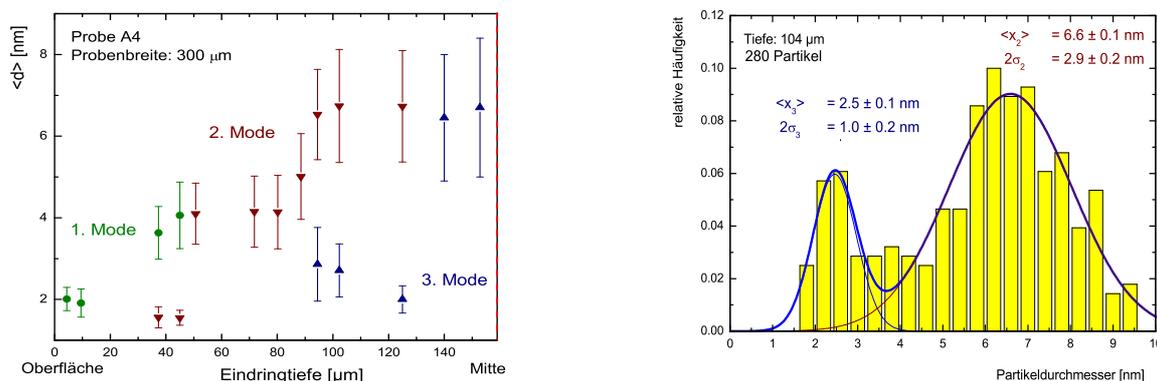


Abbildung 6.5.: Tiefenprofil von $\langle d^{A4} \rangle$ mit σ als Fehlerbalken (links) für Probe A4 mit Breite von 300 μm und bimodale Größenverteilung (rechts) in einer Tiefe von 104 μm

Partikelbildung führt nach den Ergebnissen von Kapitel 5.3., Abbildung 5.9. zu einem verfärbten Randbereich bis zu einer Tiefe von $\leq 34 \dots 39 \mu\text{m}$.

Abbildung 6.5. zeigt für diese Probe das Tiefenprofil der Parameter der Partikelgrößenverteilungen (links), sowie eine Partikelgrößenverteilung aus 104 μm Tiefe (die dazugehörige TEM-Aufnahme befindet sich im Anhang in Abbildung A.1(d)). Die Partikelgrößen zeigen neben Gebieten mit den bekannten gaussförmigen, monomodalen Verteilungen zwei Gebiete mit einer bimodalen Verteilung in 40. . . 50 μm und 90. . . 130 μm Tiefe, die in Abbildung 6.4 farbig schraffiert dargestellt worden sind. Die Gebiete der monomodalen Verteilungen lassen sich nicht mehr durch ein quadratisches Profil der Erwartungswerte $\langle d^{B1} \rangle$ darstellen.

Durch die Temperaturerhöhung ändern sich die thermodynamischen Bedingungen für die Redoxreaktion und die Partikelbildung. Damit wird im Bereich des unverfärbten Glases Partikelbildung unter tiefenabhängig veränderten thermodynamischen Bedingungen induziert. Ändern sich die Bildungs- bzw. die Wachstumsmechanismen für die bei Probe A4 angewendeten unterschiedlichen Temperaturen nicht grundlegend und treten die Partikel zufällig verteilt auf, so sollten die vor und nach der Temperaturerhöhung gebildeten Partikel im Wachstum untereinander gleichberechtigt sein. In Übergangsbereichen können dann bimodale Größenverteilungen auftreten, wenn durch Veränderung der thermischen Bedingungen in Anwesenheit bereits vorhandener stabiler Partikel eine weitere Partikelbildung induziert werden kann. Das zweimalige Auftreten von Übergangsbereichen mit bimodaler Partikelgrößenverteilung kann deshalb den beiden Temperaturerhöhungen nach dem Ionenaustausch zugeordnet werden. Nach der Entstehung der einzelnen Moden können diese demzufolge den Prozessschritten der thermochemischen Behandlung nach Tabelle 4.2. zugordnet werden, beginnend mit eins beim Ionenaustausch. Die so erhaltene Zuordnung der einzelnen Moden der Partikelbildung zu den sie verursachenden Wärmebehandlungen ist in Abbildung 6.5. verwendet worden.

6.2. Verwendung von Gläsern mit höheren Eisengehalten

Der Einfluss des Eisengehaltes auf die Partikelbildung wurde an Proben von Glas B (Tabelle 4.1.) mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 1,8 wt% untersucht. Das thermochemische Prozessieren erfolgt ähnlich zu den Proben des Glases A (Tabelle 4.2.), wobei jedoch nur ein Tempersschritt angewendet wurde. TEM-Aufnahmen aus zwei verschiedenen Tiefen sind in den Abbildungen

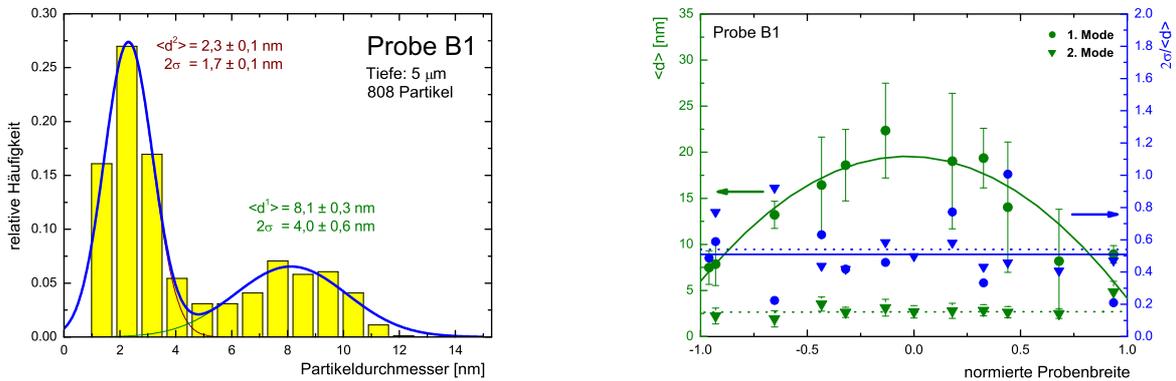


Abbildung 6.6.: Partikelgrößenverteilung (links), Parameter der Partikelgrößenverteilung über den normierten Probenquerschnitt(rechts) von Probe B1

A.1(e) und A.1(f) auf Seite II dargestellt. Für die zweistufige Behandlung mit Ionenaustausch und einem Temperschritt zeigt Abbildung 6.6. eine bimodale Partikelgrößenverteilung über fast den gesamten Probenquerschnitt. Lediglich am Rand bei Tiefen $< 5 \mu\text{m}$ verhindert der fortgeschrittene Ausscheidungsprozess eine durch die Temperaturänderung bedingte zusätzliche Keimbildung, so dass dort monomodale Größenverteilungen gefunden werden.

Die größeren Partikel bilden die erste Mode der bimodalen Größenverteilung. Analog zu den Proben A1-A3 folgt deren Erwartungswert $\langle d_B^1 \rangle$ über den gesamten Probenquerschnitt einem nahezu quadratischen Profil. Dessen Parameter nach (6.1) sind in Tabelle 6.1. dargestellt. Der monomodale Randbereich mit seinen Parametern kann der ersten Mode zugeordnet werden. Die kleineren Partikel bilden eine zweiten Mode. Deren Erwartungswert liefert über den gesamten Probenquerschnitt einen konstanten Wert von $\langle d_B^2 \rangle \approx 2,7 \text{ nm}$. Für beide Moden ist das Verhältnis $2\sigma / \langle d_B^1 \rangle \approx 0,5$ über den Probenquerschnitt ebenso wie bei Probe A1 konstant, liefert aber einen gegenüber Probe A1 (mit $2\sigma / \langle d_A^1 \rangle \approx 0,2$) etwas mehr als doppelt so großen Wert. Im Randbereich mit monomodaler Partikelgrößenverteilung dominiert die erste Mode die Partikelgrößenverteilung. Mit zunehmender Tiefe beginnt die zweite Mode die gesamte Partikelgrößenverteilung zunehmend zu dominieren. In Probenmitte ist die erste Mode in der Partikelgrößenverteilung nicht mehr auflösbar.

Durch Vergleich mit den Ergebnissen von Glas A nach Kapitel 6.1. können die beiden Moden dem Prozessschritt ihrer Entstehung zugeordnet werden. Die Partikel der ersten Mode bilden sich bereits während des Ionenaustausches. Ihre Erwartungswerte $\langle d_B^1 \rangle$ bilden infolge ihrer Entstehung während der Ag^+ - Na^+ -Interdiffusion ein quadratisches Tiefenprofil aus. Die Partikel der zweiten Mode bilden sich aufgrund der Temperaturerhöhung nach dem Ionenaustausch. Deren im gesamten Probenquerschnitt konstante Größe deutet auf ihr gleichzeitiges Entstehen hin. Diese Mode dominiert mit zunehmender Eindringtiefe die Gesamtverteilung. Ihre Ausbildung erfordert ausreichend vorhandenes und reduzierbares Ag^+ im gesamten Probenquerschnitt.

Damit ist das Glas B mit einem gegenüber dem Glas A fast verdoppeltem Fe^{2+} -Gehalt deutlich sensibler gegenüber einer Änderung der Wärmebehandlung und eignet sich nicht für die Herstellung von Partikeln mit einer im Probenquerschnitt möglichst einheitlichen Partikelgröße und einem Erwartungswert von $\langle d \rangle \approx 1 \dots 2 \text{ nm}$.

6.3. Bestimmung der Partikelkonzentration

Annahmen über die Partikelkonzentration sind sowohl für die Bestimmung von Partikelgrößen aus dem optisch erfassten Volumenanteil der Silberpartikeln als auch für die Modellierung der Redoxreaktion mit anschließender Partikelbildung erforderlich. Für eine Bestimmung der Konzentration der Silberpartikel können die aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelten Parameter der Partikelgrößenverteilungen verwendet werden. Ist zusätzlich noch der Volumenanteil des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers bekannt, lässt sich daraus für den Fall von monomodalen Verteilungen die Partikelkonzentration bestimmen.

Die Abschätzung des Volumenanteils der Silberpartikel erfolgt unter der Annahme, dass sich die Redoxreaktion im chemischen Gleichgewicht befindet. Da das chemische Gleichgewicht stark auf der Seite des edleren Silbers liegt, wird unabhängig von der Probentiefe eine vollständige Umsetzung des Fe^{2+} in Fe^{3+} angenommen. Nach dem Ende der Redoxreaktion (Kapitel 5.2., Seite 44) und dem Ende des Partikelwachstums (Kapitel 6.1.2., Seite 51) sollte das durch Eisen reduzierte Silber vollständig in Partikeln ausgeschieden sein, wobei es metallisch gebunden vorliegt.

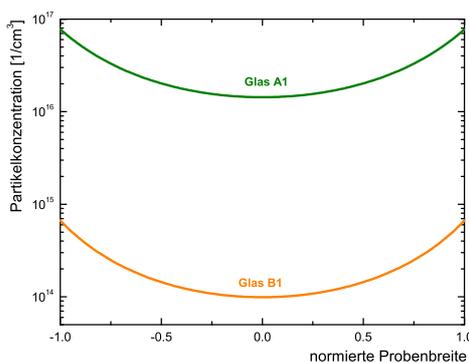


Abbildung 6.7.: Tiefenabhängige Partikelkonzentration in $[1/\text{cm}^3]$ der Partikelbildung bei $T_{IE_x} = 330^\circ\text{C}$ unter Berücksichtigung ihrer unterschiedlichen Verteilungsbreiten für die Gläser A und B

Unter Verwendung der Parameter der Gauß-Verteilung für die Partikelgrößenverteilung kann der Erwartungswert für die Anzahl von Silberatomen pro Partikel unter Berücksichtigung der Breite der Partikelgrößenverteilung ermittelt und damit ein Zusammenhang zwischen dem Volumen der Partikel und der Menge des reduzierten Silbers hergestellt werden.

Mit diesen Annahmen kann die Partikelkonzentration $c^P [1/\text{cm}^3]$ tiefenabhängig ermittelt werden. Bei Vernachlässigung der zweiten Mode in der Partikelgrößenverteilung können auch die Ergebnisse von Probe B1 zur Bestimmung der Partikelkonzentration herangezogen werden. Dadurch kann die Partikelkonzentration von Probe B1 mit Probe A1 verglichen werden.

Die Vernachlässigung der zweiten Mode in Probe B1 führt bei der abgeschätzte Partikelkonzentration c_B^P insbesondere in der Probenmitte auf zu hohe Konzentrationen.

Mit der Verwendung des tiefenabhängigen Erwartungswertes einer monomodalen, gaussförmigen Partikelgrößenverteilung nach (6.1) und Tabelle 6.1. lässt sich die empirisch ermittelte Partikelkonzentration für etwa $150\ \mu\text{m}$ dicke Glasproben nach dem Ionenaustausch bei 330°C und in einer $\text{AgNaO}_3\text{-NaNO}_3$ -Schmelze mit 0,05 wt% AgNO_3 mittels

$$c_i^P(x) = \frac{Q}{\langle d^i(x) \rangle^3} \quad [\text{cm}^{-3}] \quad \text{mit} \quad Q^{A1} = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3} \quad \text{und} \quad Q^{B1} = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3} \quad (6.2)$$

analytisch darstellen. Das hierzu verwendete quadratische Tiefenprofil nach (6.1) und Tabelle 6.1. repräsentiert die während des Ionenaustausches gebildeten Partikel. Die Abbildung 6.7. zeigt die abgeschätzte Konzentration der während des Ionenaustausches bei 330°C gebildeten Partikel für die Gläser A und B. Der erhöhte Eisengehalt in Glas B führt gegenüber dem Glas A zu einer geringeren Konzentration der während des Ionenaustausches gebildeten Partikel. Demgegenüber weisen die Partikel in Glas B deutlich größere Durchmesser auf.

Der Befund einer gegenüber Glas A gefundenen höheren Reaktionsrate in Glas B (Kapitel 5.2., Seite 44) bei einer deutlich geringeren Konzentration gebildeter Partikel widerspricht der trivialen Erwartung des konventionellen Partikelbildungsmodelles, wonach eine mit zunehmender Reaktionsrate zunehmende Übersättigung der im Glas gelösten Silberatome zu einer energetisch beschleunigten Ausscheidung der Silberatome und damit einer höheren Partikelkonzentration führt. Innerhalb eines homogenen Keimbildungsmodelles ist ein solcher Befund nur durch eine drastische Änderung der in das Modell eingehenden Glasparameter, wie $c_{Ag^0}^L, D_{Ag^0}$ oder $c_{Ag^0}^{KB}$ zu erklären. Diese Änderung der Glasparameter sollte dann aber auch auf ein deutlich unterschiedliches physiko-chemisches Verhalten der beiden Gläser zurückgeführt werden können. Dies gilt ebenso für die Annahme von heterogener Keimbildung aus einer übersättigten Lösung mit einer in Glas B deutlich gesunkenen Anzahl von Keimbildungsplätzen. Bei einer elektrochemisch ablaufenden Redoxreaktion könnte die mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit abnehmende Partikelkonzentration plausibel durch einen mit zunehmendem Eisengehalt erleichterten Ladungstransfer im Glas erklärt werden. Dabei führt der erleichterte Ladungstransfer auf eine zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitig abnehmender Keimbildungswahrscheinlichkeit.

7. Elektronenmikroskopische Verfolgung des Partikelbildungsprozesses beim Ionenaustausch

7.1. Partikelbildung während des isothermalen Ionenaustausches bei 330°C

In den bei $T_{IEx} = 330^\circ C$ ionenausgetauschten Gläsern konnten Partikel elektronenmikroskopisch nur in Probtiefen nachgewiesen werden, die innerhalb der verfärbten Probenbereiche lagen. Außerhalb dieser Bereiche traten nur von der amorphen Glasmatrix herrührende Bildkontraste auf. In diesen Bereichen konnten mittels konventioneller und hochaufgelöster TEM keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein von metallischen Silberpartikeln oder anderen silberhaltigen Ausscheidungen gefunden werden. Die folgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Auswertungen beschränken sich deshalb auf die Bereiche des verfärbten, partikelhaltigen Glases.

7.1.1. Tiefenabhängige Modifikation der Partikelgrößen

Wie bereits in Kapitel 5.3. dargestellt wurde, setzt die Partikelbildung an der Oberfläche der Glasproben ein. Das partikelhaltige Gebiet wird durch die RF begrenzt, die sich allmählich in das Probeninnere hineinbewegt. Innerhalb des verfärbten Gebietes bilden sich die optisch absorbierenden Silberpartikel in der Nähe der RF. In den oberflächennäheren Probenbereichen bestehen Silberpartikel dagegen bereits länger, so dass dort die Partikelbildung bereits weiter fortgeschritten ist. Diese Stadien der Partikelbildung sollen anhand der Veränderungen der Partikelgrößenverteilungen mit der Probtiefe vorgestellt werden. Sie sind in Abbildung 7.1. beispielhaft für die Probe A300 nach $t_{IEx} = 300 h$ bei $T_{IEx} = 330^\circ C$ gezeigt.

In Probe A300 ist der Beginn der Partikelbildung an der RF in einer Tiefe von $\approx 40 \mu m$ zu erwarten. In einer Tiefe von $37 \mu m$, also nahe der RF, weicht die Verteilung der Partikelgrößen deutlich von der Gestalt einer Gauß-Verteilung ab. Neben einem Häufigkeitsmaximum bei $\langle d \rangle \approx 2,0 nm$, das recht gut durch eine Gauß-Verteilung angepasst werden kann, tritt ein stark asymmetrischer Ausläufer mit Partikelgrößen bis zu $d \approx 4,5 nm$ auf. Mit zunehmender Entfernung von der RF nimmt der asymmetrische Ausläufer der Größenverteilung allmählich ab, um im oberflächennahen Probenbereich ganz zu verschwinden. Die Verteilung geht hier in die bereits in Kapitel 6.1. gefundene Gauß-Verteilung über.

Der für eine Gauß-Verteilung der Partikelgrößen in allen Tiefen nahezu unveränderlich erhaltene Erwartungswert liegt zwischen $\langle d \rangle = 1,5 \dots 2,0 nm$, die Standardabweichung liegt bei $2\sigma \approx 0,7 nm$. Der größte Wert des Erwartungswertes tritt mit $\langle d \rangle = 2,0 nm$ in unmittelbarer Nähe zur RF auf. In einer Tiefe von $1 \mu m$ beträgt $\langle d \rangle = 1,8 nm$, wobei Einflüsse der Probenoberfläche nicht ausgeschlossen werden können. Im Rahmen der Messgenauigkeit und von den Einflüssen der Partikelbildung nahe der RF abgesehen, kann keine signifikante, tiefenabhängige Änderung des durch eine Gauß-Verteilung beschriebenen Teiles der Größenverteilung

gefunden werden. Die im Probeninneren nahe der RF gemessenen Partikelgrößen im Bereich des asymmetrischen Ausläufers werden dagegen in den oberflächennäheren Probenbereichen nicht mehr gefunden. Sie werden nur in den Probentiefen gefunden, in denen durch optische Untersuchungen (vgl. Kapitel 8.1.3., Abbildung 8.5.) zeitlich eine Zunahme der Silbermetallkonzentration auch vor dem erst später einsetzenden Partikelwachstum festgestellt werden kann.

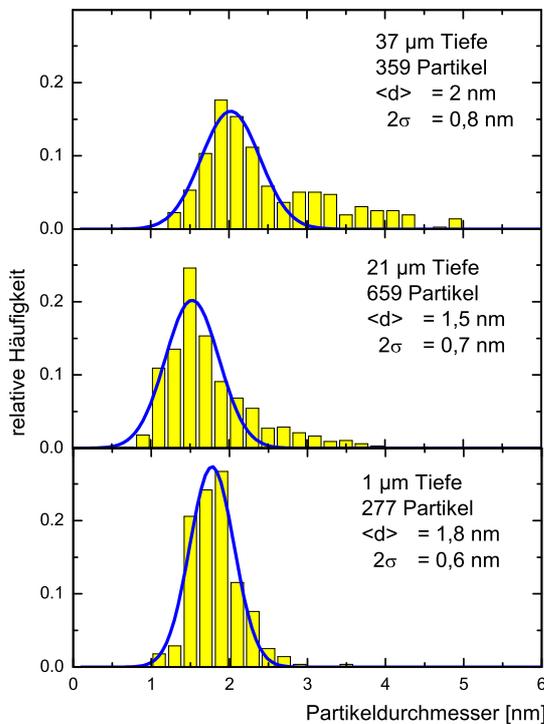


Abbildung 7.1.: Partikelgrößenverteilungen nach 300h Ionenaustausch in verschiedenen Tiefen mit angepasster Gauß-Verteilung

Die kleinsten gemessenen Partikelgrößen liegen an der TEM-Sichtbarkeitsgrenze für solche Partikel im Glas bei $d \approx 1,0 \text{ nm}$. Unter der Annahme von geringeren Partikelgrößen mit merklichen Häufigkeiten sollte sich ein deutlicher Abbruch der Verteilung bei $d \approx 1,0 \text{ nm}$ zeigen. Der allmähliche Anstieg der Durchmesser für $d > 1,0 \text{ nm}$ mit dem gaußförmig darstellbaren Häufigkeitsmaximum zwischen $\langle d \rangle \approx 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$ weist jedoch nicht auf eine Verzerrung der Verteilung durch elektronenmikroskopisch nicht erfasste Partikel hin. Somit kann die asymmetrische Form der Verteilung nicht auf den Einfluß der TEM-Sichtbarkeitsgrenze zurückgeführt werden. Die im gaußförmigen Anteil der Partikelgrößenverteilung erhaltenen Erwartungswerte deuten offenbar auf eine gewisse Mindestgröße der entstandenen Partikel hin. Hinweise auf eine Partikelbildung bei der zunächst sehr kleine und elektronenmikroskopisch unsichtbare Silberkeime durch sukzessives Anlagern von Silberatomen oder Silberionen wachsen, können nicht gefunden werden.

Die Auswertung der Partikelgrößen im TEM fand ohne Prüfung der zugrunde liegende Struktur statt. Ein direkter Nachweis der kristallinen Struktur von einzelnen Silberpartikeln konnte nur mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie erbracht werden. Ein Beispiel für solche

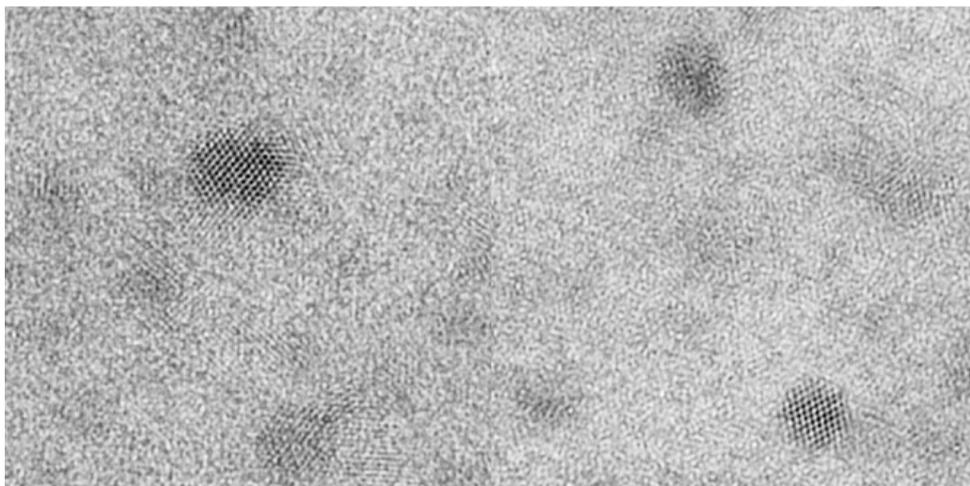


Abbildung 7.2.: HREM-Abbildungen von Silberpartikeln in Probe A200 (Tiefe = 14 μm)

HREM-Aufnahmen an Probe A200 in einer Probentiefe von $14\ \mu\text{m}$ ist in Abbildung 7.2. gezeigt. Fast alle Partikel sind einkristallin. Die sichtbaren Linienkontraste stellen Netzebenensäume dar, aus deren Abständen die Netzebenenabstände des Kristalls ermittelt werden können. Da die Partikel zufällig orientiert sind, ist häufig nur eine Schar solcher Netzebenensäume abgebildet. Wenn mehrere Netzebenen auftreten, können auch die Abstandsverhältnisse der Netzebenensäume und deren Winkelbeziehungen erfasst werden. Diese entsprechen bei den hier gezeigten Partikeln denen des kubisch flächenzentrierten Gitters von Silber [HTD05, HDTs05]. Allerdings weisen die ermittelten Abstandswerte eine gewisse Streuung auf, wie es der in Abbildung 7.3. gezeigten Abstandsverteilung zu entnehmen ist. Diese Streuung kann von der unterschiedlichen Orientierung der Silberpartikel oder dem Auftreten von Planardefekten herrühren. Die im Inset gezeigte Partikelgrößenverteilung der Silberpartikel zeigt eine klar ausgebildete Gauß-Verteilung mit $\langle d \rangle = 1,7\ \text{nm}$ und $2\sigma = 1,0\ \text{nm}$. Die Größenverteilung entspricht damit den gaußförmigen Anteilen an den Partikelgrößenverteilungen von Probe A300 in Abbildung 7.1.. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass auch in Probe A300 im gaußförmigen Anteil der Partikelgrößenverteilung Partikel mit der kubisch-flächenzentrierten Struktur des Silbers vorhanden sind. Entsprechend wird der gaußförmige Teil der Partikelgrößenverteilung in allen durch die SPR verfärbten Probentiefen nach Abbildung 5.8. gefunden. Aufgrund der Entfernung zur RF ist der asymmetrische Ausläufer sowohl in der aus Hochauflösungsabbildungen als auch in den mit konventioneller TEM ermittelten Größenverteilungen in einer Tiefe von $14\ \mu\text{m}$ (Abbildung 7.3.) nicht mehr vorhanden.

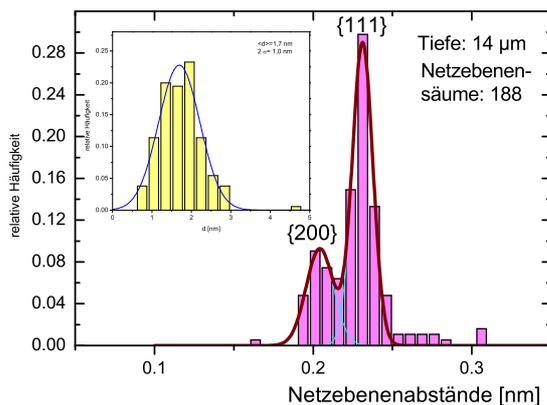


Abbildung 7.3.: Verteilungen der Netzebenenabstände in $14\ \mu\text{m}$ Tiefe von Probe A200 (inset: Partikelgrößenverteilung)

In der größeren Probentiefe von $27\ \mu\text{m}$ konnten mittels HREM keine Netzebenen von Partikeln gefunden werden. In dieser Tiefe konnten damit kristalline Silberpartikel nicht abgebildet werden. Dies ist vermutlich auf ihre geringe Konzentration nahe der RF zurückzuführen, die später auch in den Abbildungen 8.5. und 8.7. gezeigt und in Kapitel 8.1.3. diskutiert wird. Das Fehlen von Netzebenensäumen im Bereich des asymmetrischen Ausläufers könnte auf eine amorphe Struktur der Partikel hindeuten. Es konnte jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob bei den verwendeten Abbildungsbedingungen die Interferenzmuster von vorhandenen und geeignet orientierten Netzebenen auch notwendigerweise sichtbar geworden wären. Mittels konventioneller Elektronenmikroskopie lassen sich bei den vorliegenden Partikelgrößen und den geringen Konzentrationen keine direkten Rückschlüsse auf das Kristallgitter der Nanopartikel (z.B. aus Elektronenbeugungsaufnahmen) gewinnen. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Auswertung konventioneller TEM-Aufnahmen auch nichtkristalline Partikel erfasst werden, sofern sie eine für die elektronenmikroskopische Abbildung ausreichende Massendicke besitzen.

Die tiefenabhängigen TEM- und HREM-Untersuchungen erlauben nun Annahmen über die mögliche Natur der ganz zu Beginn des Partikelbildungsprozesses in der Nähe der RF gebildeten Partikel. Die größeren Partikel, die dem asymmetrischen Ausläufer entsprechen, sollten sich in Struktur und Zusammensetzung von den kleineren Silberpartikeln im gaußförmigen Teil der Größenverteilung unterscheiden. Andernfalls müssten kleinere Silberpartikel gegenüber größeren Silberpartikeln thermodynamisch ausgezeichnet sein. Dies erscheint unrealistisch.

	V ^a [nm ³]	Moleküle ^a	Silber ^a	ρ [g/cm ³]	d(147Ag) [nm]	O ^b
Ag ₄ SiO ₄				5,39	2,25	73,5
Ag ₂ SiO ₃	0,32	2	8	6,05	2,24	73,5
Ag ₁₀ Si ₄ O ₁₃	0,73	2	20	6,34	2,18	73,5
Ag ₁₈ (SiO ₄) ₂ (Si ₄ O ₁₃)	1,27	2	36	6,40	2,15	40,8
Ag ₆ (Si ₂ O ₇)	0,82	4	24	6,57	2,13	73,5
Ag ₆ Si ₂ O ₇	0,41	2	12	6,65	2,12	73,5
Ag ₅ SiO ₄	0,56	4	20	7,45	1,99	58,8
Ag ₂ O ₃	0,49	8	16	7,08	2,06	220,5
Ag ₃ O ₄	0,18	2	6	7,16	2,03	196,0
AgO	0,11	4	4	7,37	1,99	147,0
AgO	0,43	16	16	7,62	1,96	147,0
AgO	0,11	4	4	7,76	1,9	147,0
Ag ₂ O	0,11	2	4	7,27	1,95	73,5
Ag ₆ O ₂	0,12	1	6	9,3	1,78	49,0
Ag		1	4	10,5	1,69	0

^ajeweils pro Elementarzelle

^bfreigesetzte Sauerstoffatome bei thermischer Dekomposition

Tabelle 7.1.: Volumen, Dichten und Durchmesser verschiedener Silberverbindungen, deren Partikel nach dem Dreischalenmodell ([Hof04b]) jeweils 147 Silberatome enthalten.

Die Partikel im asymmetrischen Ausläufer sind im konventionellen TEM offensichtlich wegen ihrer gegenüber dem Glas höheren Massendicke sichtbar. Aufgrund der Glaszusammensetzung (Tabelle 4.1.) könnten solche Nanopartikel entweder als silberhaltige Nanopartikel oder in Form eisenhaltiger Nanopartikel erwartet werden. Eisenhaltige Partikel, z.B. als $\alpha - Fe_2O_3$ Partikel, wurden bereits in verschiedenen Gläsern gefunden. Die untersuchten Gläser wiesen jedoch deutlich höhere Eisengehalte auf (vgl. z.B. Nasrallah [NAB84]), wobei die eisenhaltigen Partikel bereits direkt nach Abkühlung der Gläser aus der Schmelze und ohne nachfolgende Wärmebehandlung gebildet wurden. Eisenhaltige Partikel sollten im Glas stabil auftreten und sich aufgrund der schlechten Diffusionseigenschaften der beteiligten Eisenionen nicht mehr auflösen können. Zudem sollten die meisten infolge ihrer magnetischen Eigenschaften mit ESR detektiert werden können. Sowohl in den ESR-Untersuchungen nach Kapitel 5.2. als auch in HREM-Untersuchungen wurden jedoch keine Hinweise auf solche eisenhaltige Partikel gefunden. Ihre zeitweises Auftreten im asymmetrischen Ausläufer der Partikelgrößenverteilung kann somit ausgeschlossen werden.

Wenn also Partikel mit einer gegenüber der umgebenden Glasmatrix höheren Massendicke auftreten, so muss dies auf eine Anreicherung von Silber in den Partikeln zurückgeführt werden. Gegenüber den Silberpartikeln sollten die silberhaltigen Partikel eine geringere Massendicke aufweisen (vgl. auch Tabelle 7.1.1.). Die Sichtbarkeit der sehr kleinen silberhaltigen Partikel im TEM ist dadurch erschwert. Diese erschwerte Sichtbarkeit sowie das parallele Auftreten von Silberpartikeln verhinderte im TEM die separate Beobachtung der Bildung dieser silberhaltigen Partikel. Mittels HREM war kein direkter Nachweis von kristallinen Spezies im asymmetrischen Ausläufer möglich. Im gaußförmigen Teil der Partikelgrößenverteilung konnten keine eindeutig identifizierbaren Abweichungen von der Kristallstruktur der Silberpartikel festgestellt werden. Es muss also nach der Natur dieser silberhaltigen Partikel gefragt werden.

Eine Möglichkeit ist die Ausscheidung der durch Ionenaustausch in das Glas eingebrachten Silberionen in Silbersilikat- oder Silberoxidphasen ohne Beteiligung einer Redoxreaktion. In

Natron-Silikatgläsern wurde von Takada et al. [TYY⁺93] mit $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ bereits eine solche während des Ionenaustausches gebildete silberhaltige Silikatphase nachgewiesen. Ihr Auftreten sollte bei konstanter Ionenaustauschtemperatur lediglich von der Konzentration des eingebrachten ionischen Silbers abhängig sein. Dem steht das Auftreten dieser Partikel nur an der RF entgegen. Von Kipke et al. [BKJKR05] wurde in Borosilikatgläsern eine mögliche Bildung von Silberoxiden nach Ionenaustausch und Wärmebehandlung oberhalb der Glaserweichungstemperatur diskutiert. Die Silberoxide zersetzten sich während der Wärmebehandlung unter Bildung von metallischen Silberpartikeln. Bei der hier angewendeten moderaten Temperatur von $T_{Iex} = 330^\circ\text{C}$ unterhalb der Zersetzungstemperaturen der meisten bekannten Silbersilikate ($T_{dec} \approx 400 \dots 550^\circ\text{C}$) ist eine solche thermische Zersetzung unwahrscheinlich. Lediglich die Bildung von Ag_2O und dessen anschließende Zersetzung bei $T_{Iex} = 330^\circ\text{C}$ ist in diesem Zusammenhang vorstellbar. Nach Gangopadhy [GKS⁺05] können in Ag_2O charakteristische breitbandige Emissionen bei 637 nm (1,95 eV) mit einer Wellenlänge von 557 nm (2,23eV) angeregt werden. Diese wurden in einer begleitenden Photolumineszenzstudie nicht gefunden, auf deren Darstellung innerhalb der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde. Die Bildung von Ag_2O wird damit unwahrscheinlich.

Das Auftreten von im TEM sichtbaren Partikeln nur an der RF und unabhängig vom Konzentrationsprofil des Silbers lässt sich durch solche silberhaltigen Ausscheidungen, die ohne Beteiligung einer Redoxreaktion gebildet werden, nicht erklären. Ihre Bildung erfolgt offensichtlich unter Beteiligung der Redoxreaktion mit Fe^{2+} . Darum kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel mit Größen, welche dem asymmetrischen Ausläufer entsprechen, Verbindungen mit subvalentem Silber enthalten.

Es muss nun diskutiert werden, welche Rolle diese metastabilen, silberhaltigen Partikel bei der Entstehung von Silberpartikeln spielen. Unabhängig von der Ag^+ -Konzentration sind sie elektronenmikroskopisch nur zu Beginn der Partikelbildung zusätzlich zu den Silberpartikeln nachzuweisen. Ihr Nachweis ist nur in den Proben tiefen nahe der RF möglich, in denen spektral-photometrisch noch eine Zunahme der Silbermetallkonzentration vor dem erst später einsetzenden Partikelwachstum festgestellt wird. Die Bildung und Wiederauflösung dieser silberhaltigen Partikel unabhängig von der Bildung der Silberpartikel kann als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Sie sollten im Verlauf des Ionenaustausches und der Bildung von Silberpartikeln entweder komplementär zu den Silberpartikeln entstehen oder aber sie stellen die Vorläufer der Silberpartikel dar.

Bei der Bildung von silberhaltigen Partikeln komplementär bzw. in Konkurrenz zu den Silberpartikeln ist zu erwarten, dass nach Erreichen bestimmter Größenrelationen erstere instabil werden und sich auflösen, während letztere dadurch anwachsen. Eine entsprechende Größenzunahme der Silberpartikel ist jedoch im Zusammenhang mit dem Verschwinden der silberhaltigen Partikel nicht festgestellt worden. Die Erwartungswerte des gaußförmigen Anteils der Verteilung zeigen stattdessen eher die Tendenz einer leichten Abnahme von $\langle d \rangle = 2,0 \text{ nm}$ (Tiefe = $37 \mu\text{m}$) auf etwa $\langle d \rangle = 1,5 \text{ nm}$ (Tiefe = $21 \mu\text{m}$). Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass die silberhaltigen Partikel als Vorläufer der Silberpartikel auftreten und von einer metastabilen Zwischenphase herrühren. Die Transformation oder Zersetzung von Partikeln der metastabilen Zwischenphase bringt dann die Silberpartikel hervor, so dass letztere mit einer gewissen, tiefenunabhängigen, Mindestgröße auftreten.

Eine Transformation von Partikeln einer metastabilen Zwischenphase zu Silberpartikeln sollte wiederum das umgebende Glas beeinflussen und damit auch verantwortlich für die mit der Partikelbildung an der RF gefundenen Veränderungen des Glases sein, die in den Kapiteln 5.

und 8.2. beschrieben werden. Die Rückwirkung der Transformation auf die Partikelbildung über das durch die Transformation modifizierte Glas soll nun beschrieben werden.

7.1.2. Zeitabhängige Entwicklung der Partikelgrößen

Für die Untersuchung des Partikelwachstums bietet sich die Bestimmung der Partikelgrößen in den oberflächennahen Probenbereichen an. In Abbildung 7.4. ist die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung über einen langen Zeitraum dargestellt. Die aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgewerteten Partikeldurchmesser mit ihrer gaußförmigen Verteilung zeigen keine Tendenz für einen Abbruch der Verteilung wegen einer elektronenmikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze. Partikel unterhalb $d = 1 \text{ nm}$ konnten vereinzelt in verschiedenen Proben abgebildet werden. Eine solche Sichtbarkeit setzt entsprechend dünn präparierte Probenbereiche mit nicht zu dicken Kohlenstofffilmen auf dem Glas voraus. Alle gefundenen Partikelgrößenverteilungen zeigen die Gestalt einer Gauß-Verteilung. Damit sind in den Partikelgrößenverteilungen der oberflächennahen Randbereiche bereits nach $t_{IEx} = 100 \text{ h}$ keine asymmetrischen Ausläufer mehr erkennbar, so dass die Transformation von Partikeln der metastabile Zwischenphase zu Silberpartikeln bereits abgeschlossen erscheint.

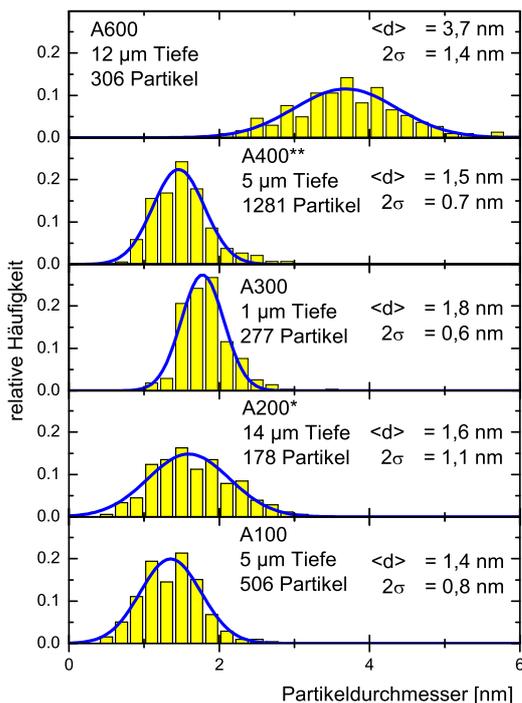


Abbildung 7.4.: Partikelgrößenverteilung nahe der Probenoberfläche bei unterschiedlichen Ionenaustauschdauern, *) Auswertung HREM, **) 150K-fache Vergrößerung

Die Erwartungswerte für die Partikeldurchmesser liegen bis $t_{IEx} = 400 \text{ h}$ konstant zwischen $\langle d \rangle \approx 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$. Sie entsprechen damit den Erwartungswerten der in Probe A300 gefundenen Silberpartikel. Wie auch noch weiter unten gezeigt werden wird, findet ein Wachstum der durch eine Phasentransformation gebildeten Silberpartikel zunächst nicht statt. Auch eine Modifizierung der Partikelgrößenverteilung durch Anteile von im TEM unsichtbaren Partikeln würde an dem qualitativen Befund eines bis $t_{IEx} < 400 \text{ h}$ konstanten Erwartungswertes $\langle d \rangle$ nichts ändern. Zwischen $t_{IEx} = 400 \text{ h}$ und $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ wird ein Partikelwachstum beobachtet, das zu einer Vergrößerung des Erwartungswertes der Größenverteilung in Probe A600 führt.

Für die Partikelbildung während des Ionenaustausches sind im Anhang mit den Abbildungen A.2. und A.3. zu den Auswertungen gehörige TEM-Bilder aufgeführt. Im Vergleich zu der Probe A600 nach dem Wachstum und den Proben nach mehrstufiger Behandlung in der

Abbildung A.1. im Anhang sind bei den Proben vor dem Wachstum höhere Dichten der Partikel, auch nahe der RF, zu erkennen. Anhand der TEM-Aufnahmen ist jedoch nicht zu erkennen, ob die Kontraste von silberhaltigen Partikeln der Zwischenphase oder von Silberpartikeln herrühren.

Die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößen im gesamten verfärbten Probenbereich ist für die ausgewerteten Probtiefen in Abbildung 7.5. (oben: Erwartungswerte, unten: normier-

te Verteilungsbreiten). dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Partikelgrößenverteilungen von Probe A1 nach (6.1). Für Ionenaustauschdauern bis $t_{IEx} = 400\text{ h}$ zeigen die entstandenen Partikel tiefenunabhängige und zeitlich weitgehend unverändert bestehende gaußförmige Größenverteilungen. Deren Erwartungswerte liegen konstant zwischen $\langle d \rangle = 1,5 \dots 2,0\text{ nm}$ und entsprechen denen der bereits im vorigen Kapitel diskutierten Probe A300. Die Probe A300 liefert auch die bis $t_{IEx} = 400\text{ h}$ größten Erwartungswerte sowohl nahe der RF ($\langle d \rangle = 2,0\text{ nm}$) als auch nahe am Probenrand ($\langle d \rangle = 1,8\text{ nm}$). Zwischen $t_{IEx} = 400 \dots 600\text{ h}$ nehmen dann die Erwartungswerte der Partikelgrößen zu und erreichen die bereits von Probe A1 bekannten Werte. Lediglich in der Mitte mit annähernd konstanten Erwartungswerten $\langle d \rangle \approx 4\text{ nm}$ liegen die Werte in Probe A600 unter denen von Probe A1, so dass das Wachstum hier noch nicht abgeschlossen zu sein scheint. Die normierten Breiten der Verteilungen liegen für alle Proben mit $\sigma / \langle d \rangle \approx 0,2$ bereits in der Größenordnung der nach dem Wachstum für Probe A1 gefundenen Werte. Die gaußförmigen Verteilungen der Partikeldurchmesser bleiben so während des Wachstums selbstähnlich.

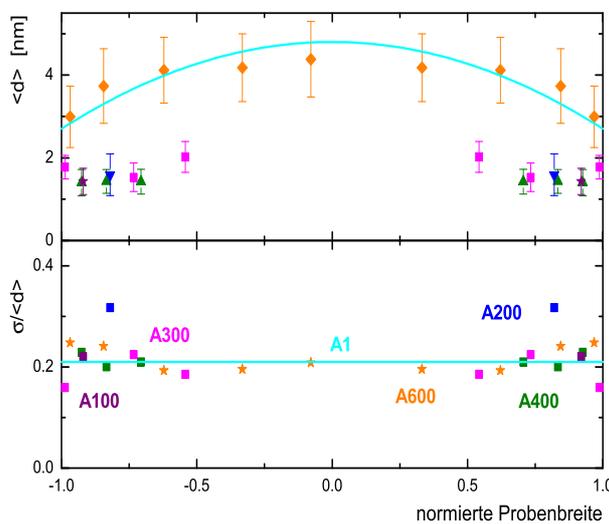


Abbildung 7.5.: Erwartungswerte (oben) und normierte Verteilungsbreiten (unten) der Partikelgrößenverteilungen im Probenquerschnitt für verschiedene Ionenaustauschzeiten (Punkte) mit Werten von Probe A1 (Linien) nach Kapitel 6.1.

die Silberpartikel für eine bestimmte Zeit weitgehend unverändert bestehende Größenverteilungen. Dieses Phänomen soll im Weiteren als ein gehemmtes Wachstum beschrieben werden. Ein solcher Befund ist bereits von Kreibitz [Kre76] bei der Partikelbildung nach UV-Bestrahlung in photosensitiven Gläsern berichtet worden. Die Zeitdauer des gehemmten Wachstums nimmt vom Probenrand zur Probenmitte von $t \gtrsim 400\text{ h}$ auf $t \lesssim 120\text{ h}$ ab. Das gehemmte Wachstum wird dabei nur während des Auftretens der RF gefunden.

Das Ag^+ -Konzentrationsprofil ist in der Probe schon nach $t_{IEx} = 400\text{ h}$ annähernd ausgeglichen (Kapitel 5.2.). Die Wachstumshemmung tritt dagegen unabhängig davon während des Eindringens der verfärbten Schicht in das Glasinnere auf. Sie wird nach $t_{IEx} > 400\text{ h}$ erst

Die während der Wanderung der RF durch die Probe bis $t_{IEx} = 400\text{ h}$ entstandenen Silberpartikel treten offenbar mit einer gewissen Mindestgröße auf.¹ Damit geben die TEM-Untersuchungen keine Hinweise auf die Entstehung von Silberpartikeln durch Keimbildung und Wachstum. Stattdessen stützen diese Ergebnisse die Vorstellung einer Bildung von Silberpartikel durch eine Phasentransformation, bei der Silberpartikel mit einer gewissen Mindestgröße entstehen. Die Erwartungswerte der zugehörigen Partikelgrößenverteilungen sind dabei zeit- und tiefenunabhängig. Somit sind keine Hinweise auf einen Einfluss des Silberkonzentrationsprofils auf die nach dem Ionenaustausch entstandenen Silberpartikel sichtbar. Nach ihrer Entstehung zeigen

¹Eine solche Mindestgröße kann nicht als kritischer Keimbildungsradius einer homogenen Keimbildung interpretiert werden. Sowohl die Gauß-Form der Partikelgrößenverteilung als auch eine unter der ESR-Empfindlichkeit liegende mögliche Löslichkeitsgrenze von im Glas gelösten Silberatomen mit $c_L^{\text{Ag}^0} < 10^{10}\text{ at\%}$ schließen eine homogene Keimbildung mit kritischen Keimgrößen von $d_{krit} \approx 1,5 \dots 2,0\text{ nm}$ aus. Nach einer Abschätzung von Berger [Ber92] sollten bei $T = 550^\circ\text{C}$ solche Keime bereits bei 6 Silberatomen stabil sein.

dann aufgehoben, wenn die Probe durchgängig verfärbt ist. Die Wachstumshemmung kann also nicht auf eine allmähliche, tiefenabhängige Umstrukturierung im Glas aufgrund der Ag^+ - Na^+ -Interdiffusion zurückgeführt werden. Die Ausbildung einer RF im Verlauf des Ionenaustausches, ihre Bewegung durch das Glas und die ihr nachfolgende Partikelbildung führen offensichtlich zu Bedingungen, die eine Wachstumshemmung bewirken. Diese Wachstumshemmung beschränkt sich nicht auf den unmittelbaren Bereich an der RF, sondern erstreckt sich unabhängig von der Probentiefe der RF über den gesamten partikelhaltigen Bereich. Sobald die Partikelbildung die Probenmitte erreicht und die RF verschwindet, ist die Wachstumshemmung offensichtlich aufgehoben. Zeitgleich wird das Ende der integralen Fe^{2+} -Oxidation beobachtet.

Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass die RF eine effektive Barriere für die Bildung oder die Diffusion von denjenigen Spezies im Glas ist, deren Bewegung zu den Silberpartikeln hin oder von ihnen fort für das Einsetzen des Partikelwachstums erforderlich ist. Es kann angenommen werden, dass sich nahe der RF Silberpartikel durch Transformation aus Partikeln einer metastabilen Zwischenphase bilden. Die auftretende Wachstumshemmung sollte auf die Veränderungen des Glases während der stattfindenden Phasentransformation zurückgeführt werden können. Neben den Silberpartikeln sollten noch weitere Transformationsprodukte entstehen können. Deren Bildung, Einbau und Diffusion durch das Glas sollten für die langanhaltende und über den gesamten Probenquerschnitt beobachtbare Wachstumshemmung verantwortlich sein. Es spricht vieles dafür, dass die während der Transformation aufgebrochene Sauerstoffbindungen in das Glas eingebaut werden müssen, bevor die Wachstumshemmung aufgehoben ist.

7.2. Zweistufiger Ionenaustausch

Die Bildung der metastabilen Zwischenphase als Vorstufe bei der Silberpartikelbildung soll durch einen zweistufigen Ionenaustausch genauer untersucht werden. Partikel der metastabilen Zwischenphase werden im TEM anhand ihrer Massendicke erst in Form des asymmetrischen Ausläufers in der Partikelgrößenverteilung nahe der RF gefunden. Deren (mögliche) Vorläufer sind im unverfärbten Glasinneren elektronenmikroskopisch unsichtbar. Durch eine Temperaturerhöhung während des Ionenaustausches soll eine zweite Partikelbildung induziert werden, so dass anhand der dann nach Kapitel 6. tiefenabhängig auftretenden Moden in der Partikelgrößenverteilung genauere Erkenntnisse über die Bildung der metastabilen Zwischenphase und die Existenz ihrer (möglichen) Vorläufer vor der Temperaturerhöhung gewonnen werden können. Die Prozesszeiten wurden ausreichend lang gewählt, so dass in der Probe keine Partikel der metastabilen Zwischenphase mehr existieren sollten.

Eine thermisch induzierte zusätzliche Partikelbildung kann entsprechend Abbildung 6.4. nach $t_{IEx} = 200 \text{ h}$ und $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ durch Temperaturerhöhung auf $T_{IEx} = 410^\circ\text{C}$ im Probeninneren erwartet werden. Die Partikelbildung vor und nach der Temperaturerhöhung sollte durch zwei Moden in der Partikelgrößenverteilung unterschiedlich sichtbar gemacht werden können. Deshalb wurde die Probe A200ij (Kapitel 4.2.2.) einem zweistufigen Ionenaustausch zuerst bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ und danach bei $T_{IEx} = 410^\circ\text{C}$ von je $t_{IEx} = 200 \text{ h}$ unterzogen, ohne dass zwischen den beiden Ionenaustauschschritten eine Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte. Der Zustand der Probe A200ij vor der Temperaturerhöhung ist anhand von Probe A200 gut dokumentiert. Das Silberprofil (Kapitel 5.1.) zeigt Silber über die gesamte Probenbreite, die RF (Kapitel 5.3.) liegt in einer Tiefe von $34 \mu\text{m}$ und die Partikelbildung während des Ionenaustausches wurde in Kapitel 7.1. beschrieben. Elektronenmikroskopisch wurden Silberpartikel sowie Partikel der metastabilen Zwischenphase nur innerhalb der verfärbten Glasbereiche gefunden.

Nach dem zweistufigen Ionenaustausch zeigt die Probe A200ij eine Verfärbung über die gesamte Probenbreite. Die RF hat sich aufgelöst. Die Partikelgrößen zeigen nach Abbildung 7.6. ein oberflächennahes Gebiet mit monomodaler Größenverteilung und im Probeninneren ein Gebiet mit bimodaler Größenverteilung. Der allmähliche Übergang von der monomodalen Größenverteilung am Probenrand zu einer bimodalen Größenverteilung im Probeninneren kann sehr gut beobachtet werden. Im Bereich bimodaler Größenverteilungen dominiert eine Mode mit annähernd konstanten Erwartungswerten. Demgegenüber bilden größere Partikel eine Mode mit zur Probenmitte hin zunehmenden Erwartungswerten aus. Die Erwartungswerte aller Moden liegen in der gesamten Probe durchgängig oberhalb der nach der Phasentransformation bei $T = 330^{\circ}C$ beobachteten Werte für die im Wachstum gehemmten Partikel.

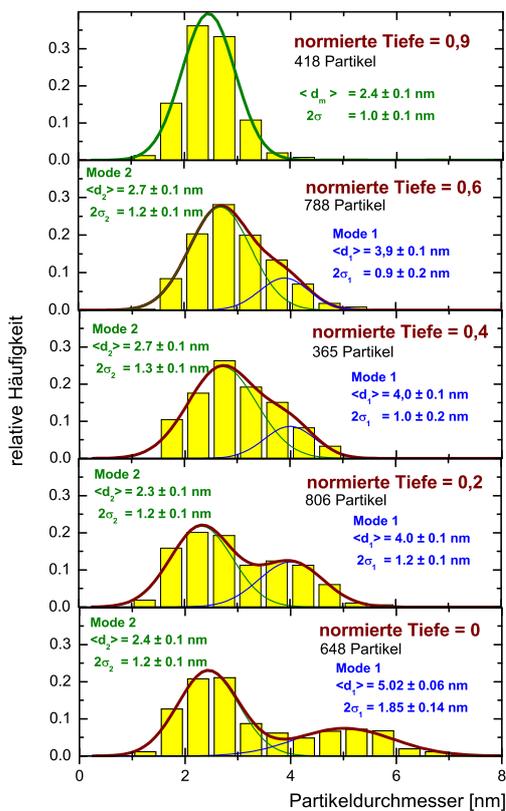


Abbildung 7.6.: Tiefenabhängige Entwicklung der Größenverteilungen von Probe A200ij

Erwartungswerte wurden in Kapitel 6.1. und 6.2. der Partikelbildung während des isothermen Ionenaustausches zugeschrieben. Die erste Mode kann so der Partikelbildung vor der Temperaturerhöhung zugeordnet werden. Den kleineren Partikeln wird die zweite Mode mit einem tiefenunabhängigen Erwartungswert $\langle d_2 \rangle \approx 2,6 \text{ nm}$ zugeordnet, die der Partikelbildung bei $T_{IEx} = 410^{\circ}C$ zugeschrieben werden kann. Die tiefenunabhängigen Erwartungswerte im Randbereich der monomodalen Größenverteilungen entsprechen denjenigen der zweite Mode.

Die normierten Verteilungsbreiten zeigt Abbildung 7.7. (unten). Für die erste Mode liegen die normierten Verteilungsbreiten nur geringfügig oberhalb derjenigen von Probe A1. Damit deutet auch die normierte Verteilungsbreite für die erste Mode auf eine Partikelbildung bereits während des ersten Ionenaustauschschrittes bei $T_{IEx} = 330^{\circ}C$ hin. Dagegen liegen im monomodalen Randbereich die normierten Verteilungsbreiten in etwa bei denjenigen Werten der zweiten Mode im Probeninneren, und damit deutlich oberhalb derjenigen Werte der erste Mode. Die normierten Verteilungsbreiten der monomodalen Größenverteilungen und der zweiten

Der tiefenabhängige Verlauf der Erwartungswerte für die Moden der Größenverteilungen ist in Abbildung 7.7. (oben) dargestellt. Der Bereich mit monomodalen Größenverteilungen erreicht nicht die Tiefe des in Probe A200 nach $t_{IEx} = 200 \text{ h}$ bei $T = 330^{\circ}C$ bereits vorhandenen partikelhaltigen Gebietes. Innerhalb des partikelhaltigen Gebietes ist die Partikelbildung erst in einiger Entfernung von der RF soweit fortgeschritten, dass sich durch die Temperaturerhöhung keine neue Mode der Größenverteilung ausbildet. Im Randbereich verlaufen die Erwartungswerte der monomodalen Verteilung mit $\langle d_m \rangle \approx 2,5 \text{ nm}$ in etwa konstant. Sie erreichen nicht die Erwartungswerte von Probe A1 mit $\langle d^{A1} \rangle \approx 3,0 \dots 3,5 \text{ nm}$ in vergleichbaren Tiefen am Ende der Partikelbildung. Damit sollte auch im monomodalen Randbereich die Partikelbildung durch die Temperaturerhöhung beeinflusst worden sein. Innerhalb des Bereiches mit bimodalen Größenverteilungen wird den größeren Partikeln die erste Mode zugeordnet. Deren Erwartungswerte $\langle d_1 \rangle$ folgen einem quadratischen Profil. Solche quadratische Tiefenprofile der

Mode zeigen in etwa doppelt so hohe Werte wie sie in Probe A1 und den in Abbildung 7.5. dargestellten Proben nach isothermen Ionenaustausch gefunden wurden. Durch die Temperaturerhöhung wurden also die Größenverteilungen im monomodalen Randbereich gegenüber den in Proben nach Ionenaustausch bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ gefundenen Größenverteilungen modifiziert. Unter der Voraussetzung einer abgeschlossenen Partikelbildung weist die größere Breite der Größenverteilung und die gegenüber (6.1) geringeren Erwartungswerte auf eine in Probe A200ij gegenüber Probe A1 erhöhte Anzahl der gebildeten Partikel hin.

Die erste Mode weist auf eine bereits während des ersten Ionenaustauschschrittes einsetzende Partikelbildung in dem bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ nach $t_{IEx} = 200\text{ h}$ noch unverfärbten Probeninneren hin. Bereits vor der Ausbildung der im TEM sichtbaren metastabilen Zwischenphase müssen im unverfärbten Probeninneren Zentren existieren, die als Keime für die Partikel der metastabilen Zwischenphase wirken können. Ihre Ausbildung bereits vor der Temperaturerhöhung schafft den daraus gebildeten Partikeln einen Bildungsvorteil, so dass die erst nach der Temperaturerhöhung gebildeten Partikel eine von der ersten Mode separierte, zweite Mode ausbilden. Die als Keime der metastabilen Zwischenphase wirkenden frühen Vorläufer der Silberpartikel konnten direkt weder mit TEM oder ESR noch durch ihre Lichtabsorption nachgewiesen werden. Beim isothermen Ionenaustausch bilden sich aus ihnen erst in unmittelbarer Nähe der RF die im TEM nachweisbaren Partikel der metastabilen Zwischenphase. Sie werden im Weiteren als eine eigene Spezies beschrieben. Aufgrund ihrer Stellung in der Partikelbildungskinetik wird sie als Vorläuferspezies bezeichnet.

Damit sich im Probeninneren eine, von der ersten Mode unterscheidbare zweiten Mode in den Größenverteilungen herausbilden kann, darf die Vorläuferspezies für die Partikelbildung zur zweiten Mode erst infolge der Temperaturerhöhung auf $T_{IEx} = 410^\circ\text{C}$ gebildet werden. Die tiefenunabhängigen Erwartungswerte $\langle d_2 \rangle$ zeigen keinen Einfluß des Ag^+ -Konzentrationsprofils auf die Bildung der Vorläuferspezies. Statt dessen weisen sie auf die thermisch aktivierte Entstehung der Vorläuferspezies für die zweite Mode hin. Diese sollte durch die thermisch aktivierte Redoxreaktion entstehen. Die Vorläuferspezies sollte somit bereits reduziertes Silber enthalten. In Probe A200 ist die Vorläuferspezies elektronenmikroskopisch nicht sichtbar. Ihre Größe muss demzufolge so klein sein, dass diese aufgrund der Eigenkontraste des umgebenden Glas und der Kohlenstoffschicht nicht sichtbar ist ($< 1\text{ nm}$). Es ist auch möglich, dass die Massendicke der Vorläuferspezies sich kaum von der des Glases unterscheidet, so dass diese mit TEM nicht separat abgebildet werden kann. In beiden Fällen sollte die Vorläuferspezies demzufolge nur aus wenigen Silberatomen oder möglicherweise auch Silberionen bestehen. Sie entsteht beim isothermen Ionenaustausch bereits bei sehr niedrigen Ag^+ -Konzentrationen während der Ag^+ - Na^+ -Interdiffusion. Es gibt keinen experimentellen Befund dafür, dass die Redoxreaktion unabhängig von der Partikelbildung stattfindet und so im Glas gelöste Silberatome gebildet werden.

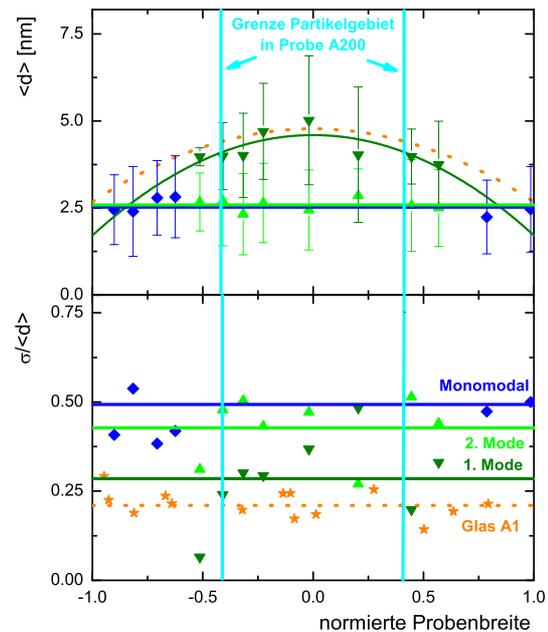


Abbildung 7.7.: Tiefenabhängige Erwartungswerte (oben) und normierte Standardverteilungen (unten) der Größenverteilung von Probe A200ij

8. Spektralphotometrische Verfolgung der Partikelbildung beim Ionenaustausch

Die spektralphotometrischen, tiefenabhängigen Untersuchungen der Partikelbildung bauen auf die ausführliche elektronenmikroskopische Charakterisierung der entstandenen Partikelensembles in Kapitel 5. und 7.1. auf. Die optisch angeregte SPR wird dabei durch Vergleich ihrer Parameter (ML, FWHM und Fläche) mit den entsprechenden Parametern von nach (3.15) berechneten Spektren bezüglich der Partikelgröße, der dielektrischen Eigenschaften der Glasumgebung und der Partikelkonzentration ausgewertet. Durch Vergleich der so spektralphotometrisch abgeleiteten Partikelgrößen mit den elektronenmikroskopisch bestimmten Partikelgrößen soll eine quasistatische Beschreibung der SPR gefunden werden, mit deren Hilfe dann das Ausscheidungsvolumen quantitativ bestimmt werden kann. Hierbei ist die große Anzahl variierbarer, freier Parameter zur Beschreibung der SPR zu berücksichtigen. So wird zunächst der Einfluss der Größenverteilung auf die inhomogene Verbreiterung der SPR untersucht. Danach werden die in die quasistatische Beschreibung der SPR eingehenden Parameter im Rahmen physikalisch sinnvoller Interpretationen diskutiert. Für die Bestimmung der Partikelkonzentration kann die Fläche der SPR ausgewertet werden. Unter Berücksichtigung der Partikelbildungskinetik werden die experimentellen Werte für den Flächenkoeffizienten ε_f^{exp} für kleine Nanopartikel mit $\langle d \rangle < 5 \text{ nm}$ mit den aus der quasistatischen Näherung nach (3.15) folgenden Werten für ε_f^{th} verglichen.

Zusätzlich sollen die tiefenabhängigen Informationen über die an der Absorptionskante sichtbaren Veränderungen der elektronischen Struktur des Glases während der Redoxreaktion und der Partikelbildung ausgewertet werden. Aussagen über Veränderungen der Dichte lokalisierter Zustände oberhalb des Valenzbandes liefert die Bestimmung der Urbach-Energie E_U . Die Verschiebung der Oberkante der delokalisierten Zustände des Valenzbandes kann durch die Bestimmung des optischen Bandabstandes E_O verfolgt werden.

8.1. Spektralphotometrische Untersuchung der SPR

8.1.1. Tiefenabhängige Auswertung von ML und FWHM

Bei langen Austauschzeiten nimmt mit fortschreitender Partikelbildung die Dicke des verfärbten, partikelhaltigen Randbereiches zu. Die dadurch stark angewachsenen Extinktionen und die bei der Querschnittspräparation visuell beobachteten farblichen Änderungen im Bereich der RF erfordern tiefenabhängige spektralphotometrische Messungen. Für verschiedene, bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ ionenausgetauschte Proben sind die experimentell bestimmten tiefenabhängigen SPR-Parameter ML (unten) und FWHM (oben) in Abbildung 8.1. dargestellt. Für alle Proben zeigen die SPR-Parameter vom Rand zur Mitte hin zunächst eine deutlich blauverschobene ML sowie gleichzeitig eine abnehmende FWHM. Bei den Proben A200 und A400 ist daran anschließend ein Bereich in der Nähe der RF erkennbar, der eine leichte Zunahme der

FWHM zeigt. Dieser Bereich liegt bei Probe A200 in einer Tiefe von $26 \mu\text{m}$ bis $36 \mu\text{m}$ (RF: $34 \mu\text{m}$) und bei Probe A400 in einer Tiefe von $35 \mu\text{m}$ bis $45 \mu\text{m}$ (RF: $44 \mu\text{m}$). In Proben ohne RF wird dieser Bereich nicht mehr gefunden. Da Silberpartikel erst mit Durchlaufen der RF gebildet werden, kann dieser Bereich nahe der RF den ersten auftretenden Silberpartikeln zugeordnet werden. Aufgrund der schwierigen, theoretischen Behandlung der hier auftretenden Phänomene wird dieser Bereich in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt. Bei den vollständig verfarbten Proben ab Probe A500 werden für Probtiefen $> 45 \mu\text{m}$ ($< 0,45$) im Probeninneren nahezu tiefenunabhängige ML und FWHM gefunden. Während des Prozessierens verschiebt sich bei den Proben A200, A400 und A500 mit fortschreitender Ionenaustauschdauer die ML für feste Probtiefen zu größeren Wellenlängen ins Rote, wobei die FWHM weitgehend unverändert bleibt. Für die noch längere Prozessdauer von Probe A600 ist die ML gegenüber Probe A500 (und Probe A400) für gleiche Tiefen blauverschoben. Die FWHM nimmt dabei deutlich sichtbar ab. Die Probe A1600 zeigt ein zu Probe A600 ähnliches Verhalten, wobei insbesondere am Probenrand Einflüsse der zwischenzeitlichen Abkühlung auf Raumtemperatur nach $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ bei Probe A1600 auf die SPR nicht ausgeschlossen werden können. Die für die optische Anregungen wirksamen Charakteristika der Partikelensembles von Probe A600 und A1600 bleiben im Probeninneren offensichtlich nahezu unverändert.

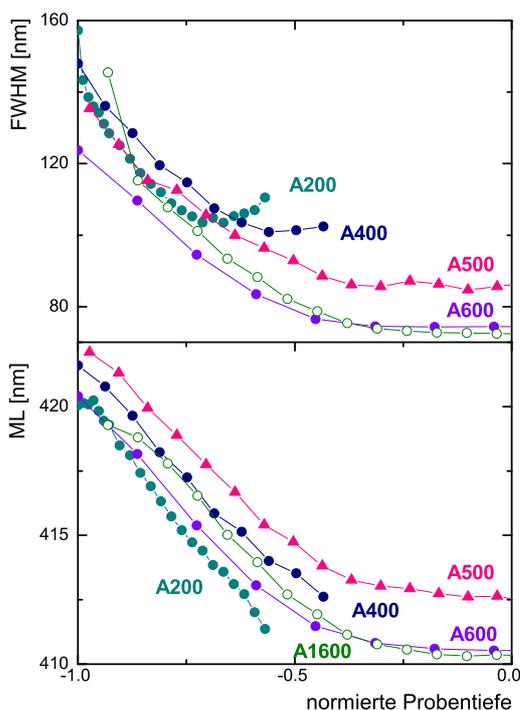


Abbildung 8.1.: Tiefenabhängige ML und FWHM während des Ionenaustausches

Für alle Proben treten deutliche, tiefenabhängige Änderungen in den SPR-Parametern ML und FWHM auf. Die zeitabhängigen Änderungen für feste Tiefen sind demgegenüber geringer. Dieser Befund ist angesichts der elektronenmikroskopisch gefundenen tiefen- und zeitunabhängigen Partikelgrößen von $\langle d \rangle = 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$ für alle Proben $t_{IEx} \leq 400 \text{ h}$ unerwartet. Ebenfalls unerwartet führen die dann bei $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ mittels TEM nachgewiesenen, größeren Silberpartikel mit annähernd quadratischem Größenprofil von $\langle d \rangle = 2,7 \text{ nm}$ am Probenrand bis $\langle d \rangle = 4,8 \text{ nm}$ in der Probenmitte zu demgegenüber nur geringen Veränderungen in den SPR-Parametern. Es können zwar für diese größeren Silberpartikel in allen Tiefen Verringerungen der FWHM bei leicht blauverschobener ML gegenüber den Proben A400 und A500 gefunden werden, die tiefenabhängigen Änderungen dominieren jedoch auch in Probe A600 den Verlauf der SPR-Parameter.

Für einen Vergleich der SPR-Parameter zwischen experimentell und berechneten Extinktionsspektren eignet sich die grafische Darstellung FWHM(ML) in Abbildung 8.2.. Die an den Wertepaaren der experimentell aufgenommenen Spektren eingetragenen Bezeichnungen geben dabei die Probtiefen in μm an. Die Bezeichnungen an den nach (3.15) berechneten Spektren stehen dagegen für die bei den Rechnungen verwendeten Erwartungswerte $\langle d \rangle$ der Partikelensembles. Diese grafische Darstellung FWHM(ML) wird aufgrund des aus Rechnungen folgenden Verlaufes der Parameter ML und FWHM mit zunehmender Partikelgröße oft auch als C-Kurve bezeichnet [Kle86]. Der berechnete Kurvenverlauf für einen größeren Bereich von Erwartungswerten $\langle d \rangle$ ist in der in Abbildung 8.2. ergänzten Grafik zusätzlich mit dargestellt.

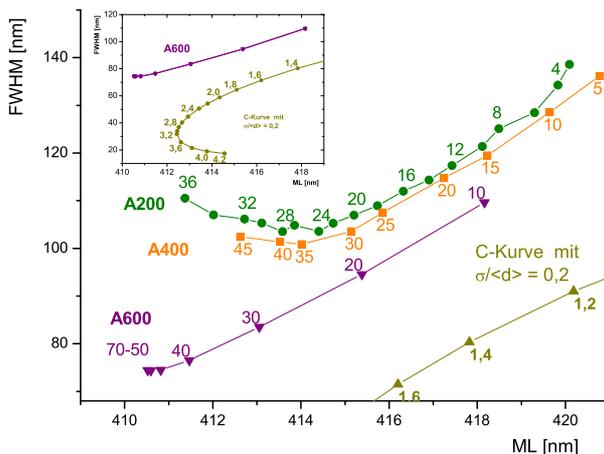


Abbildung 8.2.: ML und FWHM für die Proben A200, A400 und A600 (Zahlen: Tiefe μm) und für nach (3.15) numerisch berechnete Spektren (C-Kurve; Zahlen: $\langle d \rangle$ [nm]) mit $\sigma / \langle d \rangle = 0,2$ und $n_{\text{Glas}} = 1,5432$, Inset: C-Kurve

Durch Beschränkung der mittleren freien Weglänge auf den Partikeldurchmesser nimmt nach (3.12) mit kleiner werdenden Partikelgrößen die Relaxationszeit der freien Elektronen ab. In der Dipolnäherung nach (3.15) bewirkt diese abnehmende Relaxationszeit zunächst eine Blauverschiebung der ML bei gleichzeitiger Verringerung der FWHM, während bei noch kleineren Partikeln unterhalb von etwa $\langle d \rangle < 4 \text{ nm}$ eine Rotverschiebung bei gleichzeitiger Vergrößerung der FWHM einsetzt und so den in Abbildung 8.2. sichtbaren C-förmigen Verlauf der SPR-Parameter FWHM(ML) ausbildet.

Die experimentell bestimmten Parameter liegen ausnahmslos alle links oberhalb der berechneten C-Kurve. Die Veränderungen in den experimentell tiefenabhängig bestimmten SPR-Parametern fallen gering gegenüber den nach einer C-Kurve zu erwartenden Änderungen aus, die infolge der mittels TEM bestimmten Größenzunahme zwischen den Proben A200, A400 und A600 von $\langle d \rangle = 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$ auf $\langle d \rangle = 2,7 \dots 4,8 \text{ nm}$ zu erwarten sind. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass diese Änderungen dem Verlauf einer C-Kurve folgen.

Die experimentell bestimmten Parameter liegen ausnahmslos alle links oberhalb der berechneten C-Kurve.

Durch Variation der in (3.15) eingehenden Parameter soll zunächst versucht werden, die spektralphotometrisch und die elektronenmikroskopisch bestimmten Partikelgrößen in Übereinstimmung zu bringen, um die Anwendbarkeit von (3.15) zur Konzentrationsbestimmung der Silberpartikel für das hier verwendete System Partikel-Glas zu prüfen. In der folgenden Diskussion werden exemplarisch die Proben A200 und A600 behandelt.

8.1.2. Tiefenabhängige Partikelgrößenbestimmung aus der SPR-Absorption anhand der quasistatischen Beschreibung nach G. Mie

Ausgehend von der mit TEM ermittelten normierten Verteilungsbreite der Partikeldurchmesser von $\sigma / \langle d \rangle = 0,2$ zeigt Abbildung 8.3. für zwei unterschiedliche Brechzahlen des Glases die größenabhängigen SPR-Parameter (ML und FWHM) berechneter Spektren zusammen mit den spektralphotometrisch bestimmten ML und FWHM der Proben A200 und A600. In den numerischen Rechnungen wurde der Streuparameter A in (3.12) zu $A = 1$ gesetzt. Abweichungen von dieser Annahme werden im Folgenden jeweils ausdrücklich erwähnt.

Wird die in die numerischen Rechnungen nach (3.15) eingehende Brechzahl von $n = 1,5342$ (grün) auf $n = 1,4720$ (blau) verringert, dann verschieben sich die ML und FWHM der berechneten Spektren in den Bereich der ML und FWHM der gemessenen Spektren. Die verwendete Brechzahl $n = 1,4720$ liegt sehr nahe an derjenigen für Quarzglas mit $n \approx 1,46$ [Sch77], was auf eine quarzglasähnliche Umgebung der Partikel hindeutet. Eine quarzglasähnliche Umgebung könnte durch Kern-Hülle-Modellierungen noch tiefer diskutiert werden. Für Ergebnisse jenseits einer rein mathematisch-spekulativen Argumentation wären aber weitere Kenntnisse entweder

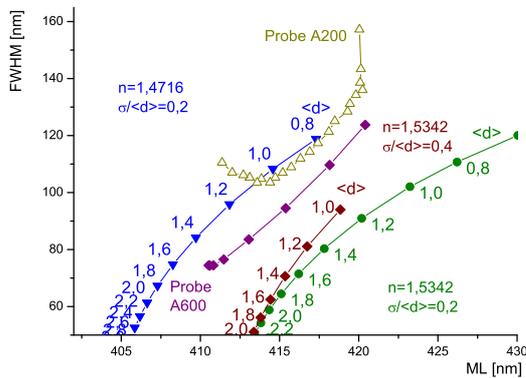


Abbildung 8.3.: Größenabhängige SPR-Parameter der Proben A200 und A600 und von berechneten Spektren für $n = 1,5342$ sowie für $n = 1,472$ mit $\sigma/\langle d \rangle = 0,2$ sowie für $n = 1,5342$ und $\sigma/\langle d \rangle = 0,4$

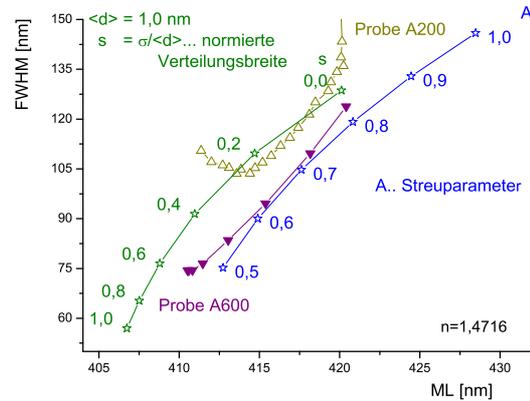


Abbildung 8.4.: Einfluss einer systematisch variierten Verteilungsbreite auf die SPR-Parameter sowie der Einfluss des Streuparameters A aus (3.12) auf die SPR-Parameter im Vergleich zu denen der Probe A200

über die Dicke der Hülle oder über deren Zusammensetzung und damit ihrer Brechzahl erforderlich. Die deutliche Brechzahlerniedrigung um $\Delta n \approx 0,06$ steht dabei im Widerspruch zu der infolge des Ionenaustausches nach (3.4) erwarteten Erhöhung um $\Delta n \approx 0,011$.

Mit der auf $n = 1,4720$ geänderten Brechzahl liegen die Parameter der berechneten Spektren im Bereich derjenigen von Probe A200. Die gemessenen Spektren von Probe A200 können somit durch berechnete Spektren mit Partikelgrößen von $\langle d \rangle \approx 0,6 \text{ nm}$ am Rand und von $\langle d \rangle \approx 1,1 \text{ nm}$ im Inneren dargestellt werden. Diese liegen jeweils unterhalb der mit TEM bestimmten tiefenunabhängigen Partikelgrößen von $\langle d \rangle \approx 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$. Für Probe A600 könnten die experimentell bestimmten ML und die FWHM durch eine gegenüber Probe A200 erhöhte Brechzahl mit $1,472 < n < 1,5342$ ebenfalls angepasst werden. Diesen berechneten Spektren lägen dann Partikelgrößen von $\langle d \rangle \approx 0,6 \text{ nm}$ am Rand und von $\langle d \rangle \approx 1,6 \text{ nm}$ in der Mitte zugrunde, wohingegen die entsprechenden elektronenmikroskopisch bestimmten Partikelgrößen bei $\langle d \rangle \approx 2,5 \text{ nm}$ (Rand) bzw. bei $\langle d \rangle \approx 4,5 \text{ nm}$ (Mitte) darüber liegen. In Probe A600 nehmen also die Differenzen zwischen spektralphotometrisch und elektronenmikroskopisch ermittelten Partikelgrößen gegenüber Probe A200 und A400 zu. Die spektralphotometrisch ermittelten Partikelgrößen liegen damit auch nach angenommener Brechzahländerung in allen Proben unterhalb der in Kapitel 7.1. elektronenmikroskopisch bestimmten Partikelgrößen.

Diese Differenz kann möglicherweise durch Beiträge von kleinen, im TEM unsichtbaren Partikeln zur SPR verursacht werden. Eine Verdoppelung der den numerischen Rechnungen zugrundegelegten normierten Verteilungsbreite auf $\sigma/\langle d \rangle \approx 0,4$ ($n = 1,5342$) soll den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf die SPR darstellen (Abbildung 8.3.(braun)). Im Bereich der untersuchten Partikelgrößen führt eine größere Verteilungsbreite für einen gegebenen Erwartungswert zu einer leichten Blauverschiebung der ML bei einer verringerten FWHM. Der mit größerer Verteilungsbreite zunehmende Einfluss der größeren Silberpartikel auf die SPR verschiebt ML und FWHM entlang der C-Kurve zu größeren Partikeldurchmessern. In den mit vorgegebenen Parametern ML und FWHM berechneten Spektren erfordert somit eine zunehmende Verteilungsbreite einen verringerten Erwartungswert für die angenommenen Größenverteilungen.

Für eine größere Variation der Verteilungsbreite bei einem angenommenen Erwartungswert von $\langle d \rangle = 1,0 \text{ nm}$ sind die ML und FWHM für mit $n = 1,472 \text{ nm}$ nach (3.15) berechnete Spektren in Abbildung 8.4. gezeigt. Mit zunehmender Verteilungsbreite folgen ML und FWHM der

berechneten Spektren (grün) denen der an Probe A200 tiefenabhängig gemessenen Spektren (gelb). Die zunehmende Verteilungsbreite in den berechneten Spektren führt für FWHM und ML zu einem Verlauf, wie er in Abbildung 8.3. für einen zunehmenden Erwartungswert bei konstanter normierter Verteilungsbreite gefunden wird. Eine Verringerung der Differenz zwischen spektralphotometrisch und elektronenmikroskopisch bestimmten Erwartungswerten würde zu einer Verringerung der Verteilungsbreite auf $\sigma \rightarrow 0$ führen, die dann aber im klaren Widerspruch zu den TEM-Ergebnissen steht. Die Annahme einer breiteren Größenverteilung verschlechtert somit die Übereinstimmung von spektralphotometrisch und elektronenmikroskopisch ermittelten Partikelgrößen.

Möglicherweise tritt zusätzlich noch eine Mode von sehr kleinen Silberpartikeln auf, die zwar optisch wirksam, mit TEM jedoch unsichtbar sind. Diese könnte z.B. von Silberpartikeln mit Größen von etwa $d \approx 0,5 \text{ nm}$ herrühren, wie sie bei Ag_{13} -Silberclustern zu erwarten sind. Gemeinsam mit den mittels TEM bestimmten Partikelgrößen sollten diese dann zu einer mit den Rechnungen kompatiblen Annahme einer durchschnittlichen Partikelgröße von $\langle d \rangle = 1,0 \text{ nm}$ führen. Für die Proben A200/A400 sowie A600 müsste sich dann der Anteil c^I der Partikel mit $d \approx 0,5 \text{ nm}$ an der Gesamtkonzentration der Silberpartikel c^P von $c^I(A200) = 0,6 c^P$ für $\langle d \rangle (A200) = 1,7 \text{ nm}$ auf $c^I(A600) = 0,8 c^P$ für $\langle d \rangle (A600) = 3,4 \text{ nm}$ erhöhen. Die Konsequenzen aus der Annahme einer solchen Mode sehr kleiner Silberpartikel für die Partikelbildung mit den daraus folgenden Widersprüchen für die Ausscheidungskinetik werden ausführlich im nachfolgenden Kapitel 8.1.3. diskutiert.

Innerhalb des durch (3.15) formulierten Modells kann auch durch Variation der darin eingehenden Parameter nach einer besseren Anpassung der SPR-Extinktionsbande gesucht werden. Die Berechnungen zum Einfluss der Größenverteilungen auf die SPR erfolgten mit einem Streuparameter von $A = 1$. Dieser beschreibt nach Kreibitz [KV95] den Einfluss der Grenzfläche auf die SPR. Eine quasistatische Interpretation der Ergebnisse von Charlé et al. [CSW89] durch Hoevel et al. [HHKV93] ergab für Silberpartikel, die in eine Edelmatrix eingebettet waren, einen Wert von $A = 0,25$. Dieser soll sich für in Glas eingebettete Silberpartikel auf $A = 1$ vergrößern. Für ohne Verteilung berechnete, d.h. als ideal monodispers angenommene Nanopartikel mit einer Größe von $\langle d \rangle = 1,0 \text{ nm}$ ($n = 1,472$) ist der Einfluss des Streuparameters in Abbildung 8.4. (blau) dargestellt. Die Verringerung von A führt zu einer Blauverschiebung der ML bei gleichzeitiger Abnahme der FWHM. Diese Verschiebungen von ML und FWHM verlaufen parallel zu den Verschiebungen von ML und FWHM mit zunehmender Partikelgröße bei den mit Verteilung berechneten Spektren in Abbildung 8.3.. Eine Verringerung des Streuparameters auf $A < 1$ bei berücksichtigter Verteilung würde somit zu weiter verringerten Erwartungswerten $\langle d \rangle$ gegenüber den mit einem Streuparameter $A = 1$ in Abbildung 8.3. berechneten Spektren führen. Eine Verringerung von A kann demzufolge nicht die Ursache der mangelnden Übereinstimmung zwischen spektralphotometrisch und elektronenmikroskopisch bestimmten Partikelgrößen sein.

Aus dem Verlauf der SPR-Parameter ML und FWHM bei einer Verringerung des Streuparameters A in Abbildung 8.4. ist zu vermuten, dass eine Vergrößerung des Streuparameters auf $A > 1$ zu einer Verringerung der Unterschiede zwischen den spektralphotometrisch und elektronenmikroskopisch ermittelten Partikelgrößen führt. Wegen der fehlenden physikalischen Interpretation für Werte $A > 1$ wird jedoch auf eine solche Anpassung verzichtet. Ein Einfluss von Streuprozessen an Zwillingsgrenzen auf die optischen Extinktionen mit $A > 1$ wird zwar von Kreibitz [Kre78] vorgeschlagen, jedoch nicht experimentell belegt. Da in den HREM-Abbildungen an Probe A200 fast nur einfach-kristalline Silberpartikel gefunden wurden, kann dieser Effekt unberücksichtigt bleiben. Untersuchungen von Hilger [Hil01] an in SiO_2 eingebetteten Silberpartikel mit $\langle d \rangle = 2,0 \text{ nm}$ und $\langle d \rangle = 4,0 \text{ nm}$ ergaben empirische A-Werte von

Anzahl Ag ⁺	0	1	2	5	10	20
ML [nm]	413	416	420	433	461	543

Tabelle 8.1.: Verschiebung der ML mit zunehmender Anzahl von Ag⁺ an der Partikeloberfläche für Partikel mit $d = 1,0 \text{ nm}$

$A = 1,3$ und $A = 2,6$, wobei auf eine physikalische Deutung dieser hohen A-Werte verzichtet wurde. Anspruchsvollere Modellierungen nach [AGL90], in welchen die Grenzfläche als kontinuierlicher Übergang zwischen dem Silberpartikel und einbettender (Glas-)Matrix behandelt wird, ermöglichen durchaus die Behandlung eines frequenzabhängigen Streuparameters $A(\omega) > 1$. Eine entsprechende, aufwändige Modellierung würde aber über die Zielstellung der vorgelegten Arbeit hinausgehen, so dass hier darauf verzichtet wird.

Bei in Glas eingebetteten Silberpartikeln kann die Grenzfläche möglicherweise in merklichem Umfang Ag⁺-O⁻-Bindungen enthalten. Deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Silberpartikel wurde anhand von simulierten Spektren mit Hilfe des kommerziellen Programmes MQMie 3.0.4 [Qui05] untersucht. In der quasistatischen Beschreibung der SPR könnte eine solche Ag⁺-O⁻ Grenzfläche zwischen Silberpartikeln und Glas als Kern-Hülle-Struktur eines Silberpartikels mit einer Ag₂O-Hülle betrachtet werden. Die Annahme einer solchen Ag₂O-Hülle ($n(\text{Ag}_2\text{O}) \approx 3,5$) führt bei Partikelgrößen mit $d = 1,0 \text{ nm}$ bereits für subatomare Hüllendicken $r_H = 0,05 \text{ nm}$ zu einer deutlichen Rotverschiebung der ML auf $\lambda = 475 \text{ nm}$ gegenüber einer ML von $\lambda = 413 \text{ nm}$ für hüllenfrei berechnete Spektren von Silberpartikeln. Mit größer werdendem Hüllendicken erreicht die ML bei $\lambda = 750 \text{ nm}$ für $r_H \rightarrow \infty$ ihre maximale Wellenlänge. Eine Kern-Hülle-Struktur kann damit die Blauverschiebung der experimentell bestimmten ML gegenüber den ML der berechneten Spektren nicht erklären. Alternativ lässt sich eine solche Partikel-Glas-Grenzfläche auch als eine Schicht ionischen Silbers auf der Partikeloberfläche behandeln. Da es aus den ESR-Untersuchungen nach Kapitel 5.2. keine Anhaltspunkte für die Existenz von isolierten Ladungen im Glas und in den Partikeln gibt, wird die Ladung an der Grenzfläche durch die Glasmatrix kompensiert. So braucht ein Einfluss der Partikelladung auf die Relaxation der SPR nicht berücksichtigt zu werden. Die Annahme von Silberionen auf der Partikeloberfläche reduziert lediglich die Elektronendichte in den Silberpartikeln. Eine zunehmende Anzahl von Silberionen an der Grenzfläche führt dann zu einer zunehmenden Reduktion der Elektronendichte und damit in den numerisch berechneten Spektren nach Tabelle 8.1 zu einer zunehmenden Rotverschiebung der ML, anstelle der experimentell gefundenen, gegenüber (3.15) blauverschobenen ML.

Trotz eines großen Satzes an variablen Parametern führt die spektralphotometrische Bestimmung der Partikelgrößen nach (3.15) zu deutlich kleineren Partikeln mit $\langle d \rangle \leq 1,0 \text{ nm}$ gegenüber den elektronenmikroskopisch bestimmten Partikelgrößen von $\langle d \rangle = 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$ in Probe A200 und A400 und $\langle d \rangle = 3,0 \dots 4,4 \text{ nm}$ in Probe A600. Diese Unterschiede der Partikelgrößen konnten weder durch Modifikation in der Breite der Verteilung, noch durch Modifikation der in (3.15) eingehenden Parameter, noch durch eine angenommene Kern-Hülle-Struktur behoben werden. Die eingangs des Kapitels angenommene Modifikation des Glases in der Umgebung der Silberpartikel konnte damit nicht durch eine erfolgreiche Beschreibung der Silberpartikelgröße verifiziert werden. Lediglich die Annahme einer zusätzlichen, zwar optisch wirksamen, jedoch nicht im TEM sichtbaren Mode von Silberpartikeln mit $d \approx 0,5 \text{ nm}$ erscheint möglich. Die hier experimentell gefundene Blauverschiebung der ML mit deutlicher Verbreiterung der SPR-Absorption gegenüber der berechneten C-Kurve unterscheidet sich von den experimentellen Ergebnissen einer Rotverschiebung bei einer Partikelbildung im Glas oberhalb von T_G von Smithard [Smi73], Berg et al. [BBH91] und Kipke et al. [BKJKR05].

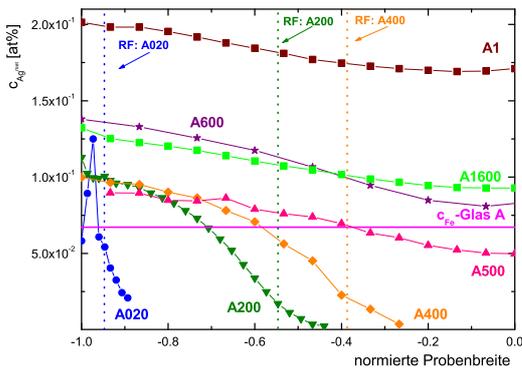


Abbildung 8.5.: Spektralphotometrisch nach (3.15) bestimmte tiefenabhängige Silbermetallkonzentration $c_{Ag^{met}}$

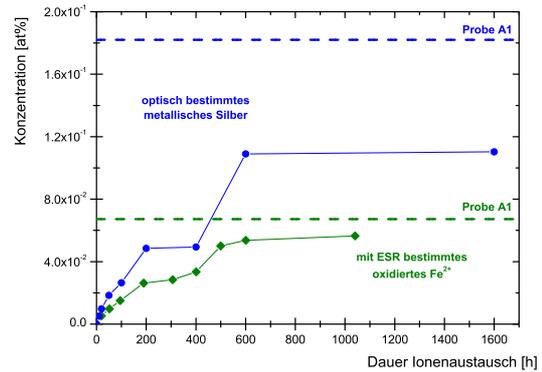


Abbildung 8.6.: Integrale Konzentration von oxidiertem Fe^{2+} (ESR-grün) und metallischem Silber (Optik-blau) während des Ionenaustausches, mit Probe A1 als Referenz

Die Frage, ob diese Differenzen zwischen theoretischer Beschreibung und Experiment lediglich auf eine ungenügende Anpassung der freien Parameter an das untersuchte System zurückzuführen sind oder ob diese eine echte Diskrepanz zur quasistatischen Näherung nach G. Mie darstellen, soll durch eine Untersuchung der Fläche der SPR erfolgen, die als dritter Parameter in die Dipolnäherung nach (3.15) eingeht. Der Flächenkoeffizient ε_f als Proportionalitätsfaktor zwischen Volumenkonzentration der Partikel und Fläche der SPR kann dabei mit Hilfe der TEM- und ESR-Untersuchungen zur Silberpartikelbildung im Glas abgeschätzt werden. Die vorgelegten systematischen TEM-Untersuchungen zur Kinetik der Silberpartikelbildung erlauben dabei Aussagen zur Evolution der Partikelensembles, die über die bisher in der Literatur zu findenden Aussagen hinsichtlich der Gültigkeitsbereiche von (3.15) hinausgehen, welche wie z.B die von Kreibig et al [KvF69] oder Smithard [Smi73] aus stichprobenartigen TEM-Untersuchungen von Silberpartikeln mit $\langle d \rangle > 10 \text{ nm}$ erhalten wurden.

8.1.3. Bestimmung des Anteils von Silberpartikeln aus der SPR

Der Flächenkoeffizient ε_f ist nach Abbildung 4.6. weitgehend unabhängig von der Partikelgröße und liefert als Proportionalitätsfaktor mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes den Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil der Silberpartikel und der Fläche der experimentell bestimmten Spektren. Aus dem spektralphotometrisch bestimmten Volumenanteil der Silberpartikel kann dann die Konzentration des in Silberpartikeln ausgeschiedenen metallischen Silbers, die Silbermetallkonzentration $c_{Ag^{met}}$, ermittelt werden.

Die in Abbildung 8.5 dargestellte Silbermetallkonzentration $c_{Ag^{met}}$ nimmt bei allen Proben mit zunehmender Tiefe ab und erreicht in der Nähe der RF den Wert Null, ganz entsprechend auch zu den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen. Mit zunehmender Prozessdauer dehnt sich der partikelhaltige Probenbereich in das Glasinnere aus. Für eine feste Tiefe kommt es dabei zu einem allmählichen Anstieg der Silbermetallkonzentration. Ausgehend vom Probenrand stellt sich für Tiefen $< 10 \dots 20 \mu\text{m}$ bereits bei den Proben A200 und A400 eine feste Silbermetallkonzentration mit zunächst $c_{Ag^{met}} \approx 0,1 \text{ at}\%$ ein. Diese feste Silbermetallkonzentration wird bis einschliesslich $t_{IEx} \leq 500 \text{ h}$ in Probe A500 auch bei fortschreitender Partikelbildung für keine Tiefe überschritten. Das Wachstum der Partikel nach Auflösen der RF in Probe A600 führt im gesamten Probenquerschnitt zu einer Zunahme der Extinktion durch die Silberpartikel, wie die Zunahme der Silbermetallkonzentration zeigt. Die sich einstellende Silbermetallkonzentration

ist in Probe A600 in der Mitte geringer als am Rand. In Probe A1600 wird gegenüber Probe A600 nach weiterer Wärmebehandlung im Rahmen der Messgenauigkeit keine Zunahme der Silbermetallkonzentration mehr gefunden. Der Konzentrationsgradient in Probe A1600 nimmt im Probenquerschnitt gegenüber der Probe A600 zwar geringfügig ab, ist aber immer noch feststellbar. Während des Partikelwachstums nach Aufhebung der Wachstumshemmung nimmt die im Randbereich bei Probe A500 und A600 bestimmte Silbermetallkonzentration etwa um den Faktor 1,4 zu.

Den Auswertungen von ML und FWHM zufolge kann eine Mode sehr kleiner Silberpartikel mit etwa $d^I = 0,5 \text{ nm}$ zusätzlich zur Mode der mit TEM ausgewerteten Silberpartikel ($d^{TEM}(A200) = 1,7 \text{ nm}$ und $d^{TEM}(A200) = 3,4 \text{ nm}$) angenommen werden. Die damit spektralphotometrisch bestimmten, durchschnittlichen Partikelgrößen sollten somit jeweils bei $\bar{d} = 1,0 \text{ nm}$ in Übereinstimmung zu den Berechnungen liegen. Zur gesamten Partikelkonzentration c^P müssen demzufolge deren Anteile $c^I(A200) = 0,6 c^P$ und sowie $c^I(A600) = 0,8 c^P$ beitragen. Bei der gemessenen Zunahme des Volumenanteils um den Faktor $1,4 = 7/5$ muss dann die Partikelkonzentration der im TEM sichtbaren Partikelmode mit fortschreitender Prozessdauer auf $c^{TEM}(A600) = 9/40 c^{TEM}(A200) \approx 1/4 c^{TEM}(A200)$ abnehmen. Die Partikelkonzentration der lediglich spektralphotometrisch detektierbaren Silberpartikel mit $d^I = 0,5 \text{ nm}$ nimmt dabei zwar ebenfalls ab, jedoch nur um den Faktor $c^I(A600) = 3/5 c^I(A200) \approx 1/4 c^{TEM}(A200)$. Diese spektralphotometrisch ermittelten geringeren Partikelkonzentrationen erfordern also einen Reifungsprozess, wie er als Ostwaldreifung bekannt ist. Dabei findet eine Umlösung bei konstantem Ausscheidungsvolumen statt, bei der kleinere Partikel zugunsten des Wachstums größerer Partikel aufgelöst werden. Es müsste demnach gleichzeitig eine Erhöhung des Ausscheidungsvolumens und eine Umlösung des bereits ausgeschiedenen Silbers durch diffusive Prozesse erfolgen. Damit beide Prozesse mit Abnahme der freien Enthalpie des Systems gleichzeitig ablaufen können, müsste der Beitrag durch Umlösung den Beitrag aus der Erhöhung des Ausscheidungsvolumens übertreffen. Nach dem Ende der Volumenzunahme müsste die Ostwaldreifung als alleiniger Prozess zu einer weiteren deutlichen Partikelvergrößerung bei konstantem Ausscheidungsvolumen führen. Mit insgesamt $t = 1600 \text{ h}$ bei $T = 330^\circ\text{C}$ zeigen die Auswertungen an Probe A1600 jedoch optisch keine signifikanten Veränderungen des Partikelensembles gegenüber Probe A600 an. Nach etwa $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ und bei $c^I(A600) = 0,8 c^P$ ist die Ostwaldreifung somit scheinbar abrupt beendet, ohne dass es Anzeichen für die vollständige Auflösung einer Mode sehr kleiner Silberpartikel gibt. Für ein solches plötzliches Ende der Ostwaldreifung lassen sich jedoch keine energetischen Gründe finden.

Ein weitere Möglichkeit für das Auftreten sehr kleiner Partikel mit $\langle d \rangle \approx 0,5 \text{ nm}$ ist deren Bildung bei Abkühlung der Proben aus der Glasschmelze. Die optischen Spektren setzen sich dann aus den bei $T = 330^\circ\text{C}$ entstandenen und modifizierten Silberpartikeln, die im TEM sichtbar sind und den bei der Abkühlung entstandenen Partikeln zusammen. In diesem Falle würde eine Ostwaldreifung bei $T = 330^\circ\text{C}$ nur die im TEM sichtbare Mode von Silberpartikeln betreffen. Jedoch ist auch hier kein plausibler Grund für ein Ende der Ostwaldreifung nach etwa $t_{IEx} \approx 600 \text{ h}$ zu erkennen. Somit lässt sich die Annahme einer zusätzlichen Mode sehr kleiner Silberpartikel mit $\langle d \rangle \approx 0,5 \text{ nm}$ nicht in die optisch erfassten Änderungen der Silbermetallkonzentration integrieren.

Die Probe A1 nach $t_{IEx} = 400 \text{ h}$ bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ und nachfolgenden zweistufigen Temperungen bei $T = 410^\circ\text{C}$ für insgesamt $t = 744 \text{ h}$ zeigt gegenüber den nur bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ ausgetauschten Proben einen erhöhten Wert der Silbermetallkonzentration. Gegenüber den Proben A200/A400 steigt die Silbermetallkonzentration am Rand etwa um den Faktor 2 an. Der optisch gemessene Anstieg der Silbermetallkonzentration zwischen den Proben A600 und A1 ist nach den ESR-Messungen von Kapitel 5.2. von einer Oxidation des vorhandenen Fe^{2+}

begleitet, wobei die Fe^{2+} -Konzentration von $c_{\text{Fe}^{2+}}(\text{A600}) = 0,01 \text{ at}\%$ auf $c_{\text{Fe}^{2+}}(\text{A1}) = 0,00 \text{ at}\%$ abnimmt. In Probe A1 könnte der leichte Abfall der Silbermetallkonzentration zur Probenmitte hin auch von Verzerrungen der Extinktionsbande durch die Messbereichsgrenze der optischen Dichte des Spektralphotometers verursacht sein.

Im Randbereich der Proben A200 und A400 sowie in der gesamten Probe A600 liegt die spektralphotometrisch bestimmte Silbermetallkonzentration oberhalb der Fe^{2+} -Konzentration im Ausgangsglas. Ein Vergleich der daraus ermittelten integralen Silbermetallkonzentration mit der aus ESR-Messungen bekannten Konzentrationsabnahme des Fe^{2+} durch Oxidation in Abbildung 8.6 zeigt für alle Ionenaustauschzeiten durchweg eine höhere Silbermetallkonzentration als sich aus der Oxidation des Fe^{2+} ergibt. Das Verhältnis der Konzentrationen von metallischem Silber zu oxidiertem Eisen während des Ionenaustausches beträgt etwa 1,8. Nach der vollständigen Oxidation des gesamten Fe^{2+} in Glas A (Kapitel 5.2.) liegt dieses Verhältnis für Probe A1 bei etwa 3. Dieser Befund erfordert die Wirksamkeit von weiteren Reduktionsmechanismen, sofern die Konzentration $c_{\text{Ag}^{\text{met}}}$ quasistatisch nach G. Mie [Mie08] zutreffend ermittelt werden kann.

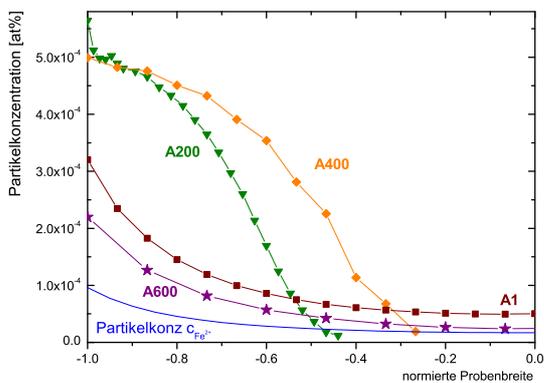


Abbildung 8.7.: Tiefenabhängige Partikelkonzentrationen während des Ionenaustausches und bei nachfolgender Temperung

Für die Betrachtung der Partikelbildungsprozesse ist die Bestimmung der Partikelkonzentrationen ein wichtiges Hilfsmittel. Unabhängig von der fehlenden Anpassung der Partikelgrößen an ML und FWHM der Spektren kann mit Hilfe der elektronenmikroskopisch bestimmten Größenverteilungen die Partikelkonzentration abgeschätzt werden. Dafür wurde aus den Partikelgrößenverteilungen der Erwartungswert des Partikelvolumens bestimmt. Aus den optisch bestimmten Silbermetallkonzentrationen nach Abbildung 8.5. sowie den Erwartungswerten des Partikelvolumens kann dann die mittlere Partikelkonzentration bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.7. dargestellt.

Die Proben, in denen eine RF auftritt, zeigen tiefenunabhängige Partikelgrößenverteilungen mit $\langle d \rangle \approx 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$. Für die Bestimmung der Partikelkonzentration wurde ein Verteilung mit $\langle d \rangle = 1,8 \text{ nm}$ und $2\sigma = 0,7$ zugrundegelegt. Die Partikelkonzentrationen in den Proben A200 und A400 folgen damit einem Profil, das in etwa dem der Silbermetallkonzentration nach Abbildung 8.5. entspricht.

Die Proben, in denen eine RF auftritt, zeigen tiefenunabhängige Partikelgrößenverteilungen mit $\langle d \rangle \approx 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$. Für die Bestimmung der Partikelkonzentration wurde ein Verteilung mit $\langle d \rangle = 1,8 \text{ nm}$ und $2\sigma = 0,7$ zugrundegelegt. Die Partikelkonzentrationen in den Proben A200 und A400 folgen damit einem Profil, das in etwa dem der Silbermetallkonzentration nach Abbildung 8.5. entspricht.

Nach einsetzendem Partikelwachstum in Probe A600 folgt das Profil der Erwartungswerte $\langle d \rangle$ dem für die Probe A1 gefundenen quadratischen Tiefenprofil nach (6.1) (Abbildung 7.5.) mit einer normierten Standardabweichung von $\sigma / \langle d \rangle = 0,2$. Das Konzentrationsprofil fällt für die Proben A600 und A1 vom Rand zur Mitte hin ab. Die größeren Partikelkonzentrationen von Probe A1 gegenüber A600 folgen aus den größeren, spektralphotometrisch ermittelten Silbermetallkonzentrationen in Probe A1 (Abbildung 8.5.). Ergibt sich der Volumenanteil des metallischen Silbers durch eine Redoxreaktion ausschliesslich mit Fe^{2+} , so folgt die Partikelkonzentration nach (6.2) für Glas A (blau).

Ein Vergleich der Partikelkonzentrationen vor der Auflösung der RF (Proben A200 und A400) mit den Partikelkonzentrationen nach der Auflösung der RF (Probe A600) zeigt eine deutlich abnehmende Partikelkonzentration. Nach Auflösung der RF in Probe A600 verdoppelt

sich am Rand die Partikelgröße mit Erwartungswerten von etwa $\langle d \rangle (A400) = 1,5 \text{ nm}$ auf $\langle d \rangle (A600) = 3,0 \text{ nm}$, wobei sich das Partikelvolumen in etwa verachtfacht. Bei einem Konzentrationsanstieg des metallischen Silbers am Rand um lediglich $1,4 = 7/5$ muss demzufolge die Partikelkonzentration um den Faktor $7/40 \approx 8/40 = 1/5$ abnehmen. Nach einer zusätzlichen Temperung von Probe A600 bei $T = 330^\circ\text{C}$ und $t = 1000 \text{ h}$ können in Probe A1600 gegenüber Probe A600 jedoch optisch keine Änderungen in den größenabhängigen SPR-Parametern ML und FWHM und damit des Partikelensembles gefunden werden. Das zwischen $t_{IEx} = 400 \text{ h}$ und $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ einsetzende Wachstum der Partikel ist offensichtlich nach $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ bereits weitgehend beendet, obwohl die spektralphotometrisch bestimmte Silbermetallkonzentration eine Erhöhung des Ausscheidungsvolumens während des Wachstums zwischen $t_{IEx} = 400 \text{ h}$ und $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ anzeigt. Innerhalb der spektralphotometrischen Bestimmung der Silbermetallkonzentration kann eine Größenzunahme der Partikel durch eine Ostwaldreifung auch bei Verwendung der mit TEM bestimmten Partikelgrößen ausgeschlossen werden.

Die kleineren Silberpartikel bei $t_{IEx} \leq 400 \text{ h}$ könnten auch als eine eigenständige Phase optischer absorbierender Partikel betrachtet werden. Deren Auflösung sollte zum Wachstum der größeren Silberpartikel nach $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ beitragen und so zu einer Abnahme der Partikelkonzentration führen. Die größenabhängigen SPR-Parameter ML und FWHM in den Abbildungen 8.1. und 8.2. zeigen jedoch für alle Proben tiefenabhängig ein sehr ähnliches Verhalten. Die spektralphotometrischen Untersuchungen zeigen damit keine Hinweise auf die Existenz und die Auflösung einer Spezies von Silberpartikeln mit eigenständiger optischer Absorption. Die Konzentrationsabnahme der Silberpartikel zwischen $t_{IEx} = 400 \text{ h}$ und $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ nach Abbildung 8.7. erscheint somit unrealistisch. Die in den TEM-Abbildungen A.2. und A.3. sichtbare Abnahme der Partikelkonzentration sollte demzufolge auf die Auflösung der optisch nichtabsorbierenden, silberhaltigen Partikel der Zwischenphase zurückzuführen sein. Es gibt sowohl nach Kapitel 8.1.1. als auch nach Kapitel 7. keine belastbaren experimentellen Hinweise auf Prozesse, die zu einer Auflösung bereits gebildeter metallischer Silberpartikel führen könnten.

Wird bei der Auswertung der optischen Spektren die aus den TEM-Größenprofil von Probe A1 und der vorhandenen Menge oxidierbaren Fe^{2+} bestimmte Partikelkonzentration nach (6.2) zugrundegelegt, so kann daraus größenabhängig der Flächenkoeffizient nach (3.8b) bestimmt werden. Für den Vergleich der SPR-Extinktionen unter der Annahme konstanter Partikelkonzentrationen muss die Bildung metallischer Partikel durch Phasentransformation weitgehend abgeschlossen sein. Dieses Kriterium sollte bereits für Probe A200 in einer Tiefe von $10 \mu\text{m}$ erfüllt sein. In dieser Tiefe wurden zwischen den Proben A200 und A400 keine Änderungen der Spektren gemessen. Damit kann für diese Tiefe aus experimentell bestimmten Extinktionen eine Zunahme des spezifischen Flächenkoeffizienten ε_f^{exp} gegenüber dem theoretisch erwarteten Flächenkoeffizienten ε_f^{th} nach (3.15) und Abbildung 4.6 abgeschätzt werden. So ergeben sich die größenabhängigen Flächenkoeffizienten für $\langle d \rangle \approx 1,8 \text{ nm}$ zu $\varepsilon_f^{exp} = 10,3 * \varepsilon_f^{th}$ (A200 und A400) sowie für $\langle d \rangle \approx 3,0 \text{ nm}$ zu $\varepsilon_f^{exp} = 2,4 * \varepsilon_f^{th}$ (A600) und $\varepsilon_f^{exp} = 3,6 * \varepsilon_f^{th}$ (A1). Eine größenabhängige Zunahme des Flächenkoeffizienten von $\varepsilon_f^{A200} \approx 3 * \varepsilon_f^{A600}$ wird auch bei einem angenommenen systematischen Fehler in der Konzentrationsbestimmung des metallischen Silbers gefunden. Ein systematischer Fehler in der Partikelkonzentrationsbestimmung tritt dann auf, wenn Silber zusätzlich zur Fe^{2+} -Oxidation auch durch weitere Prozesse reduziert wird. Diese ist z.B. bei einer Silberpartikelbildung nach thermischer Dekomposition aus einer Zwischenphase nach (2.4b) zu erwarten. Die mit abnehmender Partikelgröße zunehmenden Flächenkoeffizienten entsprechen dabei abnehmenden Relaxationszeiten. Diese Abnahme der Relaxationszeiten fällt dabei deutlich stärker aus, als es aufgrund einer auf die Partikelgröße beschränkten mittleren freien Weglänge der Elektronen nach (3.12) zu erwarten ist.

8.1.4. Schlussfolgerungen zur SPR für Partikelgrößen $\langle d \rangle < 5 \text{ nm}$

Das experimentell gefundene zeit- und tiefenabhängige Verhalten der SPR von sehr kleinen Silberpartikeln mit $\langle d \rangle < 5 \text{ nm}$ deutet auf einen signifikanten Einfluss der Glasumgebung bzw. der Glas-Silberpartikel-Grenzfläche hin. Durch die Partikelbildung beim Ionenaustausch wird die Glasumgebung bzw. die Glas-Silberpartikel-Grenzfläche tiefenabhängig modifiziert, während im Probeninneren die Glasumgebung bzw. die Glas-Silberpartikel-Grenzfläche keine Tiefenabhängigkeit aufweisen.

Die optisch angeregte SPR der durch TEM charakterisierten Partikelensembles konnte für Partikelgrößen $\langle d \rangle < 5 \text{ nm}$ nicht mit der quasistatischen Beschreibung nach G. Mie [Mie08] in Übereinstimmung gebracht werden. Dabei wurden für alle drei untersuchten SPR-Parameter ML, FWHM und Fläche Abweichungen gegenüber (3.15) gefunden. Erstmals konnte durch Berücksichtigung der Partikelbildungskinetik für sehr kleine Silberpartikel eine signifikante Zunahme der Absorption gegenüber den Erwartungen nach (3.15) experimentell nachgewiesen werden. Bei den sehr kleinen Silberpartikeln muss deshalb eine ungenügende Beschreibung der SPR durch (3.15) mit den darin eingehenden Randbedingungen nach (3.14) sowie der partikelgrößenabhängig modifizierten dielektrischen Funktion durch (3.12) festgestellt werden.

Auf eine mögliche Deutung der Zunahme der Extinktion mit abnehmender Partikelgröße führen die Untersuchungen zur Relaxation der SPR von Voisin et al. [VCF⁺00] aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Arbouet et al. [AVL⁺03] aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Die mit abnehmender Partikelgröße unterhalb von $\langle d \rangle < 10 \text{ nm}$ abnehmenden Relaxationszeiten weisen auf stärkere Wechselwirkungen der im Leitungsband befindlichen Metallelektronen sowohl untereinander bzw. nach [Kre95] mit den d^{10} -konfigurierten Rumpfelektronen als auch mit dem Kristallgitter hin. Quantenmechanische Rechnungen von Lermé et al. [LPC⁺99] ergaben ebenfalls für kleiner werdende Silberpartikel eine zunehmende Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem Kristallgitter. Die an makroskopischen Körpern bestimmte dielektrische Funktion von Silber kann damit nicht mehr durch (3.12) partikelgrößenabhängig modifiziert werden. Bei kleiner werdenden Partikelgrößen sollte die zunehmende Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Rumpfelektronen und dem Kristallgitter der Silberpartikel zu einer Zunahme der optischen Absorption führen.

Der Befund einer Zunahme der Extinktion mit kleiner werdenden Partikelgrößen entspricht tendenziell auch den Erwartungen der Theorie nach Feibelman [FG86]. Bei Anregung der SPR führt die dynamisch modifizierte Partikeloberfläche zur zusätzlichen Anregung eines weiteren longitudinalen Schwingungsmodes. Dieser führt außerdem zu einer Blauverschiebung der ML mit abnehmender Partikelgröße [CKN⁺98], auch entsprechend den Ergebnissen von Kapitel 8.1.1 und Abbildung 8.2. Diese spektrale Einflüsse müssen gerade bei sehr kleinen Partikeln zusätzlich berücksichtigt werden [FG86]. Die bei konstanten, mit TEM bestimmten Partikelgrößen gefundenen tiefenabhängigen ML und FWHM in den Proben A200 und A400 könnten auch durch eine tiefenabhängig modifizierte Grenzfläche bzw. Partikelumgebung verursacht sein. Für eine genauere experimentelle Bestimmung der Prozesse während des Partikelwachstums wäre eine unabhängige quantitative Bestimmung des metallischen Silbers und der Trennstellenauerstoffe im Glas, z.B. durch RKWS und/oder XPS, erforderlich.

8.2. Veränderungen an der Absorptionskante während des Partikelbildungsprozesses

8.2.1. Auswertung der Absorptionskante in den Tiefenprofilen

Die Absorptionskante wird durch die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen des Valenz- und Leitungsbandes bestimmt. Für ihre Auswertung bietet sich wegen der Mittelung über Gebiete mit unterschiedlichen Partikelgrößen, sowie damit einhergehender möglicher Brechzahländerungen in den integralen Spektren lediglich die tiefenabhängige Absorptionsspektroskopie an. Die für die Messungen erforderliche geringe Probendicke ($\approx 10\mu\text{m}$) ermöglicht trotz der auftretenden hohen Absorptionen eine Auswertung der Form der Absorptionskante bis an die Grenze des gerätetechnisch möglichen Wellenlängenbereiches von $\lambda = 250\text{ nm}$. Dadurch konnten Veränderungen sowohl der Urbach-Energie E_U , als auch des optischen Bandabstandes E_O als Folge des thermochemischen Prozessierens festgestellt werden.

Nach [MSH66, MSN66] wird das Leitungsband in Alkali-Silikat-Gläsern durch das niedrigste s-Band der Alkaliionen, im vorliegenden Glas das der Na^+ -Ionen, aufgebaut. Dessen Änderungen durch den Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch sollen wegen der nur geringen Na^+ -Konzentrationsänderungen vernachlässigt werden. Die beobachteten Änderungen an der Absorptionskante können nach [SG68] den durch die unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen bei der Glasherstellung verursachten Änderungen der $[\text{Fe}(-\text{O}-\text{Si}\equiv)_3]$ Bindungen im Valenzband zugeschrieben werden.

Die Darstellung des $E_O(E_U)$ -Verlaufes in Abbildung 8.8. liefert einen Überblick über die Veränderungen an der Bandkante während des thermochemischen Prozessierens. Mit fortschreitender Partikelbildung und damit fortschreitendem Redox-Prozess ist eine Verringerung des

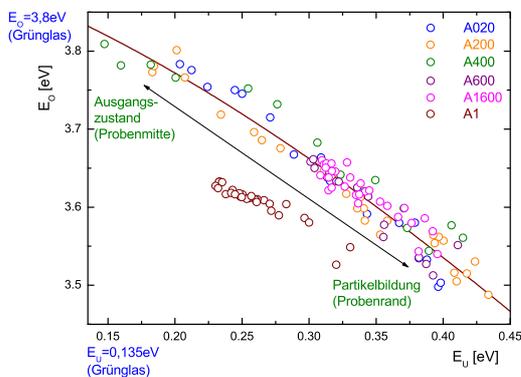


Abbildung 8.8.: Korrelation von E_O und E_U während der Partikelbildung

optischen Bandabstandes bei gleichzeitigem Anstieg der Urbach-Energien zu beobachten. Damit nimmt sowohl die Dichte lokalisierter Zustände am Rand der Bänder zu, wie sich auch die Bandoberkante der delokalisierten Zustände des Valenzbandes in die Bandlücke hinein verschiebt. Für alle bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ ausgetauschten Proben konnte unabhängig von der Ionenaustauschdauer eine gleichartige Korrelation in der Änderung des optischen Bandabstandes und der Urbach-Energie gefunden werden. Dieser $E_O(E_U)$ -Verlauf weist auf eine systematische Änderung der an der Absorptionskante sichtbaren Bandstruktur während des Prozessierens bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ hin. Die Temperaturerhöhung auf $T_1 = 410^\circ\text{C}$ nach $t_{IEx} \approx 400\text{ h}$ bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ führt in Probe A1 zu geringeren Werten von E_U . Dadurch wird der $E_O(E_U)$ -Verlauf gegenüber den anderen Proben modifiziert. Diese Modifizierung nach der Temperaturerhöhung auf $T_1 = 410^\circ\text{C}$ gegenüber $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ zeigt eine geänderte Bandstruktur einer offensichtlich relaxierten Probe A1, die zu einer verringerten Dichte lokalisierter Zustände an der Oberkante des Valenzbandes führt. Es gibt in der Darstellung keinen Hinweis darauf, dass die Ausbildung der SPR mit zunehmendem Volumenanteil an Silberpartikeln Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse hat.

In Abbildung 8.9. ist die Änderung der Urbach-Energie E_U für unterschiedliche Austauschdauern tiefenabhängig dargestellt. Während des Ionenaustausches bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ nimmt

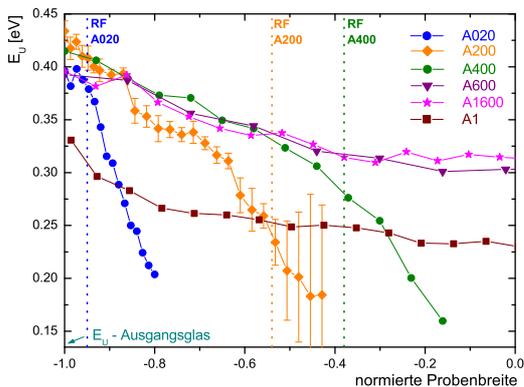


Abbildung 8.9.: Tiefenabhängige Veränderung von E_U bei unterschiedlichem Prozessieren

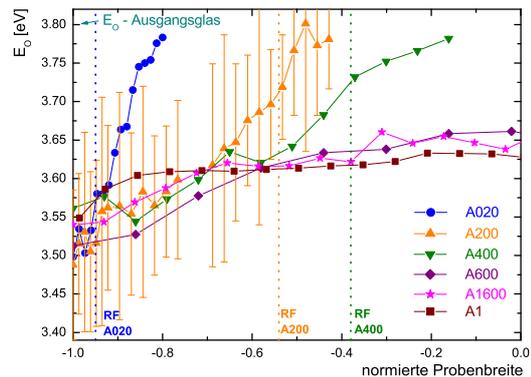


Abbildung 8.10.: Tiefenabhängige Veränderung von E_O bei unterschiedlichem Prozessieren

die Urbach-Energie E_U vom Rand zur Mitte ab. Die Abnahme der Urbachenergie fällt mit zunehmender Austauschdauer weniger steil aus. Auch in den vollständig durchgefärbten Proben A600 und A1600 ist eine Abnahme der Urbachenergien vom Rand zum Probeninneren sichtbar, wobei dann aber die Urbach-Energien für das Ausgangsglas von $E_U = 0,125 \text{ eV}$ durchgängig deutlich überschritten werden. Nach der Temperaturerhöhung auf $T_1 = 410^\circ\text{C}$ in Probe A1 wurde gegenüber den Proben A600 und A1600, welche ebenfalls Silberpartikel im gesamten Probenquerschnitt aufweisen, ein geringerer Wert der Urbach-Energie gefunden. Die Partikelbildung bei $T = 330^\circ\text{C}$ wird also von einem durch E_U charakterisierten Anstieg in der Dichte lokalisierter Zustände oberhalb des Valenzbandes begleitet. Deren Dichte nimmt nach einer Probenbehandlung bei erhöhter Temperatur wieder ab, was auf eine Relaxation dieser bei der Partikelbildung induzierten lokalisierten Zustände hindeutet.

Der optische Bandabstand E_O , dargestellt in Abbildung 8.10., nimmt bei allen Proben mit zunehmender Probertiefe zu. Dieser Anstieg des optischen Bandabstandes fällt mit zunehmender Austauschdauer weniger steil aus. Für die vollständig verfärbten Proben wird der Wert des Ausgangsglases von $E_O = 3,8 \text{ eV}$ im gesamten Probenquerschnitt nicht mehr erreicht. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind für den optischen Bandabstand keine Unterschiede zwischen der Probe A1 und den Proben A600 und A1600 erkennbar. Die vom Rand her einsetzende Partikelbildung führt damit zu einer Verringerung des optischen Bandabstandes, so dass sich die Oberkante des Valenzbandes in die Bandlücke hinein verschiebt. Für alle Proben wird die größte Abnahme des optischen Bandabstandes gegenüber dem Wert des Ausgangsglases am Probenrand gefunden. Es sind keine Veränderungen im optischen Bandabstand bei einer Temperaturerhöhung sichtbar.

Bei den Proben A020 bis A400, in welchen eine RF auftritt, weichen in der Probenmitte die Werte für E_U und E_O nur geringfügig von den Werten des Ausgangsglases ab. Mit zunehmender Prozessdauer gibt es bereits bei den Proben A200 und A400 ein am Rand beginnendes und ein sich ins Innere der Probe erstreckendes Gebiet, in dem sich Urbach-Energie und optischer Bandabstand nicht mehr messbar ändern. Sie erreichen in diesen Probertiefen die tiefenabhängigen Werte der Proben A600 und A1600 bei fortgeschrittener Partikelbildung. Damit sind während des Partikelwachstums zwischen $t_{IE,x} = 400 \text{ h}$ und $t_{IE,x} = 600 \text{ h}$ am Probenrand keine Veränderungen an der Absorptionskante mehr detektierbar.

In keiner Probe nach Auflösung der RF erreichen die Änderungen von E_U und E_O während der Partikelbildung im Probeninneren die Werte der Randbereiche. Die Dichtezunahme lokalisierter Zustände oberhalb des Valenzbandes wie auch die Verschiebung der Oberkante des

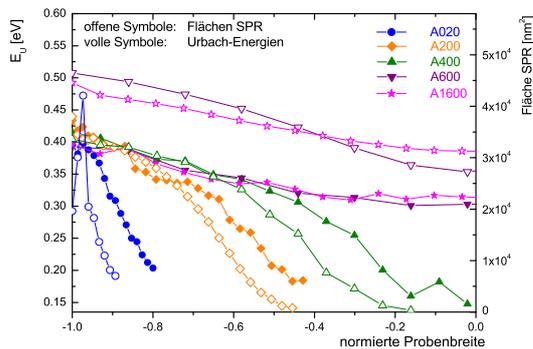


Abbildung 8.11.: Tiefenabhängige Veränderung der Urbach-Energie während des Ionenaustausches, vergleichend mit der Entwicklung der Fläche der SPR

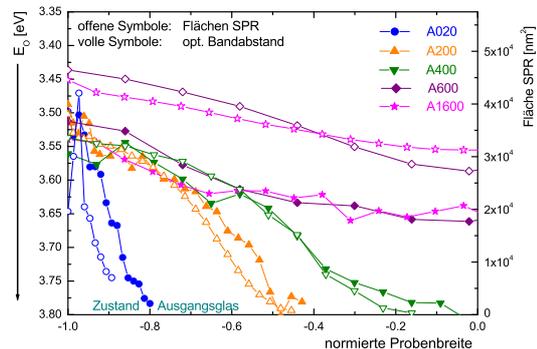


Abbildung 8.12.: Tiefenabhängige Entwicklung des optischen Bandabstandes während des Ionenaustausches, vergleichend mit der Entwicklung der Fläche der SPR

Valenzbandes fällt damit in der Nähe der Probenoberfläche deutlicher aus als im Probeninneren. Das thermochemische Prozessieren führt somit im Inneren der Probe zu einer geringeren Änderung der Bandstruktur als an deren Rand. Eine Tendenz zur Angleichung der Werte im gesamten Probenquerschnitt ist sowohl für E_U als auch für E_O im Rahmen der verwendeten Prozesszeiten bei $T_{IEx} = 330^\circ C$ nicht zu erkennen. Dies gilt auch für die zusätzliche Temperung von Probe A600 bei $T_{IEx} = 330^\circ C$ für $t = 1000 h$ (Probe A1600).

Für eine Diskussion der Änderungen an der Absorptionskante des Glases, die mit der Partikelbildung einhergehen, können die Änderungen von Urbach-Energie und optischem Bandabstand zusammen mit der Herausbildung der Fläche unterhalb der SPR-Extinktionsbande betrachtet werden. Hierfür sind E_U in Abbildung 8.11. und E_O in Abbildung 8.12. gemeinsam mit den Flächen der SPR mit dargestellt. Die Skalierungen wurden so gewählt, dass die Abszisse dem Ausgangszustand des Glases entspricht und am Probenrand die Werte für E_U und E_O mit der Fläche der SPR bei den Proben A200 und A400 übereinander liegen. Mit dieser Darstellung sollen Aussagen über mögliche Zusammenhänge zwischen der anhand der Fläche der Extinktionsbande erkennbaren Partikelbildung und der an der Änderung der Absorptionskante sichtbaren Redox-Reaktion zwischen Ag^+ und Fe^{2+} gefunden werden.

In Probe A020 fällt die Urbach-Energie weniger steil ab, als die vergleichbar normierte SPR (Abbildung 8.11.). Somit sind im Probeninneren für E_U bereits gegenüber dem Ausgangsglas erhöhte Werte zu finden, bevor in dieser Tiefe eine optisch detektierbare SPR von Silberpartikel gefunden wird. Dieses tiefenabhängige Verhalten von E_U gegenüber der SPR ist auch bei längeren Prozesszeiten in Probe A200 und A400 noch zu finden. Erst nahe am Probenrand und mit deutlicher Entfernung von der RF verläuft der Anstieg von E_U und SPR synchron. Gegenüber dem Ausgangsglas nimmt die Urbach-Energie E_U und demzufolge die Dichte der lokalisierten Zustände oberhalb des Valenzbandes damit schon während der Redoxreaktion im noch unverfärbten Glas zu und begleitet so die Bildung von nichtmetallischen Vorläufern der Silberpartikel. Erst mit dem Versiegen der Redoxreaktion bei ausreichend fortgeschrittener Partikelbildung in größerer Entfernung von der RF verläuft E_U weitgehend synchron zur Fläche der SPR.

Der optische Bandabstand E_O verändert sich nach Abbildung 8.12. synchron mit der Zunahme der Fläche der SPR-Extinktion der metallischen Nanopartikel in den Proben A020, A200 und A400. Gegenüber dem Ausgangsglas ist damit keine Abnahme von E_O vor der durch die SPR detektierbaren Bildung der Silberpartikel sichtbar. Der Anstieg der Fläche der SPR-

Extinktionsbande zwischen Probe A400 und A600 ist nicht von einer Änderung von E_O begleitet. Der optische Bandabstand verändert sich also nur während Bildung von Silberpartikeln aus der Zwischenphase nahe der RF. Durch die Partikelbildung wird somit ganz offensichtlich auch das Glas selbst geändert. Es ist naheliegend anzunehmen, dass durch die Transformation der Zwischenphase zu Silberpartikeln die Verschiebung von E_O induziert wird. Dabei verschiebt sich die Oberkante des Valenzbandes, das durch die an $[\text{Fe}(-\text{O}-\text{Si}\equiv)_3]$ gebundenen Sauerstoffe gebildet wird. Die wahrscheinlichste Ursache für den dadurch geänderten optischen Bandabstand ist eine Änderung der Koordinationsumgebung des Fe^{3+} , welche folglich der Redoxreaktion zeitlich verzögert und an die Partikelbildung gekoppelt, nachläuft. Da der Sauerstoff durch die Transformation bei der Partikelbildung in seinem Koordinations- und Bindungsverhalten modifiziert wird, sollte dieser für die Veränderungen an der Absorptionskante ursächlich verantwortlich sein. Alternativ lässt sich auch eine andere Art einer durch die Transformation induzierte Relaxation der Fe^{3+} -Umgebung oder eine Änderung der Bandstruktur durch den Einbau der Reaktionsprodukte der Transformation in das Glas als Grund für den Anstieg von E_O annehmen. Eine genaue Beschreibung der empirisch gefundenen Änderungen an der Bandoberkante erfordert jedoch eine theoretische Fundierung durch *ab-initio* Bandstrukturberechnungen für das Glas, in die experimentell bestimmte Veränderung der Umgebung der Fe^{3+} während und nach der Fe^{2+} -Oxidation eingehen müssten.

In den Proben A600, A1600 und A1 wird sowohl für die Urbach-Energie E_U als auch für den optischen Bandabstand E_O in der Probenmitte eine geringere Änderung als am Probenrand gefunden. Die Änderungen an der Absorptionskante des Glases deuten darauf hin, dass in der Probenmitte etwas weniger Fe^{2+} umgesetzt wird als am Probenrand und sich so die Gleichgewichtslage der Redox-Reaktion im Inneren des Glases zugunsten der Reaktanten verschiebt. Es ist auch möglich, dass ein tiefenabhängig modifiziertes Relaxationsverhalten des Glases die Änderungen von E_U und E_O tiefenabhängig begrenzt. Einer tiefenabhängigen Verschiebung der Gleichgewichtslage der Redoxreaktion bzw. modifizierten Transformation entspricht auch die Auswertung der Fläche der SPR, die in Abbildung 8.5. bei den Proben A500, A600 und A1600 zumindest qualitativ auf eine Abnahme der Silbermetallkonzentration in der Probenmitte gegenüber dem Probenrand hinweist. In beiden Fällen lässt sich aus dem tiefenabhängigen Verlauf von Urbach-Energie und optischem Bandabstand ein Einfluss des bei der Transformation beteiligten Sauerstoffes auf die Partikelbildung annehmen.

Die tiefenabhängigen Verschiebungen sowohl des optischen Bandabstandes E_O als auch der Urbach-Energie E_U weisen auf tiefenabhängig geänderte Glaseigenschaften hin. Damit ist es prinzipiell möglich, die vom Rand zur Mitte hin blauverschobene ML der SPR dem nach der Transformation tiefenabhängig unterschiedlich geänderten Glas bzw. der tiefenabhängig modifizierten Glas-Silberpartikel-Grenzfläche zuzuordnen. Die zwischen $t_{IEx} = 500 \text{ h}$ und $t_{IEx} = 600 \text{ h}$ optisch festgestellte Zunahme des Ausscheidungsvolumens und der Partikelgrößen lässt sich nicht in einer Änderung der optisch detektierten Absorptionskante wiederfinden. Während des Partikelwachstums zwischen den Proben A500 und A600 sind an der optischen Absorptionskante keine Beiträge der Oxidationsreaktion mit Fe^{2+} mehr sichtbar. Dies entspricht auch den Ergebnissen der ESR-Untersuchungen von Kapitel 5.2, wonach von einem Ende der Redoxreaktion zwischen Silber und Eisen vor dem einsetzenden Partikelwachstum auszugehen ist.

9. Numerische Modellierung der Partikelbildung

Mit den in Kapitel 5.2. vorgelegten ESR-Messungen zum integralen Verlauf der Fe^{2+} -Oxidation stehen erstmals experimentell bestimmte Werte für die Modellierung der Redoxreaktion zur Verfügung. Eine Modifikation des Reduktionsverlaufes von Silber durch andere Reduktionsmittel (z.B. Mn^{2+} als Verunreinigung) wie sie von Klein [Kle86] u. a. Autoren z. B. [Rai02] diskutiert werden, kann dadurch ausgeschlossen werden. Die nachfolgende modellhafte Beschreibung der Redoxreaktion bezieht sich ausschließlich auf den experimentell bestimmten Oxidationsverlauf von Fe^{2+} . Sie erfolgt in Koordinaten der normierten Probenbreite. Silber ist deutlich edler als Eisen, so dass das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite der Hinreaktion liegt. Die Redoxreaktion beginnt mit den Einbringen von Ag^+ in Glas durch Ionenaustausch. Durch die Messung der Fe^{2+} -Oxidation wird die Reaktionskinetik während der Relaxation des durch den Ionenaustausch veränderten Eisenredoxzustandes im Glas verfolgt. Für solche weit vom Reaktionsgleichgewicht entfernten Zustände ist eine irreversible Behandlung der Reaktionskinetik gültig. Die Modellierung kann also auf den irreversiblen Fall beschränkt werden. Die experimentellen Ergebnisse stützen die Vorstellung einer Redoxreaktion zwischen räumlich getrennten Reaktionspartnern. Deren integrale und tiefenabhängige Modellierung soll helfen, die experimentell im Glas gefundenen Prozesse von Redoxreaktion und Partikelbildung besser zu verstehen.

Prinzipiell erscheint es möglich, die integral gemessene Fe^{2+} -Oxidation auch vermittels der konventionellen Vorstellung einer Redoxreaktion durch (2.1) mit anschließender Partikelbildung nach Weyl [Wey53] zu modellieren. Neben einer schlechteren Anpassung an den integral gemessenen Fe^{2+} -Oxidationsverlauf führt deren Modellierung auf mit zunehmender Prozessdauer jeweils abnehmende Reaktionsparameter k_{SK} , k_{CK}^0 ($D_{CK} = D_{Ag}^I$) und D_S . Die experimentellen Befunde zur Bildung von Ag^0 und zur Partikelbildung mit der Ausbildung einer RF, der Lokalisierung der Partikelbildung nahe der RF sowie der auftretende Wachstumshemmung sind ohne weitere, zum Teil drastische, Annahmen nicht in die Modellierung zu integrieren.

9.1. Grundannahmen in der Modellierung

Entsprechend der Glaszusammensetzung (Tabelle 4.1.) tritt Eisen in Form von Fe^{2+} als Reduktionsmittel auf und reduziert das durch den Ionenaustausch eingebrachte ionische Silber. Durch die direkte Verfolgung des Fe^{2+} -Oxidationsverlaufes kann in der Modellierung eine Beschränkung auf eine Redoxreaktion mit den Reaktanten Eisen und Silber erfolgen. Eine Verfolgung des Reduktionsverlaufes von Silber anhand der SPR von metallischem Silber war für die vorliegenden sehr kleinen Partikel innerhalb der quasistatischen Beschreibung nach G. Mie [Mie08] nicht erfolgreich. Deshalb muss auf den quantitativen Vergleich zwischen reduziertem Ag^+ und oxidiertem Fe^{2+} verzichtet werden.

Infolge der Redoxreaktion können sich während der chemischen Reaktion die Sauerstoffumgebungen der Eisen- und Silberionen verändern. Sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} sind in Silikatgläsern

in tetraedrischer sowie in oktaedrischer Koordination nachgewiesen [Zaw02]. Die bei der Redoxreaktion notwendigen Umordnungsvorgänge im Glas beeinflussen die in der chemischen Reaktion zu überwindende Energiebarriere und somit auch die Wahrscheinlichkeit mit der die Reaktion stattfinden kann. Ein zusätzliche Beteiligung von Sauerstoffionen an der Redoxreaktion, die unabhängig von den Ag^+ -Ionen durch die Glasmatrix diffundieren, wird durch die Formulierung der Redoxreaktion als bimolekulare Reaktion ausgeschlossen. Sie bedürfte der Formulierung einer zumindestens trimolekularen Reaktion. Nach der Redoxreaktion stattfindende Umordnungsreaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff sind möglich, werden von der Modellierung jedoch nicht erfasst.

9.2. Räumlich getrennte Redoxreaktion zwischen Fe^{2+} und Silberpartikeln

9.2.1. Formulierung der räumlich getrennten Redoxreaktion

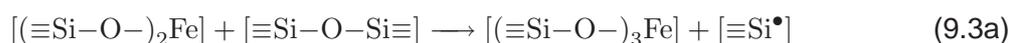
Für eine Redoxreaktion in den Partikelbildungsvorstellungen nach Stookey [Sto49] oder Kipke [BKJKR05] ist ein räumlicher Ladungstransport zwischen den Fe^{2+} und den Aggregaten bzw. Silberpartikeln und deren Vorformen erforderlich. Dieser Ladungstransport kann durch Elektronenleitung e^- oder Defektelektronenleitung h^+ erfolgen. Für die Freisetzung der Ladungen müsste eine der beiden Donatorreaktionen



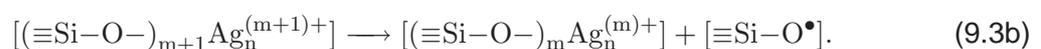
ablaufen, wobei n die Anzahl aller Silberteilchen (Ionen und Atome) in den Silberpartikeln einschließlich deren anfänglich gebildeter Vorformen und m die Anzahl der Silberionen darin beschreibt. Der Ladungstransfer wird dann durch die Akzeptorreaktionen nach



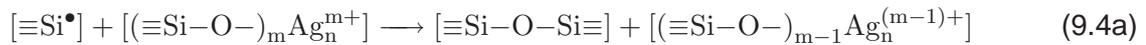
vervollständigt. Als Ladungstransfermechanismus ist ein „Hopping“ kleiner Polaronen nach Austin und Mott [AM69] oder entlang der lokalisierten elektronischen Zustände an der Oberkante des Valenzbandes nach Godet [God02] möglich. Die temperaturabhängige Beweglichkeit beim Ladungstransfer folgt dann einem $(T/T_0)^{1/4}$ -Gesetz. Alternativ könnte der Ladungstransport auch durch Bildung einer diffundierenden Spezies z.B. nach der Reaktion mit Sauerstoff erfolgen. Der temperaturabhängige Ladungstransfer folgt dann einem Arrhenius-Verhalten. Für eine n-Leitung ist eine mögliche Donatorreaktion mit Beteiligung von Brückensauerstoffen



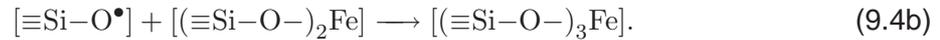
wobei der von Duffy [DIF98] beschriebene Einfluss der im Glas gelöste Sauerstoffmoleküle O_2 auf die ablaufende Redoxreaktion und das entstehende Reaktionsprodukt vernachlässigt wird. Die entsprechenden Donatorreaktion für eine p-Leitung nach [YASY97] folgt durch



Bei erfolgtem Ladungstransfer wird die Redoxreaktion dann durch Annihilation der diffundierenden Spezies vervollständigt. Für die n-Leitung nach (9.3a) kann die Annihilation durch



beschrieben werden. Für die p-Leitung nach (9.3b) erfolgt diese dann durch



9.2.2. Oxidation von Fe^{2+} bei einem Ladungstransfer mit Silberpartikeln

Mit der Kopplung der Redoxreaktion an die Partikelbildung beschränkt sich die Modellierung des Oxidationsverlaufes auf das Gebiet des verfärbten Glases. Die Wanderung der RF durch das Glas wird durch (5.1) beschrieben. In der normierten Tiefe x setzt die Oxidation zum Zeitpunkt $t_{RF}(x)$ ein. Ihr zeitlicher Verlauf ist dann mit

$$t_{Ox}(x) = t - t_{RF}(x) \quad \text{für} \quad t_{Ox} \geq 0 \quad (9.5)$$

ortsabhängig. Mit Erreichen der Probenmitte zum Zeitpunkt $t_{RF}(0)$ löst sich die RF auf.

Für die Modellierung muss die tiefenabhängige Konzentration der an der Redoxreaktion beteiligten silberhaltigen Spezies innerhalb des verfärbten Glasbereiches während des Ionenaustausches bestimmt werden. Als erstes primäres silberhaltiges Reaktionsprodukt entsteht zunächst eine Vorläuferspezies. Durch die weitere Redoxreaktion und weitere Silberanreicherung bildet sich aus der Vorläuferspezies die partikuläre, metastabile Zwischenphase. Bei einer Transformation zerfallen die Partikel der metastabilen Zwischenphase in die Silberpartikel. Die Silberpartikelkonzentration sollte demzufolge gleich oder zumindest proportional zu derjenigen der partikulären Zwischenphase c^{P*} sein und kann für die Modellierung mit $c^P = \text{const} \cdot c^{P*}$ herangezogen werden. Die tiefenabhängige Partikelkonzentration am Ende des Ausscheidungsprozesses wird für Glas A durch

$$c_i^P(x) = 1,54 \cdot 10^{-3} / \langle d^i(x) \rangle^3 \quad [\text{cm}^{-3}] \quad (6.2)$$

beschrieben. Nach einem 400stündigen Ionenaustausch und mehrstufiger Temperung der Proben A1 und A2 (Kapitel 6.1.) zeigen die Partikelgrößenverteilungen ein quadratisches Profil der Erwartungswerte ähnlich zu Probe A600 und A1. Daher wird angenommen, dass nach dem 400stündigen Ionenaustausch die im Probeninneren vorhandenen Silberpartikel und deren Vorgänger bereits gegenüber einer Temperaturerhöhung stabil sind und somit c^P innerhalb der verfärbten Probenbereiche zeitunabhängig verwendet werden kann. Der Energiegewinn durch die räumlich getrennte Redoxreaktion ergibt sich aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale zwischen den beiden im Glas befindlichen Redoxpaaren $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und den silberhaltigen primären Reaktionsprodukten. Die elektrochemische Potentialdifferenz führt zu einer gerichteten Bewegung der Ladungsträger zwischen den Reaktanten, was aber in der Modellierung nicht berücksichtigt werden soll.

Die Modellierung soll die Fe^{2+} -Oxidation beschreiben. Die Reduktion der Ag^+ an den Silberpartikeln bzw. deren Vorstufen geht lediglich durch ihre Beteiligung an der Freisetzung bzw. dem Einfang von Ladungsträgern ein. Die an der Oxidationsreaktion beteiligten Ladungsträger sollen sich proportional zur Fe^{2+} -Konzentration $c_{\text{Fe}^{2+}}$ und zur Partikelkonzentration c^P bilden. Die Oxidation der Fe^{2+} durch die, abhängig von der zeitunabhängigen Partikelkonzentration

$c^P(x)$ und der Konzentration der Fe^{2+} , bereitgestellten Ladungsträger kann dann durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{\text{Fe}^{2+}}(x, t) = k' \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}(x, t) \cdot c^P(x) \quad (9.6)$$

unter Vernachlässigung der Diffusion der Ladungsträger dargestellt werden. Im Fall von $c^P = \text{const} \cdot c^{P*}$ ist die mit c^{P*} berechnete Reaktionsrate k'^* durch $k'^* = \text{const} \cdot k'$ mit einem systematischen numerischen Fehler behaftet, der aber wegen $k' \cdot c^P = k'^* \cdot c^{P*}$ keinen Einfluss auf die weitere Modellierung hat. Die erhaltene Darstellung von (9.6) entspricht einer bimolekularen Reaktion. Durch die Reaktionsraten $k' = k_{SK}$, $k' = k_S(D_S)$ und $k' = k_{CK}(D_{CK})$ werden die Modelle der chemischen Standardkinetik, der diffusionkontrollierten und der diffusionbeeinflussten Reaktionskinetik in (9.6) eingeführt.

9.2.3. Modellhafte Beschreibung der Fe-Oxidation als Ladungstransfer zwischen Fe^{2+} und Partikeln

Die Modellierung der Redoxreaktion innerhalb des partikelhaltigen Gebietes erfordert die Lösung von (9.6) entsprechend dem jeweiligen Modell für die chemische Reaktion. Die Reaktionszeit der Fe^{2+} -Oxidation $t_{Ox}(x)$ wird durch (9.5) tiefenabhängig. Die Partikelkonzentration ist für alle Zeiten und die in die Modellierung eingehenden Tiefen nach (6.2) bestimmt.

Mit einer Reaktionsrate k' kann der lokale und zeitliche Oxidationsverlauf für den partikelhaltigen Bereich des Glases nach (9.6) und (5.1) zu

$$\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}(x, t) - c_{\text{Fe}^{2+}}^{eq}}{c_{\text{Fe}^{2+}}^0 - c_{\text{Fe}^{2+}}^{eq}} = \exp[-c^P(x) * k' * (t - t_{RF}(x))] \quad \text{für } |x| \geq x_{RF} = t_{RF}^{(-1)}(x) \quad (9.7)$$

bestimmt werden. Die über den gesamten Probenquerschnitt gemessene integrale Konzentration $c_{\text{Fe}^{2+}}(t)$ setzt sich dann aus der nach (9.7) für Tiefen mit $|x| > x_{RF}$ bestimmten Konzentration und der ursprünglichen $c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ -Konzentration des Ausgangsglases in Tiefen $|x| < x_{RF}$ zusammen. Die numerische Bestimmung für die mit ESR gemessenen integrale $c_{\text{Fe}^{2+}}$ -Konzentration erfolgt bei Beachtung der Spiegelsymmetrie des verwendeten Versuchsaufbaues durch Auswertung von

$$\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}(x, t) - c_{\text{Fe}^{2+}}^{eq}}{c_{\text{Fe}^{2+}}^0 - c_{\text{Fe}^{2+}}^{eq}} = 2 * \left\{ x_{RF} + \int_{x_{RF}}^1 \exp[-c^P(x) * k' * (t - t_{RF}(x))] dx \right\} \quad (9.8)$$

mit $x_{RF} = \begin{cases} t_{RF}^{(-1)}(x) & t < t_{RF}(0) \\ 0 & t \geq t_{RF}(0) \end{cases}$.

Im Modell der chemischen Standardkinetik mit der konstanten Reaktionsrate $k' = k_{SK}$ lässt sich aus (9.8) der tiefen- und zeitabhängige Verlauf der Fe^{2+} -Oxidation bestimmen. Für eine diffusionskontrollierte Reaktionskinetik mit der Reaktionsrate $k'(t - t_{RF}) = k_S(D_S, t - t_{RF})$ nach (2.25) kann der Fe^{2+} -Oxidationsverlauf mit dem Diffusionskoeffizienten D_S als Parameter modelliert werden. Für die diffusionsbeeinflusste Reaktionskinetik folgt die orts- und zeitaufgelöste Fe^{2+} -Oxidationskinetik unter Verwendung von $k'(t) = k_{CK}(D_{CK}, k_{CK}^0, t - t_{RF})$ nach (2.26) mit den Modellparametern k_{CK}^0 und D_{CK} . Für die numerische Auswertung wird dann nach (2.27) der die erfc-Funktion enthaltende Term vernachlässigt.

Für die diffusionsgehemmten Reaktionskinetiken ist der Reaktionsradius der Redoxreaktion mit dem Partikelradius identisch. Er wird im weiteren als konstant mit $r = r_S = r_{CK} = 1 \text{ nm}$ ohne Berücksichtigung des Partikelwachstums angenommen.

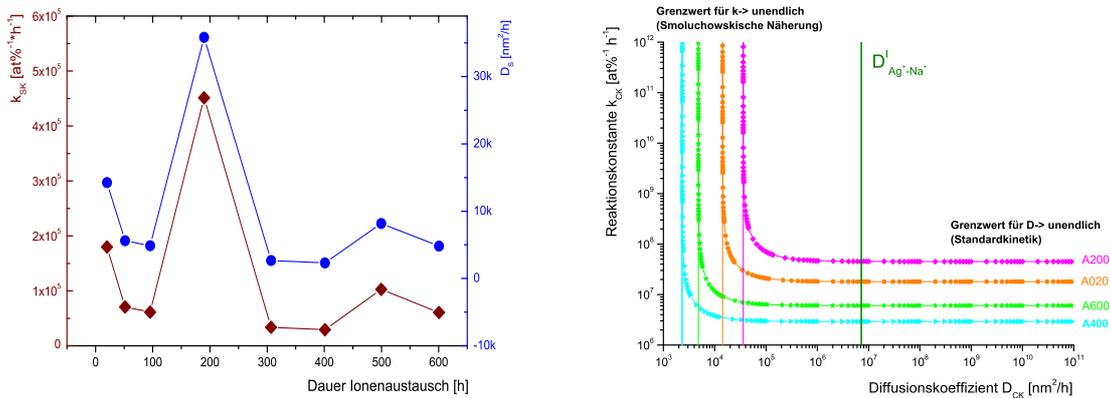


Abbildung 9.1.: a) Reaktionsparameter für die Standardkinetik (weinrot) und die diffusionskontrollierte Reaktion (blau), b) Reaktionsrate in Abhängigkeit vom zugehörigen Diffusionskoeffizienten in der diffusionsbeeinflussten Reaktion

9.2.4. Berechnung des Fe²⁺-Oxidationsverlaufes

Die Auswertung von (9.8) für die gemessene Fe²⁺-Oxidation ergab für die chemische Standardkinetik und die diffusionskontrollierte Reaktionskinetik die in Abbildung 9.1(a) dargestellten Verläufe der Reaktionsparameter k_{SK} und D_S mit fortschreitender Ionenaustauschdauer. Die Reaktionsparameter k_{SK} und D_S zeigen für alle Proben ein qualitativ gleiches Verhalten. Sie streuen jeweils um $k_{SK} \approx 10^5 \text{ at}\%^{-1} \text{ h}^{-1}$ bzw. $D_S \approx 8 \cdot 10^3 \text{ nm}^2/\text{h}$, wobei die Reaktionsparameter der Probe A200 jeweils deutlich oberhalb der anderen Werte liegen. Dagegen zeigen die für die Proben A300 und A400 bestimmten Reaktionsparameter die geringsten Werte.

Die durch Auswertung der gemessenen Fe²⁺-Oxidation nach (9.8) bestimmten Reaktionsraten $k_{CK}(D_{CK})$ für die diffusionsbeeinflusste Reaktionskinetik sind in Abbildung 9.1(b) dargestellt. Für alle ausgewerteten Proben verlaufen die mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten D_{CK} ermittelten Reaktionsraten $k_{CK}(D_{CK})$ zueinander parallel, wobei die $k_{CK}(D_{CK})$ durch die Grenzfälle der chemische Standardkinetik bei $D_{CK} \rightarrow \infty$ und der diffusionskontrollierten Reaktionskinetik bei $k_{CK} \rightarrow \infty$ bestimmt sind. Die für den Ag⁺-Na⁺-Interdiffusionskoeffizienten $D_{Ag^+}^I = D_{CK} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmten Reaktionsraten $k_{CK}^0(D_{CK})$ liegen bereits im Bereich konstanter Werte $k_{CK}^0 = k_{CK}^0(D_{CK}) = k_{SK}$ für die chemische Standardkinetik. Die für alle Proben parallelen Kurvenverläufe von $k_{CK}^0(D_{CK})$ in der diffusionbeeinflussten Reaktionskinetik zeigen keine Hinweise auf einen ausgezeichneten Diffusionskoeffizienten für den Ladungstransport zu den Fe²⁺. Für die Beschreibung des Verlaufes einer gegebenen Fe²⁺-Konzentration können damit die verwendeten modellabhängigen Parameter für alle ausgewerteten Proben gleichermaßen ineinander überführt werden. Es gibt damit keinen sichtbaren Hinweis eines Einflusses des Reaktionsmodells auf die Oxidationskinetik. Anhand der ausgewerteten Reaktionsparameter lassen sich somit keine Aussagen darüber treffen, welche der diskutierten Reaktionskinetiken den weiteren Modellierungen zugrunde gelegt werden müsste. Angesichts des für die diffusionsbeeinflusste Reaktion parallelen Verlaufs der Reaktionsparameter k_{CK}^0 über den gesamten Wertebereich von D_{CK} lässt sich jedoch die Modellierung des zeitabhängigen, integralen Fe²⁺-Oxidationsverlaufs auf die Untersuchung der Grenzfälle der chemischen Standardkinetik sowie der diffusionskontrollierten Reaktion beschränken.

Mit den ermittelten Reaktionsparametern k_{SK} und D_S wird der in Abbildung 9.2 dargestellte zeitliche Verlauf der integralen Fe²⁺-Oxidation numerisch modelliert. Für Zeiten zu Beginn des Ionenaustausches mit $t \leq 200 \text{ h}$ folgt der modellierte Fe²⁺-Oxidationsverlauf (durchgezogene

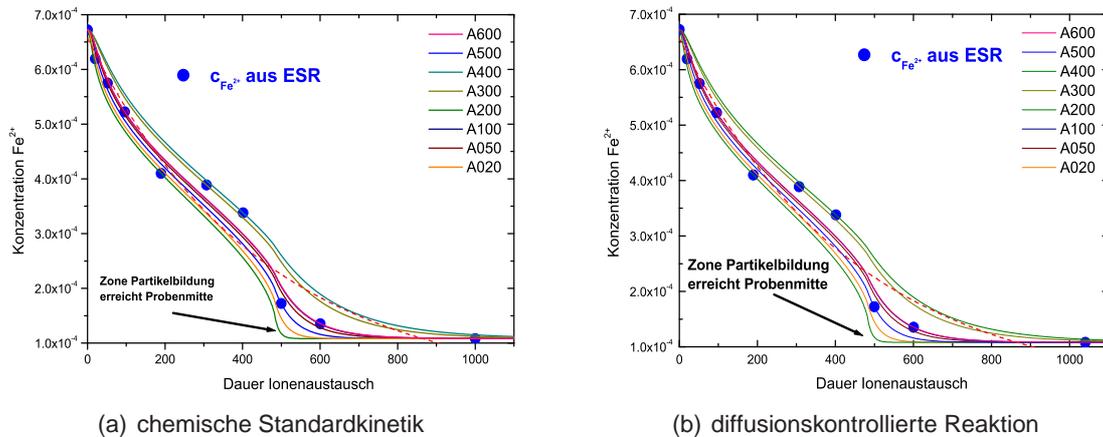


Abbildung 9.2.: Fe^{2+} -Oxidationsverlauf für verschiedene Reaktionsraten nach (9.8) Linien: berechneter Verlauf-durchgezogen, approximierter $c_{Fe^{2+}}$ -Verlauf - gestrichelt

Linien) dem experimentell bestimmten Verlauf, der durch die Messpunkte (blau) sowie eine exponentielle Anpassung (rot-gestrichelt) dargestellt ist. Für die bei etwas geringerer Temperatur ausgetauschten Proben A300 und A400 zeigen die modellierten Reaktionsparameter die geringsten Werte. Die mit den zugehörigen kleineren Reaktionsparametern modellierten Verläufe der gemessenen Fe^{2+} -Oxidationen verlaufen oberhalb derjenigen der anderen Proben, entsprechend den bei geringeren Temperaturen langsamer ablaufenden Prozessen von Diffusion und Reaktion. Für Probe A200 wurden die größten Werte der zugehörigen Reaktionsparameter ermittelt. Dagegen liegt der Verlauf der integralen Konzentration $c_{Fe^{2+}}$ nur geringfügig unterhalb der modellierten Kurvenverläufe mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{SK} der Proben A050 oder A100. Die von Probe A400 bis zu Probe A200 zunehmenden Werte der Reaktionsparameter zeigen mit zunehmenden numerischen Werten immer geringere Änderungen im modellierten Fe^{2+} -Oxidationsverlauf.

Bei Auflösung der RF bei $t_{RF}(0) = 480 h$ tritt eine Stufe innerhalb des modellierten Fe^{2+} -Oxidationsverlaufes auf, bei der die integrale Fe^{2+} -Oxidationsgeschwindigkeit (scheinbar) zunimmt. Diese Stufe ist mit anwachsenden Reaktionsparametern k_{SK} und D_S immer deutlicher ausgeprägt. Ihr Auftreten kann auf die vereinfachte Annahme einer unendlich dünnen RF zurückgeführt werden. Die RF vergrößert bei Annäherung an die Probenmitte für Zeiten $t \rightarrow t_{RF}(0)$ ihre Geschwindigkeit, so dass sich die Tiefe des in die Auswertung der Fe^{2+} -Oxidation eingehenden partikelhaltigen Gebietes nichtlinear vergrößert. Mit ansteigenden Reaktionsparametern klingt die Reaktion schneller auf $c_{Fe^{2+}}^{eq}$ ab, so dass Werte nahe der Fe^{2+} -Gleichgewichtskonzentration $c_{Fe^{2+}}^{eq}$ in größerer Nähe der RF gefunden werden können. Bei großen Werten der Reaktionsparameter führt also die Bewegung der RF für Zeiten $t \rightarrow t_{RF}(0)$ zur Ausbildung einer Stufe in der Probenmitte. Die Stufe ist somit eine Folge der in der Modellierung eingehenden Näherung der unendlich dünnen RF, anstelle des experimentell auftretenden Übergangsbereiches zwischen verfärbtem und unverfärbtem Glas. Für Zeiten $t \rightarrow t_{RF}(0)$ überlagern sich die Übergangsbereiche der gegenüberliegenden Seiten in der Probenmitte, was nicht in (5.1) berücksichtigt wird. Damit wird die Modellierung für diese Zeiten ungenau.

Die Unterschiede in der Beschreibung des integralen Fe^{2+} -Oxidationsverlaufes zwischen chemischer Standardkinetik und der diffusionskontrollierten Reaktionskinetik sind vernachlässigbar. Damit können in beiden Modellierungen keine Hinweise gefunden werden, die eine Reaktionskinetik bevorzugen. Die weiteren Betrachtungen können sich somit, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, auf den Normalfall der chemischen Standardkinetik beschränken.

9.2.5. Tiefenaufgelöste Ergebnisse für die Fe^{2+} -Oxidation bei einer räumlich getrennten Redoxreaktion

Mit den ermittelten Reaktionsparametern k_{SK} nach (9.7) lässt sich die orts- und zeitaufgelöste Fe^{2+} -Oxidationskinetik modellieren, wie in Abbildung 9.3. für die Proben A200 und A400 dargestellt ist. Für diese beiden Proben wurde der Fe^{2+} -Oxidationsverlauf (durchgezogene Linien) mit drei unterschiedlichen Werten der Reaktionsrate k_{SK} modelliert, die nach Abbildung 9.1(a) für folgende Proben ausgewählt wurden; **klein**: A400 - dunkelgrün, **mittel**: A500-hellgrün und **groß**: A200 orange.

Bei Verwendung der an Probe A200 bestimmten Reaktionsrate k_{SK} mit dem größten Betrag fällt bei beiden Proben die $c_{\text{Fe}^{2+}}$ -Konzentration bereits kurz nach der RF auf den Gleichgewichtswert $c_{\text{Fe}^{2+}}^{eq}$ ab. Bei geringeren Reaktionsraten ist der Abfall auf $c_{\text{Fe}^{2+}}^{eq}$ nahe der RF zwar nicht ganz so stark ausgeprägt, jedoch sind auch hier die größten Beiträge der Fe^{2+} -Oxidation vor allem in der Nähe der RF zu finden. Fe^{2+} -Konzentrationen nahe der Fe^{2+} -Gleichgewichtskonzentrationen treten also im Glasinneren bereits in deutlicher Entfernung zur Probenoberfläche auf. Die tiefenaufgelöste Modellierung zeigt somit eine nahe der RF lokalisierte Redoxreaktion. Die Modellierung deutet also auf Bedingungen hin, welche scheinbar eine lokal begrenzt ablaufende Oxidationsreaktion nahe der RF begünstigen. Die während der Redoxreaktion gebildeten und im TEM sichtbaren Partikel der metastabilen Zwischenphase können sich so erst unmittelbar an der RF bilden. Dagegen können im unverfärbten Glasinneren, also vor der in der Modellierung einsetzenden Fe^{2+} -Oxidation, mit TEM keinerlei Partikel, einschließlich von Partikeln der metastabilen Zwischenphase, gefunden werden. Die in der Modellierung vernachlässigten Beiträge der Fe^{2+} -Oxidation im unverfärbten Glasinneren führen lediglich zur Bildung der im TEM nicht sichtbaren Vorläuferspezies.

Als experimentelle Vergleichsdaten zu den berechneten Fe^{2+} -Oxidationsverläufen sind in Abbildung 9.3. die tiefenabhängigen Profile des optischen Bandabstandes (rot) und der optisch durch SPR ermittelten c_{Ag^0} -Konzentrationen metallischer Silberpartikel (blau) mit aufgeführt. Die Messwerte wurden jeweils so skaliert, dass die Werte des Ausgangsglases ($E_O \approx 3,81 \text{ eV}$ und $c_{\text{Ag}^0} = 0$) und die Werte am Probenrand vor Auflösung der RF ($E_O \approx 3,50 \text{ eV}$ und $c_{\text{Ag}^0} = 0,11 \text{ at\%}$) mit der oberen und der unteren Grenze der Fe^{2+} -Konzentration $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,067 \text{ at\%}$ und $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,11 \text{ at\%}$ übereinstimmen. Durch diese Skalierung kann der tiefenabhängige Verlauf von E_O und c_{Ag^0} unter Annahme linearer Zusammenhänge qualitativ diskutiert werden, wobei sich die berechnete Silberkonzentration c_{Ag^0} komplementär aus der modellierten Fe^{2+} -Oxidation durch $c_{\text{Ag}^0} = c_{\text{Fe}^{2+}}^0 - c_{\text{Fe}^{2+}}$ ergibt. Durch die tiefenunabhängigen Partikelgrößen $\langle d \rangle \approx 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$ beschreibt die SPR-Extinktion den tiefenabhängigen Ag^0 -Konzentrationsverlauf qualitativ. So kann in dieser qualitativen Betrachtung der systematische Fehler in der quantitativen Silberkonzentrationenbestimmung nach (3.15) vernachlässigt werden.

Im Vergleich zur modellierten Fe^{2+} -Oxidation verläuft der Anstieg sowohl für den optischen Bandabstand E_O als auch für die optisch durch die SPR detektierte Silberkonzentration c_{Ag^0} vom Glasrand zur RF hin deutlich flacher. Dieses Verhalten wird insbesondere dann deutlich, wenn die probenspezifischen Reaktionskonstanten zum Vergleich in Abbildung 9.3(a) (Probe A200: orange) sowie in Abbildung 9.3(b) (Probe A400: dunkelgrün) herangezogen werden. Damit folgt die Abnahme von E_O und die Ausbildung der SPR der Fe^{2+} -Oxidation zeitlich nach. In der Modellierung werden die Beiträge zur Fe^{2+} -Oxidation außerhalb der verfärbten Glasbereiche während der Keimbildung nicht mit berücksichtigt. Diese Oxidationsbeiträge sollten zu gegenüber dem modellierten Oxidationsverlauf geringeren Fe^{2+} -Konzentrationen

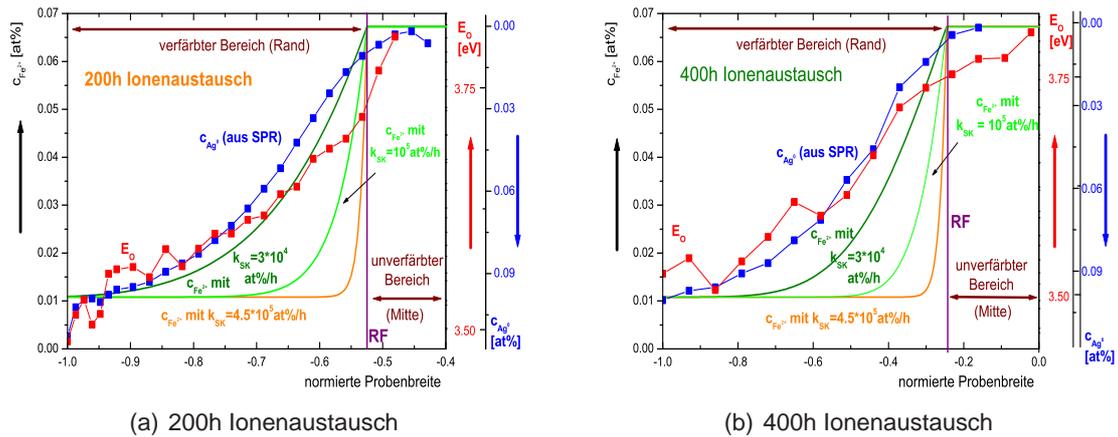


Abbildung 9.3.: Für Proben A200 und A400 modelliertes Fe^{2+} -Oxidationsprofil für verschiedene Reaktionsraten (durchgezogene Linien) und optisch bestimmtes Profil von E_O und Silber $c_{Ag^{met}}$

im Probeninneren führen, insbesondere nahe der RF. Damit erfolgt die gegenüber der $c_{Fe^{2+}}$ -Konzentrationsänderung zeitlich verzögerte Änderung von E_O nicht nur aufgrund der Modellannahme einer auf die partikelhaltigen Probenbereiche beschränkten Redoxreaktion. Der weitgehend parallele Verlauf von optischem Bandabstand E_O und Silbermetallkonzentration c_{Ag^0} legt damit die Vermutung nahe, dass nicht bereits durch die Redoxreaktion, sondern erst nachfolgend durch die die Bildung metallischer Silberpartikel begleitende Phasentransformation im Glas Bedingungen geschaffen werden, die zu einem geringeren optischen Bandabstand führen. Die Modellierung bestätigt damit die nach den TEM Untersuchungen experimentell begründete Annahme, dass die Redoxreaktion zunächst zur Bildung von nichtmetallischen silberhaltigen Vorstufen, wie der metastabilen Zwischenphase und deren Vorläuferspezies führt. Die Silberpartikelbildung erfolgt erst durch Transformation aus den Partikeln der metastabilen Zwischenphase, wobei die Glasmatrix modifiziert wird.

Offensichtlich führt erst die Partikelbildung durch eine Phasentransformation zu einer Änderung der Bandstruktur. Die wenigen in der Literatur vorhandenen Untersuchungen von [SD65] [SG68, GB98] zur Absorptionskante an eisenhaltigen Gläsern zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Verlaufes der Absorptionskante im Glas sowohl vom Eisengehalt als auch von den atmosphärischen Bedingungen der Glasherstellung. Über den Zusammenhang zwischen der (Sauerstoff-)Umgebung und der Koordination der Fe^{3+} -Ionen im Glas mit der Bandstruktur des Glases und damit dem optisch sichtbaren Verlauf der Bandkante (E_O , E_U) konnten bisher keine direkten Aussagen in der Literatur gefunden werden. Wenn angenommen wird, dass erst die Zunahme von Fe^{3+} in einer bestimmten Umgebung zu einem Anstieg von E_O führt, dann kann die dem modellierten Fe^{2+} -Oxidationsverlauf nachfolgende und im Tiefenprofil flacher verlaufende Änderung von E_O durch Annahme einer der Fe^{2+} -Oxidation nachfolgenden strukturellen Änderung des Glases in der Umgebung und Koordination der Fe^{3+} erklärt werden.

Das Profil des durch die Redoxreaktion gebildeten elementaren Silbers ergibt sich nach $c_{Ag^0} = c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Fe^{2+}}$ komplementär aus dem Fe^{2+} -Oxidationsprofil. Unter Verwendung der Partikelkonzentration nach (6.2) kann aus dem c_{Ag^0} -Profil das Profil der Partikelgrößen modelliert und mit den durch TEM bestimmten Partikelgrößen verglichen werden. So zeigen in Abbildung 9.4. die durchgezogenen Linien die für eine normierte Verteilungsbreite $\sigma / \langle d \rangle = 0,2$ modellierten Erwartungswerte und die einzelnen Messwerte die durch TEM ermittelten Erwartungswerte mit den Standardabweichungen als Fehler der Partikelgrößenverteilungen.

In Probe A600 folgt das modellierte Partikelgrößenprofil dem Verlauf der experimentell bestimmten Partikelgrößen, wobei die modellierten Partikelgrößen etwas unterhalb der experimentell bestimmten Partikelgrößen liegen. Lediglich in der Probenmitte weichen in Probe A600

die modellierten und die experimentell bestimmten Partikelgrößen vom quadratischen Partikelgrößenprofil nach (6.1) nach unten ab und deuten damit auf ein in der Probenmitte noch nicht beendetes Partikelwachstum hin.

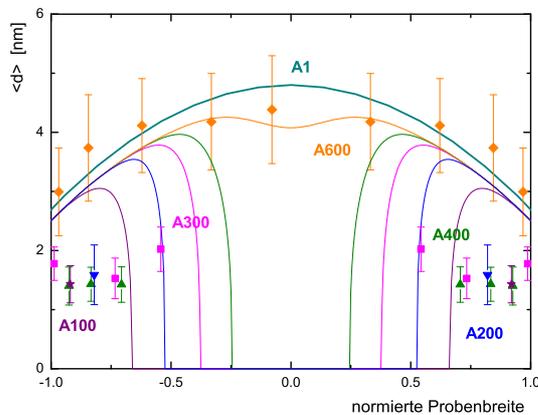


Abbildung 9.4.: Tiefenprofil der Erwartungswerte für Partikelgrößen für verschiedene Zeiten (berechnet nach (9.7): durchgezogene Linien und TEM-Untersuchungen: einzelne Werte

te der experimentell bestimmten Partikelgrößen liegen damit deutlich unterhalb der modellierten Erwartungswerte. Für Zeiten $t \leq 400 \text{ h}$ können die experimentell bestimmten Partikelgrößen nicht durch eine Partikelkonzentration nach (6.2) und dem aus $c_{Ag^0} = c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Fe^{2+}}$ bestimmten Profil metallischen Silbers berechnet werden. Durch die Redoxreaktion werden jedoch zunächst subvalente Silberspezies gebildet, die durch [DSH⁺07] für $t = 200 \text{ h}$ mit EXAFS nachgewiesen worden sind. Deren Beiträge wurden in der Modellierung nicht berücksichtigt und sollten für die Differenzen zwischen den berechneten und den mit TEM bestimmten Partikelgrößen verantwortlich sein. Bei Auflösung der subvalenten Silberspezies oberhalb $t > 400 \text{ h}$ sollten diese Differenzen verschwinden. Eine experimentelle Bestätigung für die Auflösung der subvalenten Silberspezies oberhalb $t > 400 \text{ h}$ z.B. mit EXAFS steht aber bisher noch aus.

Innerhalb der Modellierung wurden keine weiteren möglichen Redoxreaktionen, z.B. über einen Trennstellensauerstoff-Mechanismus nach Araujo [Ara92], berücksichtigt. Damit kann anstelle der Volumenzunahme durch Auflösung von subvalenten Silberspezies prinzipiell auch eine Größenzunahme der Silberpartikel durch Silberreduktion über einen weiteren Redoxmechanismus möglich sein.

Für Zeiten $t \leq 400 \text{ h}$ findet die Partikelbildung in Anwesenheit einer RF statt. Die numerisch modellierten Partikelgrößen für diese Zeiten zeigen vom Rand ausgehend zunächst einen Anstieg, der dem quadratischen Profile nach (6.1) folgt. Kurz vor Erreichen der RF ist ein starker, fast senkrechter Abfall der modellierten Erwartungswerte der Partikelgrößen auf $\langle d \rangle = 0 \text{ nm}$ zu finden. Der Grund hierfür ist die lokalisierte Fe^{2+} -Oxidation in unmittelbarer Nähe der RF. Die experimentell bestimmten Partikelgrößen zeigen für Zeiten $t \leq 400 \text{ h}$ entsprechend Kapitel 7.1 tiefenunabhängige und zeitunabhängige Erwartungswerte zwischen $\langle d \rangle = 1,5 \dots 2,0 \text{ nm}$ innerhalb der verfärbten Probenbereiche. Die Erwartungswerte

10. Phänomenologisches Modell der Silberpartikelbildung

Infolge einer Redoxreaktion zwischen Silber und Eisen werden im Glas Silberpartikel gebildet. In allgemeiner Form lässt sich die Redoxreaktion durch



formulieren. Im Glas muss von einer räumlichen Trennung der Redoxpartner Silber und Eisen ausgegangen werden. So ist es sinnvoll die Teilreaktionen der Oxidation des Eisens und der Reduktion des Silbers getrennt zu formulieren. Die Beteiligung mindestens einer weiteren Redoxreaktionen an der Silberpartikelbildung ist wahrscheinlich. Innerhalb der Formulierung eines Modelles für die Beschreibung der Partikelbildung werden nun die ablaufenden Teilreaktionen diskutiert.

10.1. Experimentelle Resultate

10.1.1. Eisenoxidation

Die Oxidation des Eisens wurde integral mit ESR verfolgt (Kapitel 5.2.) und modelliert (Kapitel 9.2.4.). An der Absorptionskante des Glases wurde eine Verschiebung der Oberkante des durch die an $[\text{Fe}(-\text{O}-\text{Si}\equiv)_3]$ gebundenen Sauerstoffe gebildeten Valenzbandes synchron zur Entwicklung der SPR während der Silberpartikelbildung beobachtet (Kapitel 8.2.). Wie tiefenaufgelöste Modellierungen gezeigt haben, erfolgen die Änderung des optischen Bandabstandes und der SPR gegenüber der Eisenoxidation verzögert (Kapitel 9.2.5.). Neben der Änderung der Wertigkeit ist damit auch eine Änderung der Koordinationsumgebung der Eisenionen bei der Oxidation zu berücksichtigen.

10.1.2. Silberreduktion und Partikelbildung

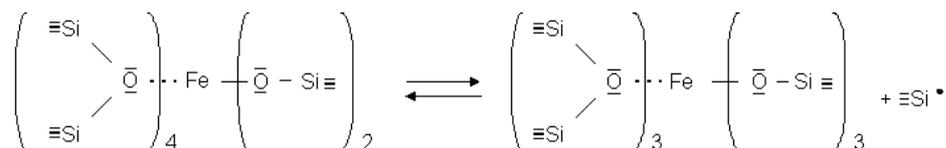
Silber-Silber-Abstände wurden im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes¹ mit EXAFS an noch nicht vollständig verfärbten Proben nach dem Ionenaustausch ($t_{\text{IEx}} = 200 \text{ h}$) bestimmt. Diese mit EXAFS bestimmten Silber-Silber-Abstände sind geringer als die Silber-Silber-Abstände sowohl im metallischen Silber als auch in Silber(I)oxiden. Sie sind nur durch die Annahme von subvalenten Silberspezies erklärbar. Die konventionelle Annahme der Bildung von isolierten Silberatomen und deren nachfolgende Aggregation zu Ag^0 -Aggregaten konnte mit ESR nicht bestätigt werden. Durch die Redoxreaktion zwischen Silber und Eisen bilden sich demzufolge zunächst nichtmetallische, subvalente Silberspezies (Kapitel 5.2.).

¹SFB 418, Teilprojekt B4

In den unverfärbten Probenbereichen waren die entstehenden Silberspezies elektronenmikroskopisch nicht abbildbar (Kapitel 7.1.). Ihre Anwesenheit bereits im unverfärbten Probeninneren und vor der Bildung von Silberpartikeln konnte jedoch indirekt mit TEM anhand der nach einem zweistufigen Ionenaustausch entstandenen bimodalen Größenverteilungen gezeigt werden (Kapitel 7.2.). Diese zunächst gebildeten Silberaggregate sollten somit sehr klein sein (mit z.B. $\approx 13 \text{ Ag}$). Da solche Silberaggregate mittels ESR ebenfalls nicht nachweisbar waren, muss angenommen werden, dass es sich um diamagnetische Aggregate mit einer gradzahligen Anzahl von Silberatomen handelt (Kapitel 5.2.2.). Nahe der RF bilden sich aus den Vorläuferspezies offensichtlich Partikel einer im TEM sichtbaren nichtmetallischen, silberhaltigen metastabilen Zwischenphase (Kapitel 7.1.1.). Die Partikel der metastabilen Zwischenphase zerfallen bei einer bestimmten Größe, wobei Silberpartikel mit zunächst zeit- und tiefenunabhängigen Größenverteilungen entstehen. Die experimentellen Befunde erlauben keine detaillierten Aussagen über den Grund der Größenbeschränkung der metastabilen Partikel. Während der Ausscheidung einer partikulären, metastabilen Zwischenphase und ihrer nachfolgenden Phasentransformation findet im gesamten Probenquerschnitt kein Partikelwachstum statt (Kapitel 7.1.2.). Offensichtlich wird das Glas bei der Entstehung von Silberpartikeln modifiziert. Nach dem Ende der Phasentransformation setzt ein mit TEM beobachtetes Partikelwachstum im gesamten Probenquerschnitt ein. Dabei wird optisch eine Zunahme des in Silberpartikeln ausgeschiedenen Silbermetallanteiles im Glas gefunden (Kapitel 8.1.3.). Die Dichte der im TEM sichtbaren Partikel dagegen nimmt während des Wachstums deutlich ab (Anhang A.2. und A.3.).

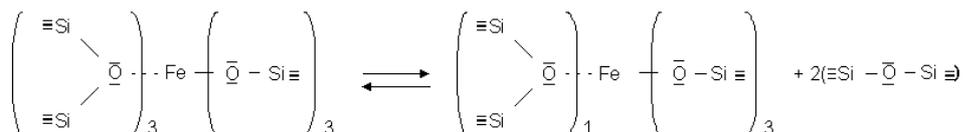
10.2. Oxidation des Eisens

Oxidation des Eisens Die Oxidation kann zunächst ohne Änderung der Koordinationsumgebung² des Eisens erfolgen.



In der Formulierung als Teilreaktion entsteht bei der Eisenoxidation ein Siliciumradikal, das aber mit dem freiwerdendem Sauerstoffradikal der Silberreduktion annihiliert. Dabei wird eine Silicium-Sauerstoffbindung geformt, so dass die Ladungs- und die Sauerstoffbilanz der Redoxreaktion insgesamt ausgeglichen bleibt: $[\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot] + [\cdot\text{Si}\equiv] \rightleftharpoons [\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv]$.

Änderung der Koordinationsumgebung des Eisens: Nachfolgend zur Oxidation kann eine Änderung der Koordinationsumgebung von Fe^{3+} erfolgen, wobei im Glas offensichtlich eine oktaedrische Umgebungsbevorzugung ist.



²Innerhalb der Kristallfeldtheorie ist für Fe^{2+} die oktaedrische Umgebung energetisch begünstigt, wohingegen für Fe^{3+} beide Umgebungen energetisch gleichwertig sind. (Kristallfeldstabilisierungsenergien (KFSE) für High Spin-Konfigurationen – Fe^{2+} : $0,4 \text{ KFSE}_{\text{okt}}$ gegenüber $0,6 \text{ KFSE}_{\text{tetr}}=0,26 \text{ KFSE}_{\text{okt}}$; Fe^{3+} : KFSE_{okt} entsprechend $\text{KFSE}_{\text{tetr}}=0$)

10.3. Reduktion des Silbers

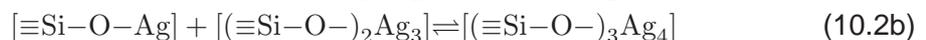
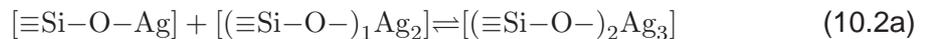
Durch die Reduktion des ionischen Silbers im Glas wird zunächst (I) eine Vorläuferspezies gebildet, aus der dann an der RF eine elektronenmikroskopisch sichtbare metastabile Zwischenphase entsteht. Aus den Partikeln der metastabilen Zwischenphase bilden sich (II) durch Transformation die metallischen Silberpartikel. Nach einer mit der Bildung der metallischen Silberpartikel verbundenen Wachstumshemmung wachsen (III) diese Partikel bis ihre Größen ein annähernd quadratisches Tiefenprofil ausbilden. Innerhalb des hier vorgestellten Modells werden Vorschläge zu Struktur und Konfiguration der Vorläuferspezies und der metastabilen Zwischenphase unterbreitet.

10.3.1. Formulierung der Partikelbildung durch Reduktion

(Ia) Die Bildung der Vorläuferspezies: Mit Beginn des Ionenaustausches bildet sich in dem noch unverfärbten Glas eine nichtmetallische silberhaltige Vorläuferspezies. Diese sollte aus sehr kleinen, subvalenten Silberaggregaten bestehen. Die einfachste mögliche Redoxreaktion ist mit



die Bildung des subvalenten Silberaggregates Ag_2^+ (bzw. Ag^0-Ag^+). Dieses kann durch sukzessive Anlagerung nach



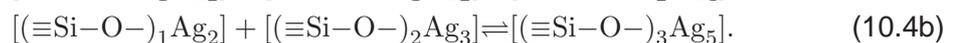
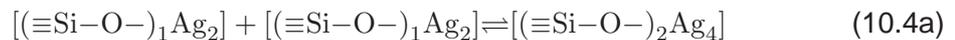
⋮

wachsen. Mit dem Wachstum kann eine weitere Reduktion von Silber durch



⋮

verbunden sein. Wachstum ist auch durch Aggregation benachbarter Aggregate nach



⋮

prinzipiell möglich. Die im Glas zunächst entstehenden Silberaggregate sind elektronenmikroskopisch unsichtbar, so dass sie aus wenigen Silberteilchen (mit z.B. $\lesssim 13 \text{ Ag}$) bestehen sollten. Die nach der Literatur ([Jan87, MB04]) wahrscheinlichste Konfiguration ist ein Ag_6^{4+} -Aggregat, dessen Bildung in einer Umgebung von Silikat-Tetraedern durch



beschrieben werden kann. Wahrscheinlich erfordert die Bildung der Ag_6^{4+} -Aggregate aus strukture geometrischen (sterischen) Gründen eine zusätzliche Umformungen des Silikatgerüsts oder die Beteiligung von Silber- bzw. Alkaliionen. Die beiden 4s-Elektronen innerhalb eines Ag_6^{4+} -Aggregates treten im diamagnetischen und halbleitenden Silbersilikat Ag_5SiO_4 lokalisiert auf, während beim metallischen Silberoxid Ag_6O_2 die 4s-Elektronen innerhalb des Leitungsbandes delokalisiert sind. Die Silber-Silber-Abstände erreichen dadurch beim Ag_5SiO_4 die geringsten Werte aller bisher bekannten Silberverbindungen und liegen so im Bereich der mit EXAFS ermittelten Werte.

(Ib) Bildung der metastabilen Zwischenphase: Nahe der RF können sich Partikel der metastabilen Zwischenphase aus der Vorläuferspezies bilden. Die metastabile Zwischenphase sollte ebenso wie die Vorläuferspezies nichtmetallisches, subvalentes Silber enthalten. Der Ladungstransport zu der offensichtlich durch Reduktion entstehenden metastabilen Zwischenphase kann sowohl zu ihrer Vergrößerung als auch zu einer Aufnahme von Elektronen in die bereits bestehenden Silberteilstrukturen führen, so dass sich die Partikel der metastabilen Zwischenphase allmählich strukturell ändern können. Die Partikelgröße der bei $T_{IEx} = 330^\circ\text{C}$ entstehenden Zwischenphase kann durch Diffusion von Silberionen bzw. den Ladungstransport zu den Partikeln kinetisch, durch die für einen Zerfall erforderliche Umordnung der Glasmatrix strukturell oder durch ihre größenabhängige Stabilität energetisch begrenzt sein.

(II) Silberpartikelbildung: Die entstandenen subvalenten Silberteilstrukturen sollten partiell gefüllte Leitungsbander, welche von den 5s und 5p-Silberorbitalen herrühren, besitzen. Bei der Transformation der Partikel der metastabilen Zwischenphase zu Silberpartikeln können so die bereits vorhandenen subvalenten Silberteilstrukturen als Keime wirken [Jan80], wobei sie die durch die Oxidation von Fe^{2+} bereitgestellten Elektronen aufnehmen können. Durch die Umwandlung der subvalenten Silberteilstrukturen in Silbermetall bilden sich somit die Silberpartikel. In der metastabilen Zwischenphase noch vorhandenes ionisches Silber kann danach zum Beispiel als $[\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ag}]$ wieder in das Glas eingebaut werden. Ein thermischer Zerfall von dort ist ebenfalls denkbar, wenn deren Partikel eine bestimmte Größe erreichen. In diesem Fall würde das ionische Silber in der Zwischenphase nach



durch einen weiteren Redoxprozess reduziert werden. Bei dieser Reaktion wird eine Sauerstoffbindung oxidiert. Die dadurch ausgelöste strukturelle Änderung des Glases sollte auch die Änderung der Koordinationsumgebung des Eisens begünstigen. Nach [Ham98] ist in $\alpha - \text{SiO}_2$ die Bildung einer Peroxo-Gruppe ebenso wie eine Bildung von Sauerstoffmolekülen energetisch nahezu gleichberechtigt. Der durch die thermische Zersetzung der subvalenten Silberteilstrukturen ausgelöste Umbau des Glases sollte dann ursächlich für die Wachstumshemmung verantwortlich sein.

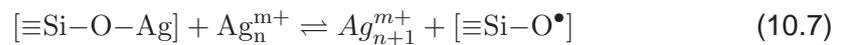
Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass sowohl die fortschreitende Reduktion durch Elektroneneinfang als auch die thermische Zersetzung von Silber-Sauerstoff-Bindungen zur Bildung der Silberpartikel durch Transformation beitragen.

(IV) Wachstum der Silberpartikel: Nach dem Ende der Phasentransformation und der strukturellen Änderungen im Glas setzt Partikelwachstum im gesamten Probenquerschnitt ein.

Auflösung von im Glas noch vorhandenen subvalenten Silberteilstrukturen: Es kann davon ausgegangen werden, dass nach der Entstehung von Silberpartikeln im Glas offensichtlich noch subvalente Silberteilstrukturen z.B. in isolierten Silberaggregaten

der Vorläuferspezies oder nichttransformierten Partikeln der metastabilen Zwischenphase vorhanden sind. In Anwesenheit der Silberpartikel lösen sich diese subvalenten Silberteilstrukturen auf, wobei die Konzentration der im TEM abbildbaren Partikel abnimmt. In den subvalenten Silberteilstrukturen vorhandenes ionisches Silber sollte wieder in das Glas eingebaut werden können. Wahrscheinlich blockieren zunächst die durch die Phasentransformation der metastabilen Zwischenphase ausgelöste strukturellen Änderungen im Glas die Auflösung der noch vorhandenen subvalenten Silberteilstrukturen.

Einsetzen eines weiteren Reduktionsmechanismus: Es ist außerdem vorstellbar, dass während des Wachstums analog zu (10.6) eine Reduktion der an die Silberpartikeloberfläche befindlichen Silberionen durch Trennstellensauerstoffe nach



mit $m < n$ einsetzt. Hierbei werden Silber-Sauerstoffbindung bei einer chemischen Reaktion an der Partikel-Glas-Grenzfläche von bereits bestehenden Silbermetallpartikeln zersetzt.

11. Zusammenfassung

Aufbauend auf früheren Untersuchungen sollten in Kalk-Natron-Glas eingebettete Silberpartikel mit sehr geringen Abmessungen von $1 \dots 2 \text{ nm}$ und möglichst enger Größenverteilung durch chemisches und thermisches Prozessieren hergestellt werden. Ein Schwerpunkt sollte die Analyse der Transport- und Partikelbildungsprozesse sein, um die Beschreibung der Elementarmechanismen von Diffusion, Reduktion und Partikelbildung sowie ihre Modellierung zu ermöglichen.

Es wurden Gläser mit unterschiedlich hohem Gehalt an Eisen als internem Reduktionsmittel (0,865 wt% bzw. 1,8 wt% Fe_2O_3 mit jeweils ca. 25% Fe^{2+} -Anteil) in Form von sehr dünnen Scheiben eingesetzt, die durch Ionenaustausch bei 330°C mit Silber dotiert wurden. Die Austauschdauer wurde von 20 h bis 600 h variiert, wobei der Verlauf der Oxidation von Fe^{2+} durch ESR-Messung des Fe^{3+} -Signals quantitativ verfolgt wurde. Durch Vergleich dieser Messungen mit einer EDX-Analyse des tiefenabhängigen Ag-Konzentrationsverlaufes konnte festgestellt werden, dass die Oxidation von Fe^{2+} mit der Eindiffusion von Silber beginnt. Bereits nach 20 h Austauschzeit setzt an den Probenrändern die Bildung von Silberpartikeln ein, was mit einer Verfärbung der betroffenen Gebiete einhergeht.

Dabei bildet sich zwischen verfärbtem und unverfärbtem Glas eine Grenze aus, die als Reaktionsfront bezeichnet werden kann. Erreichen die von den Probenrändern einwandernden Reaktionsfronten nach etwa 480 h die Probenmitte, ist die ganze Probe verfärbt, wobei die Reaktionsfronten verschwinden. Die mit einer chemischen Reaktion verbundene Eindiffusion der Silberionen in das Glas kann als reaktive Diffusion verstanden werden. In dem Glas mit höherem Eisengehalt wurde bei deutlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit zwar mehr Silber ausgeschieden, aber nur 1% der im Glas mit niedrigerem Eisengehalt erreichten Partikelkonzentration erhalten.

Bleibt das Prozessieren der Gläser auf isothermen Ionenaustausch bei 330°C beschränkt, geht die mittels TEM nachweisbare Partikelbildung nur sehr langsam voran, wobei sich Größenverteilungen mit geringen Erwartungswerten von $\langle d \rangle < 2 \text{ nm}$ und niedrigen Standardabweichungen von $\sigma \approx 0,35 \text{ nm}$ ergeben. Diese charakteristischen Partikelgrößen treten unabhängig von der Eindringtiefe auf und ändern sich solange nicht, bis nach Austauschzeiten etwa 480 h die Reaktionsfronten verschwinden. Erst dann ist deutliches Partikelwachstum zu beobachten, das vorher offensichtlich gehemmt war. Die Größenverteilungen verbreitern sich und bleiben während der Wachstumsperiode bei isothermen Ionenaustausch selbstähnlich. Nach 600 h Austauschdauer ist das Partikelwachstum weitgehend abgeschlossen. Dabei werden Erwartungswerte der Partikelgrößenverteilungen von $\langle d \rangle 3,8 \dots 4,5 \text{ nm}$ erhalten und es kommt zur Ausbildung eines quadratischen Tiefenprofils der Partikelgrößen, wobei die größeren Partikel mit geringerer Konzentration in der Probenmitte auftreten.

Eine erheblich schnellere Verschwinden der Reaktionsfronten wird bereits nach 6...7 h erreicht, wenn die Austauschtemperatur auf 410°C erhöht oder wenn nach dem Ionenaustausch eine zusätzliche Wärmebehandlung bei erhöhten Temperaturen von 410°C bzw. 480°C vorgenommen wird. In beiden Fällen ist danach Partikelwachstum zu beobachten.

Partikelbildung und Partikelwachstum werden eingeleitet durch und begleitet von Diffusions- und Redoxprozesse(n), die auch weitreichende Auswirkungen auf die umgebende Glasmatrix und damit die ablaufenden Redoxreaktionen haben. Dies kann aus Simulationen der Fe^{2+} -Oxidation, die eine Lokalisierung unmittelbar an der Reaktionsfront zeigt, aus Messungen der optischen Absorption an der Absorptionskante des Glases und im Bereich der SPR von Silberpartikeln, der Erniedrigung von T_G sowie dem Auftreten elektronenmikroskopisch sichtbarer Ausscheidungen geschlossen werden. In den bereits verfärbten Probenbereichen lässt sich anhand der EDX-Profile eine erleichterte Ag^+ -Diffusion feststellen. Die nach der Partikelbildung messbare Abnahme des optischen Bandabstandes, die mit zunehmender Eindringtiefe etwas geringer ausfällt, kann durch eine tiefenabhängig modifizierte Änderung der Sauerstoffkoordination bzw. tiefenabhängig unterschiedliche Anteile von oxidiertem Eisen (Fe^{3+}) verursacht sein. Außerdem ist noch vor dem Auftreten einer Verfärbung eine Zunahme der Urbach-Energie (d.h. der Dichte lokalisierter Zustände an der Valenzbandoberkante) zu erkennen.

Tiefenabhängig sind auch die Lage und Gestalt der SPR-Absorption, obwohl die mittels TEM bestimmten Partikelgrößenverteilungen für Austauschzeiten $t_{IEx} < 500 \text{ h}$ keinerlei Änderungen aufweisen. Mit zunehmender Eindringtiefe wird eine Abnahme der Bandenbreite sowie eine Blauverschiebung der Maximumlage beobachtet, was von Einflüssen der Grenzfläche sowie der umgebenden Glasmatrix herrühren sollte. Desgleichen tritt in allen Tiefen mit zunehmender Austauschdauer eine Rotverschiebung der Maximumlage ohne Änderung der Bandenbreite auf. Einsetzendes Partikelwachstum nach Verschwinden der Reaktionsfronten bewirkt demgegenüber geringe Änderungen und führt zu einer Blauverschiebung der Maximumlage bei Abnahme der Bandenbreite.

Abweichungen von den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen zeigen sich auch bei dem Versuch, die Partikelgrößen aus den Parametern der SPR-Absorption zu bestimmen. Eine quantitative Bestimmung der Konzentrationen der Silberpartikel unter Verwendung des aus der Mie-Theorie folgenden Flächenkoeffizienten ergab keine mit den TEM-Resultaten konsistenten Werte. Die aufgetretenen Schwierigkeiten hängen offensichtlich mit der Spezifik der Partikeleinbettung im Glas zusammen. Bei Partikelgrößen deutlich unter 5 nm kann so die optische Absorption nicht mehr ausreichend durch die zugrundegelegte Mie-Theorie mit der quasistatische Näherung des Elektronengases beschrieben werden.

Für die Entstehung von Partikeln während des Ionenaustausches gibt es keine einfach interpretierbaren Befunde. Die Partikelgrößen zeigen eine Gauss-Verteilung mit konstantem Mittelwert unabhängig von der Austauschdauer und Eindringtiefe, wobei in der Nähe der Reaktionsfront auch etwas größere Partikeln auftreten, die einen asymmetrischen Ausläufer bilden. Die Evolution der Größenverteilungen lässt vermuten, dass die beteiligten Bildungs- und Wachstumsprozesse von unterschiedlichen Vorgängen herrühren.

Über die zusätzlich zur Gauss-Verteilung auftretenden Partikel kann lediglich ausgesagt werden, dass sie Silber enthalten müssen und unter Beteiligung einer Redoxreaktion mit Fe^{2+} entstehen. Mit zunehmendem Abstand von der Reaktionsfront nimmt die Größe und die Anzahl dieser Partikel einer metastabilen Zwischenphasen ab, so dass sie schließlich keinen in der Größenverteilung sichtbaren asymmetrischen Ausläufer mehr ergeben und somit als solche nicht mehr gesondert wahrgenommen werden können. Im lokal und zeitlich begrenzten Rahmen des Auftretens eines asymmetrischen Ausläufers in Probenbereichen hinter der Reaktionsfront lässt sich auch eine numerisch hergeleitete Fortsetzung der Fe^{2+} -Oxidation sowie eine optisch detektierte Zunahme der Konzentration von Silberpartikeln konstatieren. Ein solcher Befund lässt sich nur verstehen, wenn angenommen wird, dass die Konzentrationszunahme

me der Silberpartikel von der Auflösung der als asymmetrischer Ausläufer erfassten Partikel der metastabilen Zwischenphase herrührt.

Durch eine Temperaturerhöhung während des Ionenaustausches von 330°C auf 410°C löst sich die Reaktionsfront auf und es entsteht im Probeninneren eine bimodale Größenverteilung von Silberpartikeln. Für deren Entstehen muss angenommen werden, dass für die Gebilde der metastabilen Zwischenphase bereits im unverfärbten Probeninneren Keime vorgebildet sind.

Die Silber enthaltenden Gebilde einer Vorläuferspezies bzw. metastabilen Zwischenphase können als primäre Produkte der beim Ionenaustausch stattfindenden Diffusions- und Redoxprozesse verstanden werden. Mittels EXAFS-Untersuchungen konnten z.B. nach 200 h Ionenaustausch nichtmetallische Silberteilstrukturen anhand ihrer geringen Silber-Silber-Abstände nachgewiesen werden, die nach Temperaturerhöhung auf 410°C nicht mehr auftraten. Über ihre Zusammensetzung konnten im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Hinweise erhalten werden, außer dass sie subvalente Silberteilstrukturen enthalten müssen und offensichtlich diamagnetisch sind. Ihre Auflösung sollte im Zusammenhang mit den beobachteten Veränderungen von Struktur und Relaxationsverhalten der Glasmatrix als Folge der genannten Prozesse stehen.

Rein schematisch können die ablaufenden Prozesse auf folgende Weise beschrieben werden:

1. Die Reduktion verläuft deutlich langsamer als die Diffusion von Ag^+ in die Glasmatrix; dies gilt vor allem für das Glas mit dem geringeren Eisengehalt.
2. Im Verlauf der Redoxreaktion wird zunächst eine Vorläuferspezies gebildet, die durch Größenzunahme oder Agglomeration dann in nichtmetallische Partikel der metastabilen Zwischenphase, d.h. in die Partikel der asymmetrischen Ausläufer übergehen. Beide Spezies enthalten subvalente Silberteilstrukturen.
3. Fortgesetzte Reduktion führt zur Anreicherung von reduzierten Silber in den nichtmetallischen Partikeln der metastabilen Zwischenphase, wodurch diese auch größer werden können. Übersteigt der Anteil des reduzierten Silber oder die Größe der Partikel der metastabilen Zwischenphase einen kritischen Wert, so zerfallen die Partikel der metastabilen Zwischenphase in stabile Silberpartikel, wobei Silber-Sauerstoff-Bindungen aufgebrochen werden.
4. Entstehung und Zerfall der Partikel der metastabilen Zwischenphase sowie Bildung von Silberpartikeln finden nicht nur in unmittelbarer Nähe der Reaktionsfront statt, sondern auch in schon verfärbten Probenbereichen solange dort noch Reduktion stattfindet. So kann eine allmähliche Zunahme der Partikelkonzentration beobachtet werden.
5. Der Umbau des Glases und die dabei ablaufenden Diffusionsprozesse aufgrund der beim Zerfall der metastabilen Zwischenphase aufgebrochenen Silber-Sauerstoff-Bindung könnte eine effektive Wachstumshemmung der Ag-Partikel bewirken. Der bei der niedrigen Austauschtemperatur nur langsam erfolgende Einbau dieser Oxid- bzw. Sauerstoff-Spezies in die umgebende Glasmatrix erfordert um so mehr Zeit, je größer die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist, woraus die Unterschiede zwischen Probenrand und Probenmitte resultieren.
6. Nach dem Ende des Zerfalls der metastabilen Zwischenphase und des dadurch induzierten Umbau des Glases sollte dann die Wachstumshemmung aufgehoben sein, was zu dem beobachteten Partikelwachstum führt. Durch Temperaturerhöhung vor Verschwinden der Reaktionsfronten wird offensichtlich die Relaxation des Glases beschleunigt, so daß in dem noch unverfärbten Probenbereich Partikelbildung und -wachstum deutlich schneller auftreten.

Literaturverzeichnis

- [AA97] A.A. Ahmed and E. W. Abdallah. Effect of ion exchange and heat treatment conditions on the diffusion of silver into a soda-lime-silica-glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 38:42–50, 1997. [2.1.1](#)
- [AGL90] S.P. Apell, J. Giraldo, and S. Lundqvist. Small metal particles: Non-local optical properties and quantum-size effects. *Phase Transactions*, 24-26:577–604, 1990. [8.1.2](#)
- [AKJ⁺03] S. Ahlert, W. Klein, O. Jepsen, O. Gunnarson, O.K. Anderson, and M. Jansen. Ag₁₃OsO₆: A silver oxide with interconnected icosahedral Ag₁₃⁴⁺ clusters and dispersed [OsO₆]⁴⁻ octahedra. *Angewandte Chemie*, 115:4458–4461, 2003. [5.2.2](#)
- [AL82] P. Apell and A. Ljungbert. Red shift of surface plasmons in small metal particles. *Solid State Communications*, 44:1367–1369, 1982. [3.2.1](#)
- [ALTA03] R.J. Araujo, S. Likivanichkul, Y. Thibault, and D.C. Allan. Ion exchange equilibria between glass and molten salt. *Journal of non-crystalline solids*, 318:262–267, 2003. [2.1.1](#)
- [AM69] I.G. Austin and N.F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics*, 18:41–100, 1969. [2.1.3](#), [5.2.1](#), [9.2.1](#)
- [AM74] R.A. Anderson and R.K. MacCrone. Electronic relaxation in the PbO-SiO₂-Fe₂O₃-glass system. *Journal of non-crystalline solids*, 14:112–130, 1974. [5.2.1](#)
- [And58] P.W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109(5):1492–1505, 1958. [3.3.1](#)
- [AP02] P.W. Atkins and J. De Paula. *Atkins' physical chemistry*. Oxford Univ. Press, Oxford, 7 edition, 2002. [2.4.1](#), [3.2.3](#)
- [Ara92] R. Araujo. Colorless glasses containing ion-exchanged silver. *Journal of applied optics*, 31:5221–5224, 1992. [2.1.4](#), [6.1.2](#), [9.2.5](#)
- [Ara04] R.J. Araujo. Thermodynamics of ion exchange. *Journal of non-crystalline solids*, 349:230–233, 2004. [2.2.1](#)
- [Arb78] Arbeitsgruppe Glas. Bericht an WTZ Bauglas Torgau. Technical report, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1978. [3.4.2](#)
- [AVL⁺03] A. Arbouet, C. Voison, P. Langot, N. Del Fatti, F. Valée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Mailland, M.P. Pileni, and M. Treguer. Elektron-phonon-scattering in metal clusters. *Physical Review Letters*, 90:177401, 2003. [3.2.4](#), [8.1.4](#)
- [BAB⁺99] P. Behrens, S. Aßmann, U. Bilow, C. Linke, and M. Jansen. Electronic structure of silver oxide investigated by AgL XANES spectroscopy. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 625:111–116, 1999. [2.1.4](#)
- [BBB98] R. Borek, KJ Berg, and G. Berg. Low-temperature tensile deformation of flat glass containing metal particles to generate dichroism. *glass science and technology*, 71:352, 1998. [1](#)

- [BBD86] H. Bach, F.G.K. Baucke, and J.A. Duffy. Ultraviolet absorption spectra of the Ag^+ ion in glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 27:215–217, 1986. [3.4.2](#)
- [BBH91] K.-J. Berg, A. Berger, and Herbert Hofmeister. Small silver particles in glass-surface layers produced by sodium-silver ion-exchange - their concentration and size depth profile. *Zeitschrift für Physik D- Atoms, Molecules and Clusters*, 20:309–311, 1991. [3.2.4](#), [8.1.2](#)
- [Bel00] M.V. Belyaev. Model of reactive reaction upon ion exchange and phase formation in a glass. *Glass Physics and Chemistry*, 26(5):474–482, 2000. [2.3](#), [5.3](#)
- [Ber88] A. Berger. *Erzeugung und optische Eigenschaften von Silberkolloiden in technischem Borosilikatglas*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mai 1988. [1](#)
- [Ber92] A. Berger. Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surfaces produced by sodium silver ion-exchange. *Journal of non-crystalline solids*, 151:88–94, 1992. [1](#), [2.1.2](#), [2.1.3](#), [1](#)
- [Ber05] G. Berg. Teilprojekt B5: Bildung metallischer Nanopartikel in Mikrobereichen anorganischer Gläser. In *Antrag auf Finanzierung des Sonderforschungsbereiches 418; Antrag für den Zeitraum 2006-2007-2008*, pages 293–319. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005. [2.1.3](#), [2.3](#)
- [BJR⁺81] W. Beesk, P.G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, and G.M. Sheldrick. X-ray crystal structure of Ag_6O_2 . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 664–665, 1981. [5.2.2](#)
- [BK40] B.v. Borries and G.A. Kausche. Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden. *Kolloid-Zeitschrift*, 90:132–141, 1940. [4.3.3](#)
- [BKJKR05] G. Berg, K.-J. Berg, Andreas Kipke, and Redmann. Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie, Bericht B5. In *Bericht des Sonderforschungsbereiches 418*. Martin-Luther-Universität Halle, Fachbereich Physik, 2005. [2.1.3](#), [2.1.4](#), [3.2.4](#), [7.1.1](#), [8.1.2](#), [9.2.1](#)
- [BKY⁺95] R. Berger, J. Kliava, M. Yahiaoui, Jean-Claude Bissey, P. K. Zinsou, and Pierre Beziade. Diluted and non-diluted ferric ions in borate glasses studied by electron paramagnetic resonance. *Journal of non-crystalline solids*, 180:151–163, 1995. [4.5](#)
- [Blo33] F. Bloch. Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen. *Zeitschrift für Physik*, 81:363–376, 1933. [3.2.1](#)
- [BRB80] W. Beier, A. Röder, and O. Brümmer. Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. In O. Brümmer, editor, *Elektronenstrahl-Mikroanalyse*, pages 99–129. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1980. [4.3.4](#)
- [BWP⁺01] I. Belharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem, and B. Moine. Silver particles in glasses of the ' $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ ' system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293:649–656, 2001. [1](#)
- [CHD01] W. Cai, H. Hofmeister, and M. Dubiel. Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles. *The European Physical Journal D*, 13:245–253, 2001. [3.2.2](#)
- [Chi81] W.Y. Ching. Microscopic calculation of localized electron states in an intrinsic glass. *Physical review letters*, 46(9):607–610, 1981. [3.3.1](#)

- [CK49] F.C. Collins and G.E. Kimball. Diffusion-controlled reaction rates. *Journal of Colloid Science*, 4:425–437, 1949. [2.4.2](#), [2.4.2](#)
- [CKN⁺98] K.-P. Charle, L. König, S. Nepijko, I. Rabin, and W. Schulze. The surface plasmon resonance of free and embedded Ag-clusters in the size range $1,5 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$. *Crystal Research and Technology*, 33:1085–1096, 1998. [3.2.1](#), [8.1.4](#)
- [Cra67] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1967. [2.2.2](#), [2.2.2](#), [4.3.4](#)
- [CSW89] K.-P. Charle, W. Schulze, and B. Winter. The size dependent shift of the surface-plasmon absorption of small spherical metall particle. *Zeitschrift für Physik D-Atoms, Molecules and Clusters*, 12:471–475, 1989. [8.1.2](#)
- [Cuk85] R.I. Cukier. On the quencher concentration dependence of fluorescence quenching - the role of solution dielectric-constant and ionic-strength. *Journal of the American Ceramic Society*, 107:4115, 1985. [2.4.2](#)
- [DBK⁺97] M. Dubiel, S. Brunsch, U. Kolb, D. Gutwerk, and H. Bertagnolli. Experimental studies investigating the structure of soda-lime glasses after silver-sodium ion exchange. *Journal of non-crystalline solids*, 220:30–44, 1997. [2.1.1](#)
- [DeM96] G. DeMarchi. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen. *Applied physics A-Materials Science and Processing*, 63:403–407, 1996. [1](#)
- [DH05] M. Dubiel and H. Hofmeister. Teilprojekt B4: Atomare Struktur komplex konfigurierter Metallnanopartikel und ihres Grenzflächenbereiches in Gläsern. In *Antrag auf Finanzierung des Sonderforschungsbereiches 418; Antrag für den Zeitraum 2006-2007-2008*, pages 267–281, 2005. [2.1.1](#), [5.2.2](#)
- [DHB04] W.G. Drost, H. Hofmeister, and A. Berger. Full coloured glass polarizers for LCD application based on spheroidal silver nanoparticles. In *Konferenzband Electronic Displays*, 2004. [1](#)
- [DIF98] J.A. Duffy, M.D. Ingram, and S. Fong. Spectroscopic study of Fe^{2+} and Fe^{3+} in phosphate glass systems. *Glastechnische Berichte Glass Science and Technology*, 71C:333–336, 1998. [9.3](#)
- [Doy58] W. T. Doyle. Absorption of light by colloids in alkali halide crystals. *Physical Review*, 111(4):1067–1072, 1958. [3.2.2](#), [3.2.3](#)
- [DPAPT96] A.V. Dmitryuk, S.E. Paramzina, N.D. Soloveva A.S. Perminov, and N.T. Timofeev. The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses. *Journal of non-crystalline Solids*, 202:173–177, 1996. [2.1.3](#), [5.2.2](#)
- [DPSJ89] A.V. Dmitryuk, S.E. Paramzina, O.C. Savvina, and O.A. Jaschurtschinskaja. Nature of radiophotoluminescence centers in phosphat-glasses activated by silver. *Optika i spektroskopikaja*, 66 (5):1070–1075, 1989. [1](#), [2.1.3](#), [4.5](#)
- [DSA04] V. Dubois, M. Seijo, and P. Archirel. On the absorption spectrum of Ag_3^{2+} in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 389:150–154, 2004. [3.4.2](#)
- [DSH⁺07] M. Dubiel, R. Schneider, H. Hofmeister, K.-D. Schicke, and J.C. Pivin. Formation of argentic clusters and small Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass. *The European Physical Journal D*, 43:291–294, 2007. [5.2.2](#), [9.2.5](#)

- [DST95] A.V. Dmitryuk, N.D. Soloveva, and N.T. Timofeev. The problem of silver atoms stabilization on glasses. *Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology*, 68:111–115, 1995. [1](#), [4.5](#)
- [Egg05] F. Eggert. *Standardfreie Elektronenstrahl Mikroanalyse kontra Standardvergleich?* RÖNTEC GmbH, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 6 / 19.1, 2005. [4.3.4](#)
- [EJH93] B.G. Ershov, E. Janata, and A. Henglein. Growth of silver particles in aqueous solution: Long-lived magic clusters and ionic strength effects. *Journal of Chemical Physics*, 97:339–343, 1993. [2.1.3](#)
- [EJHF93] B.G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, and A. Fojtik. Silver atoms and clusters in aqueous solution: Absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag^+ -ions. *Journal of Physical Chemistry*, 97:4589–4594, 1993. [3.4.2](#)
- [Fei82] P.J. Feibelman. Surface electromagnetic fields. *Progress in Surface Science*, 12:287–403, 1982. [3.2.1](#)
- [FF05] A. Filippetti and V. Fiorentini. Coexistence of ionic and metallic bonding in noble-metal oxides. *PHYSICAL REVIEW B*, 72:035128, 2005. [2.1.4](#)
- [FG86] F. Forstmann and R.R. Gerhardts. *Metal optics near the plasma frequency*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1986. [3.2.1](#), [8.1.4](#)
- [FHB93] S. Fredrigo, W. Harbich, and J. Buttet. Optical response of Ag_2 , Ag_3 , Au_2 , and Au_3 in argon-matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 99:5712–5717, 1993. [3.4.2](#)
- [Gar68] H.M. Garfinkel. Ion-exchange equilibria between glass and molten salt. *Journal of physical chemistry*, 72:4175–4181, 1968. [\(document\)](#), [2.2](#), [2.1.1](#)
- [GB98] L. B. Glebov and E. N. Boulos. Absorption of iron and water in the Na_2O - CaO - MgO - SiO_2 glasses. ii. selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and uv regions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242:49–62, 1998. [3.4.1](#), [9.2.5](#)
- [GKSB⁺05] P. Gangopadhyay, R. Kesavamoorthy, and P. Magudapathy S. Bera, K. G. M. Nair, B. K. Panigrahi, and S.V. Narasimhan. Optical absorption and photoluminescence spectroscopy of the growth of silver nanoparticles. *Physical Review Letters*, 94:047403, 2005. [7.1.1](#)
- [GM00] F. Gonella and P. Mazzoldi. Metal nanocluster composite glass. In H.S. Nalwa, editor, *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology; Volume 4: optical properties*, pages 81–158, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, 2000. Academic Press. [1](#)
- [GMK86] L. Genzel, T.P. Martin, and U. Kreibig. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Physics and Chemistry of Glasses*, 27:215–217, 1986. [3.2.3](#)
- [God02] C. Godet. Electronic localization and bandtail hopping charge transport. *physica status solidi (b)*, 231:499–511, 2002. [2.1.3](#), [5.2.1](#), [9.2.1](#)
- [Goe84] U.M. Goesele. Reaction kinetics and diffusion in condensed matter. *Progress in Reaction Kinetics*, 13:63–161, 1984. [2.4.2](#)
- [GS02] I.V. Gopich and A. Szabo. Kinetics of reversible diffusion influenced reactions: the self-consistent relaxation time approximation. *Journal of chemical physics*, 117:507–517, 2002. [2.4.2](#), [2.4.2.1](#), [2.4.2.1](#)

- [Hal33] J. Halberstadt. Über die Diffusion von Silber und Kupfer in Glas. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 211:185–194, 1933. [2.1.1](#)
- [Ham98] D.R. Hamann. Diffusion of atomic oxygen in SiO₂. *Physical Review Letters*, 81:3447–3450, 1998. [10.3.1](#)
- [HCLZ05] J. Hu, W. Cai, Y. Li, and H. Zeng. Oxygen-induced enhancement of surface plasmon resonance of silver nanoparticles for silver-coated soda-lime glass. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17:5349–5354, 2005. [6.1.2](#)
- [HDTS05] H. Hofmeister, M. Dubiel, G. L. Tan, and K.-D. Schicke. Configuration of twins in glass-embedded silver nanoparticles of various origin. *physica status solidi a*, 202:2321–2329, 2005. [7.1.1](#)
- [HHKV93] H. Hövel, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48:18178–18188, 1993. [3.2.2](#), [8.1.2](#)
- [Hil01] A. Hilger. *Grenzflächen-Analyse durch Mie-Plasmon-Spektroskopie an Edelmetallclustern*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2001. [8.1.2](#)
- [HK10] A. Heydweiler and F. Kopfermann. Zur Kenntnis der Glaselektrolyse. *Annalen der Physik*, 32:739–748, 1910. [2.1.1](#)
- [HM87] S.N. Houde.Walter and D.T. Moore. Development of concentration at the glass/salt interface in diffusion grin glass. *Journal of non-crystalline solids*, 99:104–112, 1987. [2.1.1](#)
- [Hof04a] H. Hofmeister. Auswertung der Netzebensäume an Partikeln. Hausmitteilung, 2004. [6.1.2](#)
- [Hof04b] H. Hofmeister. fivefold twinned nanoparticles. In H.S. Nalwa, editor, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 3, pages 431–452. American Scientific publishers, 2004. [\(document\)](#), [7.1](#)
- [HP58] F. Hellferich and M.S. Plesset. Ion exchange kinetics - nonlinear diffusion problem. *Journal of Chemical Physics*, 28:418–424, 1958. [2.2.1](#)
- [HTD05] H. Hofmeister, G. L. Tan, and M. Dubiel. Shape and internal structure of silver nanoparticles embedded in glass. *Journal of Materials Research*, 20:1551–1562, 2005. [7.1.1](#)
- [IUP02] IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. *Definitionen für Fachbegriffe im Bereich der Diffusion im festen Zustand*, 2002. [2.2.1](#)
- [Jan80] M. Jansen. Über die Silberteilstrukturen in Silberreichen Oxiden. *Journal of the Less-Common Metals*, 76:285–292, 1980. [2.1.4](#), [10.3.1](#)
- [Jan87] M. Jansen. Homoatomare d¹⁰–d¹⁰-Wechselwirkungen - Auswirkungen auf die Struktur und Stoffeigenschaften. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 99:1136–1149, 1987. [2.1.4](#), [10.3.1](#)
- [JL92] M. Jansen and C. Linke. Ag₅GeO₄, das erste subvalente ternäre Silberoxid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 616:95–100, 1992. [2.1.4](#), [5.2.2](#)
- [JM96] G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 69:627, 1996. [3.3.2](#)
- [Kaw70] A. Kawabata. Electronic properties of fine metallic particles.3. ESR absorption line shape. *Journal of the physical Society of Japan*, 29:902, 1970. [4.5](#)

- [Kei87] J. Keizer. Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions. *Chemical Review*, 167:167–180, 1987. [2.4.2](#)
- [Kip] Prof. D. Kip. Integrierte Optik, Vorlesung. <http://www.pe.tu-clausthal.de/AGKip/vorlesungen/ioptik/materialien.pdf>, 1.August 2005. [3](#), [3](#)
- [Kip02] A. Kipke. Konzentrationsabhängigkeit der paramagnetischen Resonanz bei $g \approx 4,3$ von Fe^{3+} Ionen in Natron-Kalk Silikatgläsern am MS100. Hausmitteilung, 2002. [4.5](#), [5.2.1](#)
- [Kip03] A. Kipke. Zum Elementarmechanismus der Silber-Nanopartikel-Bildung in anorganischen Gläsern, 2003. [2.1.3](#)
- [KK96] E.A. Kotomin and V. Kuzovkov. *Modern aspects of diffusion-controlled reactions: cooperative phenomena in bimolecular processes*. Comprehensive chemical kinetics / ed. by R. G. Compton. Elsevier, Amsterdam, 1996. [2.4.2](#)
- [KKS91] K. Fauth K, U. Kreibig, and G. SCHMID. Optical plasmon losses in stabilized Au-55 clusters. *Zeitschrift für Physik D- Atoms Molecules and Clusters*, 20:297–300, 1991. [3.2.4](#)
- [Kle86] E. Klein. *Zur Silberkolloidbildung in Natrium-Kalk-Silikatglas nach Natrium-Silber-Ionenaustausch*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, September 1986. ([document](#)), [1](#), [2.1.1](#), [2.1](#), [2.1.2](#), [2.1.3](#), [3.4.2](#), [4.2.1](#), [4.2.2](#), [8.1.1](#), [9](#)
- [KLLTB02] G. Kalus, U. Litzen, F. Launay, and W.L. Tchang-Brillet. Revised and extended analysis of the Ag II spectrum and term system. *Physica scripta*, 65:46–55, 2002. [3.4.2](#)
- [Kür02] Steffen Kürbitz. Ellipsometrische Messungen an verschiedenen Gläsern. Hausmitteilung, 2002. [3](#)
- [Kre76] U. Kreibig. Small silver particles in photosensitive glass - their nucleation and growth. *Applied Physics*, 10:255–264, 1976. [1](#), [2.1.3](#), [3.4.2](#), [7.1.2](#)
- [Kre78] U. Kreibig. Lattice-defects in small metallic particles and their influence on size effects. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, 31:39–47, 1978. [3.2.2](#), [3.2.4](#), [8.1.2](#)
- [Kre91] V. Kresin. Surface and volume collective modes in small clusters and their interaction with single-particle levels. *Zeitschrift für Physik D- Atoms Molecules and Clusters*, 19:105–107, 1991. [3.2.4](#)
- [Kre95] V. Kresin. Collective resonances in silver clusters - role of d electrons and the polarization-free surface-layer. *Physical Review B*, 51 (3):1844–1899, 1995. [8.1.4](#)
- [KSB03] K.Li, M.I. Stockman, and D.J. Bergman. Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens. *Physical review letters*, 91:227402, 2003. [1](#)
- [Kub36] O. Kubaschewski. Die Diffusion von Silber in Glas. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 52:5–7, 1936. [2.1.1](#)
- [KV95] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer Series in Materials Science 25. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1 edition, 1995. [3.2.2](#), [3.2.2](#), [8.1.2](#)
- [KvF69] U. Kreibig and C. v. Fragstein. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift für Physik*, 224:307–323, 1969. [3.2.1](#), [3.2.2](#), [3.2.4](#), [8.1.2](#)

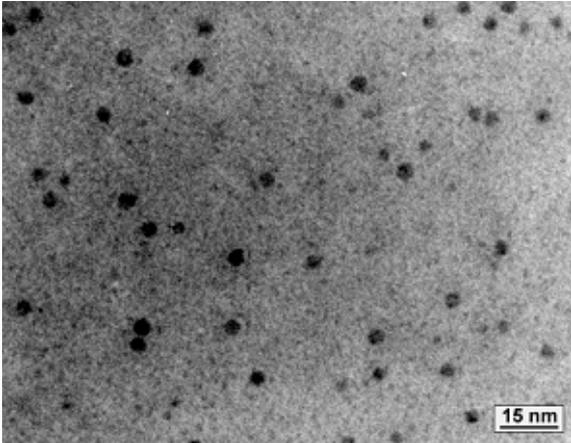
- [LD50] V.K. LaMer and R.H. Dinigar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Ceramic Society*, 72:4847–4854, 1950. [2.1.2.2](#)
- [Lid99] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis, 1999. [2.1.1](#)
- [LJ94] C. Linke and M. Jansen. Subvalent ternary silver oxides: Synthesis, structural characterization, and physical properties of pentasilver orthosilicate, AgSSi_4 . *Inorganic Chemistry*, 33:2614–2616, 1994. [5.2.2](#)
- [LLSB05] K. Li, X. Li, M.I. Stockman, and D.J. Bergman. Surface plasmon amplification by stimulated emission in nanolenses. *Physical review B*, 71:115409, 2005. [1](#)
- [LPC⁺99] J. Lermé, B. Palpant, E. Cottancin, M. Pellarin, B. Prével, J.L. Vialle, and M. Broyer. Quantum extension of mie’s theory in the dipolar approximation. *Physical Review B*, 60:16151–16156, 1999. [3.2.1](#), [3.2.4](#), [8.1.4](#)
- [LV94] X. Li and A. Vannice. ESR studies of well-dispersed Ag crystallites on SiO_2 . *Journal of catalysis*, 151:87–95, 1994. [4.5](#), [5.2.3](#)
- [Mau58] R.D. Maurer. Nucleation and growth in a photosensitive glass. *Journal of applied physics*, 57:1–8, 1958. [1](#), [2.1.2](#)
- [MB04] H. Müller-Buschbaum. Zur Kristallchemie der Oxoargentate und Silberoxometalate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630:2125–2175, 2004. [2.1.4](#), [10.3.1](#)
- [MCM79] L. Murawski, C.H. Chung, and J.D. Mackenzie. Electrical properties of semiconducting oxide glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 32:91–104, 1979. [5.2.1](#)
- [MDH98] W. Moerke, M. Dubiel, and H. Hofmeister. Evidence of paramagnetic Ag species in silver exchanged soda lime glass. In *Vortrag Workshop SFB 418*. Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, FB Physik, 1998. [5.2.2](#)
- [Mie08] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medium, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 25:377–445, 1908. [1](#), [3.2.1](#), [3.2.3](#), [8.1.3](#), [8.1.4](#), [9.1](#)
- [MKA⁺03] S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B.E. Koel, and A.A.G. Requicha. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Materials*, 2:229–232, 2003. [1](#)
- [Mot78] Sir Nevil Mott. Electrons in glass. *Review of modern physics*, 50(2):203–208, 1978. [3.3.1](#)
- [MSH66] J.H. Mackey, H.L. Smith, and A. Halperin. Optical studies in X-irradiated high purity sodium silicate glasses. *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 27:1759, 1966. [8.2.1](#)
- [MSN66] J.H. Mackey, H.L. Smith, and J. Nahum. Competitive trapping in sodium disilicate glasses doped with Eu^{+3} . *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 27:1773, 1966. [8.2.1](#)
- [MSN03] D. Manikandan, S. Mohan S, and K.G.M. Nair. Absorption and luminescence of silver nanocomposite soda-lime glass formed by Ag^+ - Na^+ ion-exchange. *Material Research Bulletin*, 38:1545–1550, 2003. [1](#)
- [NAB84] M.M. Nasrallah, S.K. Arif, and A.M. Bishay. Conductivity, Mössbauer and electron spin resonance of iron in silicate glass. *Material Research Bulletin*, 19:269–277, 1984. [5.2.1](#), [7.1.1](#)

- [Noy61] R.M. Noyes. Effects of diffusion rates on chemical kinetics. *Progress in reaction kinetics and mechanism*, 1:129–160, 1961. [2.4.2](#)
- [NS82] H. Nasu and N. Soga. Temperature dependence of electrical conduction of sodium-iron phosphat glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 53:123–134, 1982. [5.2.1](#)
- [Ott61] M. Otter. Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten massiver Metalle. *Zeitschrift für Physik*, 161:539–549, 1961. [4.6.1](#)
- [Ozi80] G.A. Ozin. Spectroscopy, chemistry and catalysis of metal atoms, metal dimers and metal clusters. In *Faraday Society Symposia of the chemical Society*, volume 14, pages 7–64, 1980. [5.2.2](#)
- [PCT⁺06] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, and M.A. Green. Enhanced emission from Si-based light emitting diodes using surface plasmons. *Applied Physics Letters*, 88:161102, 2006. [1](#)
- [PCTG07] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, and M.A. Green. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of applied physics*, 101:093105, 2007. [1](#)
- [Per93] B.N.J. Persson. Polarizability of small spherical particles: influence of the matrix environment. *Surface Science*, 281:153–162, 1993. [3.2.2](#)
- [Por00] Jens Porstendorfer. Mathematica - Programm zur Berechnung von Mie-Plasmonenresonanzen. Arbeitsgruppe Prof. G. Berg, 2000. [4.6.1](#)
- [PS81] J.B. Pedersen and P. Sibani. The long time behavior of the rate of recombination. *Journal of Chemical Physics*, 75:5368–5372, 1981. [2.4.2.1](#)
- [PZ01] J.C. Pickering and V. Zillo. New accurate data for the spectrum of neutral silver. *European Journal of Physics D*, 13:181–185, 2001. [3.4.2](#)
- [Qui05] M. Quinten. MQMie - Version 3.0.a, 2005. [8.1.2](#)
- [Rai02] T. Rainer. Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas - Modell der Partikelbildung-. Master's thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002. [1](#), [2.1.2](#), [2.1.2.2](#), [2.1.3](#), [9](#)
- [RC91] E.J. Kramer R.W. Cahn, P. Haasen. *Phase Transformation in Materials*. Materials Science and Technology; Vol 5. VCH, Weinheim-New York-Basel-Cambridge, 1991. [6.1.1.1](#)
- [Sch13] G. Schulze. Versuche über die Diffusion von Silber in Glas. *Annalen der Physik*, 40:335–367, 1913. [1](#), [2.1.1](#)
- [Sch77] H. Scholze. *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2 edition, 1977. [2.1.2.1](#), [8.1.2](#)
- [SD65] F. N. Steele and R. W. Douglas. Some observation on the absorption of iron in silicate and borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 6:246–252, 1965. [3.3.2](#), [9.2.5](#)
- [SG68] G. H. Sigel and R. J. Ginther. The effect of iron on the ultraviolet absorption of high purity soda-silica glass. *Glass Technology*, 9(3):66–69, 1968. [3.3.2](#), [3.4.1](#), [8.2.1](#), [9.2.5](#)
- [SH98] H.R. Stuart and D.G. Hal. Islands size effects in nanoparticle-enhanced photo-detectors. *Applied Physics Letters*, 73:3815–3817, 1998. [1](#)

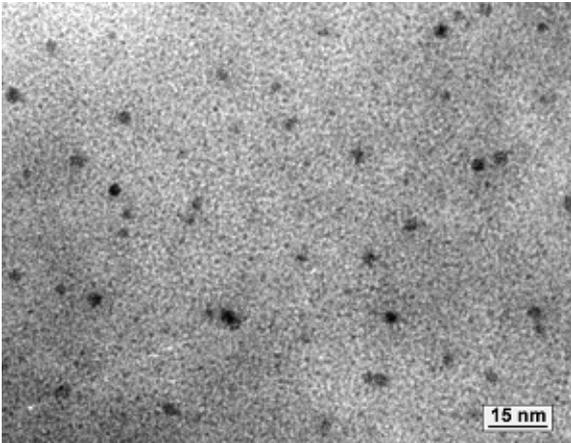
- [SjL92] M. Schreyer, M. Jansen, and C. Linke. Synthesis and characterization of Ag_2NiO_2 showing an uncommon charge distribution. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 616:95–100, 1992. [5.2.2](#)
- [SKH⁺03] K.-D. Schicke, A. Kipke, H. Hofmeister, M. Dubiel, and W. Moerke. Ag nanoparticle formation in ion-exchanged glass of different iron oxide content. In *Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy*, Humboldt-Universität Berlin, 2003. [4.5](#), [5.3](#)
- [Smi72] M.A. Smithard. The preparation and optical properties of small silver particles in glass. *Physica Status Solidi (A)*, 11:695–703, 1972. [3.2.4](#), [5.3](#)
- [Smi73] M.A. Smithard. Size effect on optical and paramagnetic absorption of silver particles in a glass matrix. *Solid State Communications*, 13:153–156, 1973. [5.2.3](#), [8.1.2](#)
- [Soe01] C. Soennichsen. *Plasmons in metal nanostructures*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. [3.2.3](#)
- [SS84] A.D. Stevens and M.C.R. Symons. Optical and ESR studies of silver clusters. *Chemical Physics Letters*, 109:514–515, 1984. [2.1.3](#), [3.4.2](#), [5.2.2](#)
- [SSaTGA96] R. Stößer, G. Scholz, M. Nofz an T. Grande, and S. Aasland. On the nature and role of Fe^{3+} ions in oxide and fluoride glasses. *Berichte der Bunsengesellschaft: Physical Chemistry*, 100:1588–1592, 1996. [4.5](#)
- [Sto49] S.D. Stookey. Photosensitive glass. a new photographic medium. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41:856–861, 1949. [1](#), [2.1.3](#), [2.1.4](#), [4.5](#), [9.2.1](#)
- [Sza89] A. Szabo. Theory of diffusion influenced fluorescence quenching. *Journal of Physical Chemistry*, 93:6929–6939, 1989. [2.4.2](#), [2.4.2.1](#)
- [Tan00] G.L. Tan. Elektronenmikroskopische Bestimmung der Partikelgrößen. Hausmitteilung, 2000. ([document](#)), [6.3](#), [6.1.2](#), [6.1.2](#)
- [TGV66] J. Tauc, R. Grigorovici, , and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi*, 15:627, 1966. [3.3.2](#)
- [TR31] G. Tammann and H.J. Rocha. Die Diffusion zweier Metalle ineinander unter Bildung intermetallischer Verbindung. *Zeitschrift für angewandte und allgemeine Chemie*, 199:289–305, 1931. [2.3](#)
- [Tru90] Anatoly N. Trukhin. Localized states of silicon dioxide, sodium and lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123:250–257, 1990. [3.3.1](#), [3.3.1](#), [3.3.2](#)
- [Tru95] Anatoly N. Trukhin. Localized states in wide-gap glasses. comparison with relevant crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189:1–15, 1995. [3.3.1](#), [3.3.2](#)
- [TSG97] D. Timpel, K. Scheerschmidt, and S.H. Garofalini. Silver clustering in sodium silicate glasses. a molecular dynamics study. *Journal of non-crystalline solids*, 221:187–198, 1997. [1](#)
- [TYY⁺93] H. Takada, T. Yano, A. Yasumori, S. Shibata, and M. Yamame. Nucleation and crystallization in liquids and glasses. In M.C. Weinberg, editor, *Ceramic Transactions*, volume 30, pages 181–187. The American Ceramic Society, 1993. [2.1.4.1](#), [7.1.1](#)
- [VCF⁺00] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, B. Prével, and M. Broyer. Size-dependent electron-electron-

- interactions in metal nanoparticles. *Physical Review Letters*, 85:2200–2203, 2000. [3.2.4](#), [8.1.4](#)
- [VFCV01] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vallée. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical Chemistry*, 105:2264–2280, 2001. [3.2.1](#), [3.2.4](#)
- [vS18] M. von Smoluchowski. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 17:129–168, 1918. [2.4.2](#)
- [Wai57] T.R. Waite. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. *Physical Review*, 107:463–470, 1957. [2.4.2](#), [2.4.2.1](#)
- [Wan97] Z.L. Wang. Valence electron excitations and plasmon oscillations in thin films, surfaces, interfaces and small particles. *Micron*, 27:265–299, 1997. [3.2.1](#)
- [Wey45] W.A. Weyl. Colors produced by metals. *Journal of the Society of Glass Technology*, 29, 1945. [1](#)
- [Wey51] W.A. Weyl. *Coloured Glasses*. Society of Glass Technology, Thornton, 1951. Reprint 1992. [1](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.1.3](#), [5.2.1](#)
- [Wey53] W.A. Weyl. Metals in the atomic state in glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 57:753–757, 1953. [9](#)
- [WF73] G. Wilemski and M. Fixmann. General theory of diffusion-controlled reactions. *The Journal of chemical physics*, 58:4009–4019, 1973. [2.4.2](#)
- [Wil89] A. Williams. Neutron powder diffraction study of silver subfluoride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1:2569–2574, 1989. [5.2.2](#)
- [YASY97] T. Yano, K. Azegami, S. Shibata, and M. Yamane. Chemical state of oxygen in Ag⁺/Na⁺ ion-exchanged sodium silicate glass. *Journal of non-crystalline solids*, 222:94–101, 1997. [2.1.4.1](#), [9.3](#)
- [YHY78] K. Yata, N. Hanyu, and T. Yamaguchi. Voltametric study of silver in a glass melt. *Journal of the American Ceramic Society*, 5:1153–1160, 1978. [2.1.3](#)
- [Zaw02] A. Zawada. *Der strukturelle Einbau von Eisenionen in Alkali- Erdalkalisilikat- und Alumosilikatgläsern sowie die Charakterisierung der Eigenschaften der Gläser*. PhD thesis, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, November 2002. [9.1](#)
- [Zsi97] R. Zsigmondy. Über Silberlasur und die Ursache des ungleichartigen Verhaltens der Gläser beim Lasiren. *Dingler's polytechnisches Journal*, 306:91–95, 1897. [1](#), [2.1.1](#), [2.1.4](#)

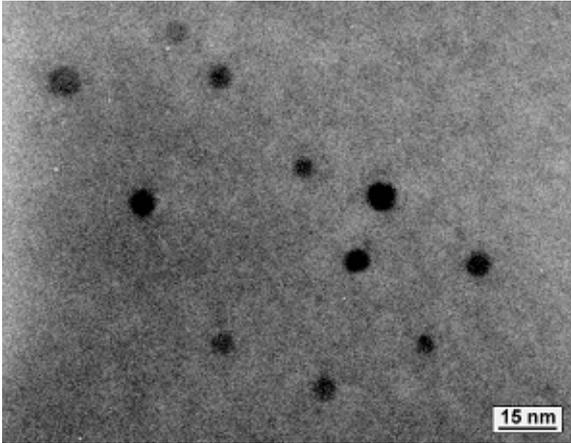
**A. Elektronenmikroskopische Abbildungen zu den
Kapiteln 6 und 7**



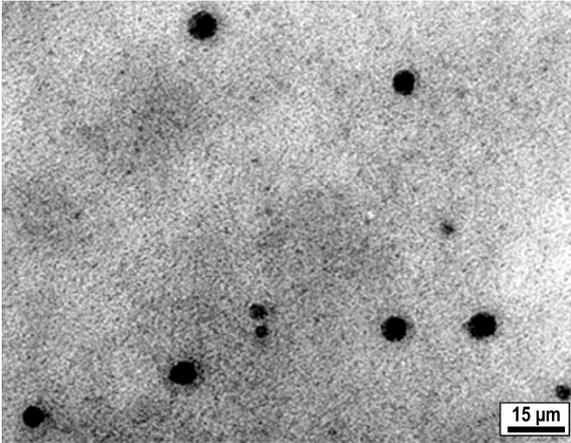
(a) A1 (Tiefe 25 μm)



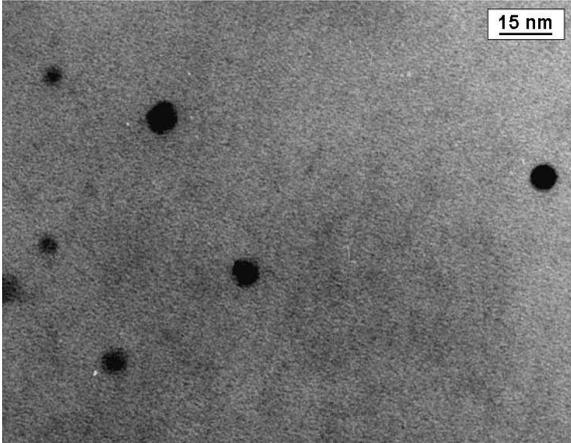
(b) A2 (Tiefe 25 μm)



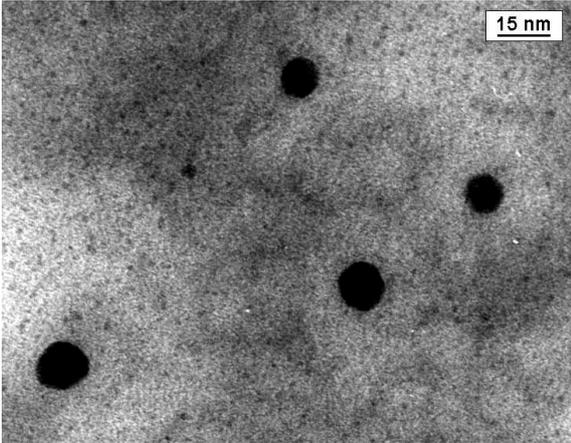
(c) A3 (Tiefe 25 μm)



(d) A4 (Tiefe 104 μm)

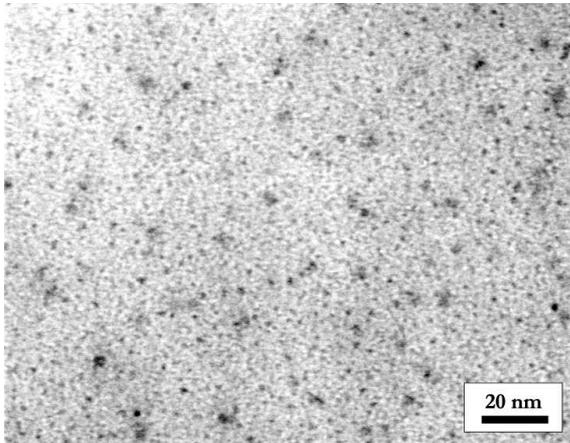


(e) B1 (Tiefe 3 μm)

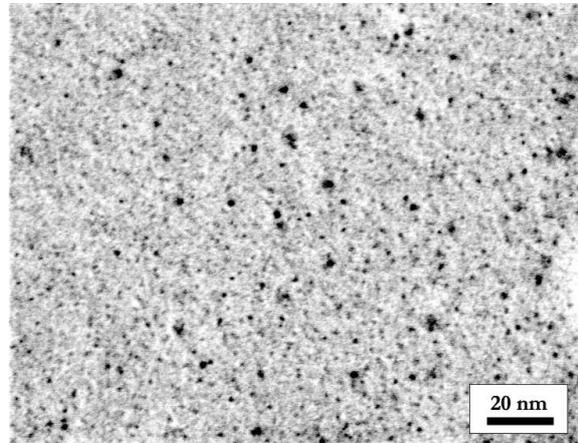


(f) B1 (Tiefe 26 μm)

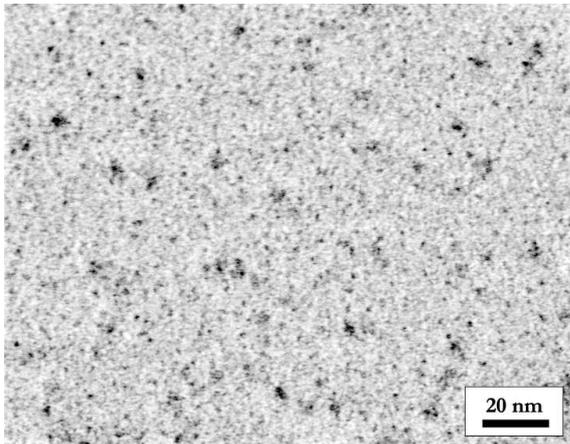
Abbildung A.1.: Elektronenmikroskopische Abbildung



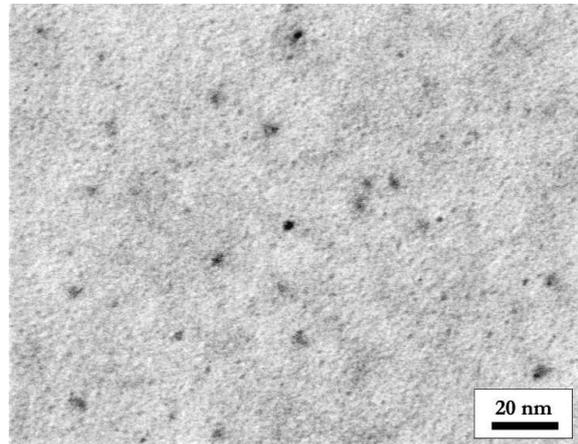
(a) A100 (Tiefe 5 μm)



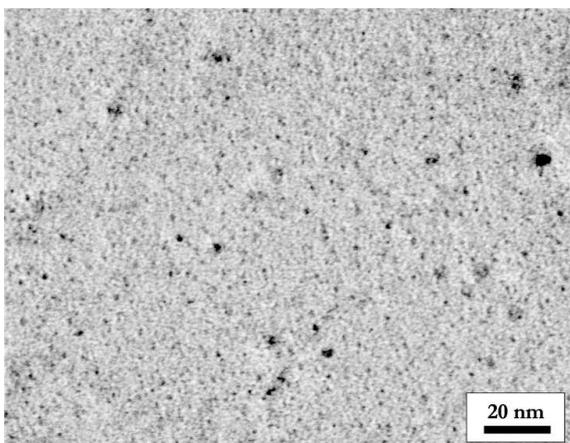
(b) A300 (Tiefe 1 μm)



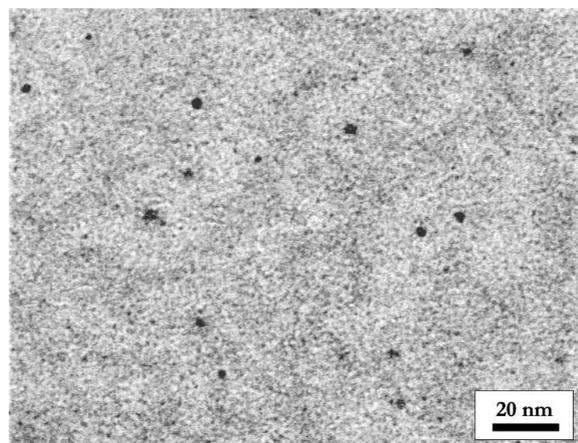
(c) A200 (Tiefe 5 μm)



(d) A300 (Tiefe 5 μm)

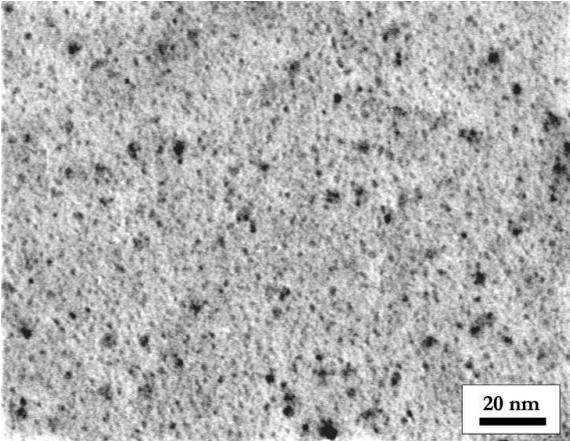


(e) A200 (Tiefe 21 μm)

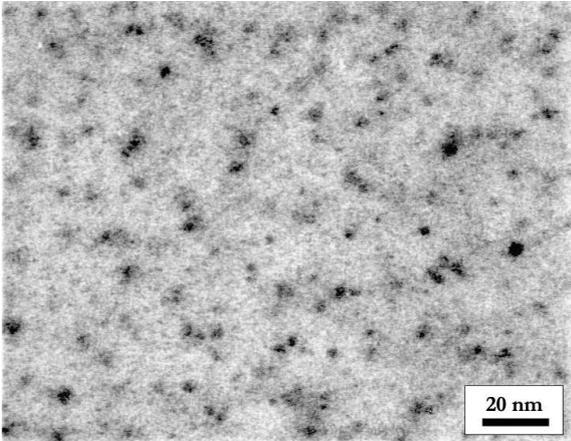


(f) A300 (Tiefe 37 μm)

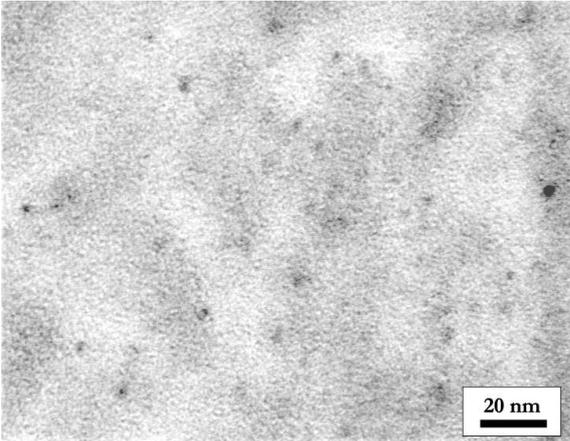
Abbildung A.2.: Elektronenmikroskopische Abbildung der Proben A100, A200 (links) und A300 (rechts)



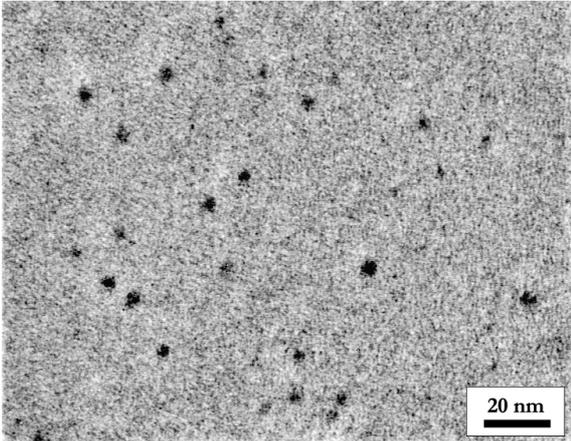
(a) A400 (Tiefe 6 μm)



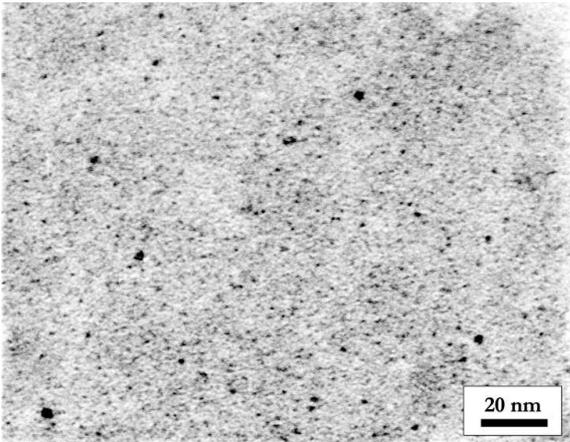
(b) A600 (Tiefe 11 μm)



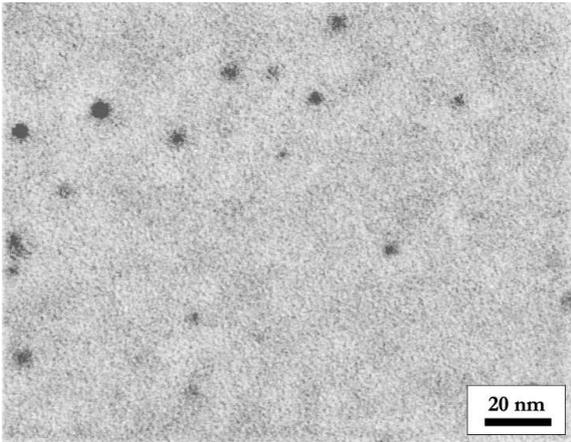
(c) A400 (Tiefe 12 μm)



(d) A600 (Tiefe 28 μm)

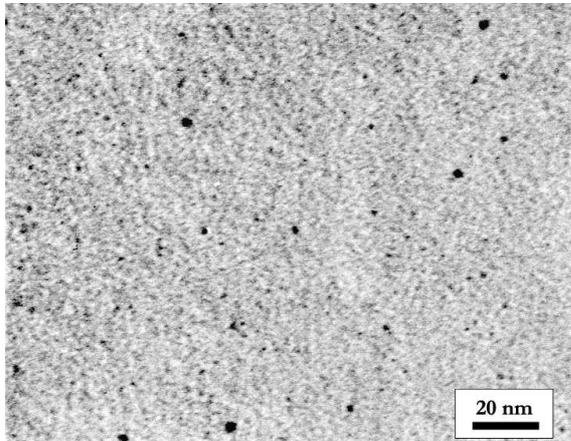


(e) A400 (Tiefe 21 μm)

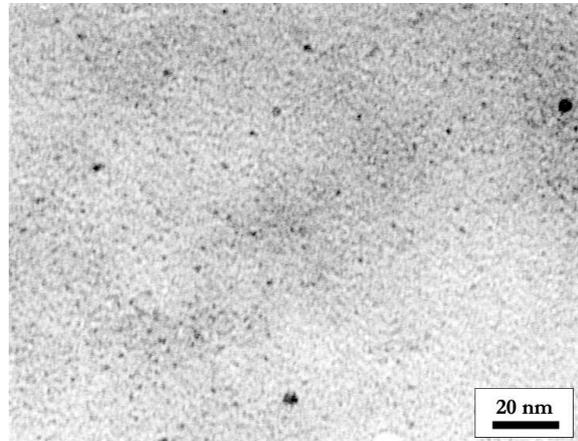


(f) A600 (Tiefe 41 μm)

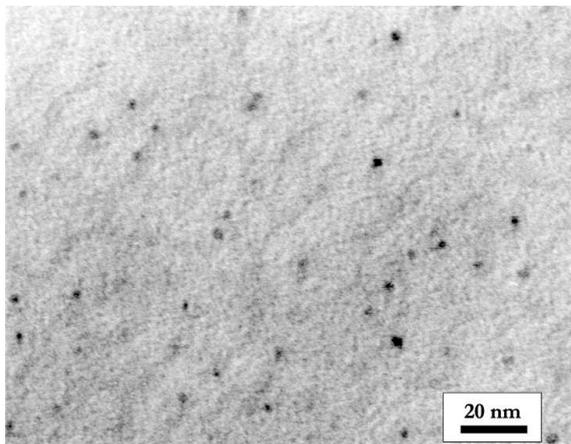
Abbildung A.3.: Elektronenmikroskopische Abbildung der Proben A400 und A600



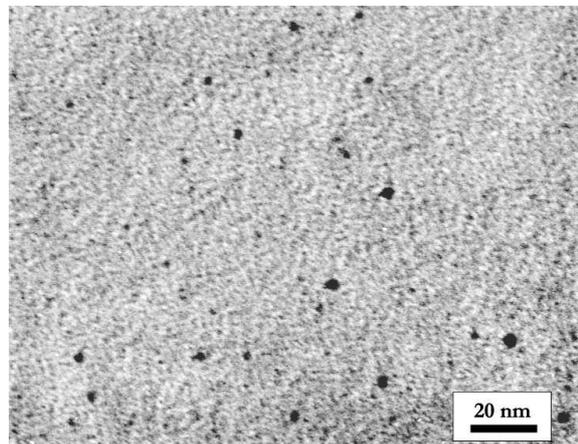
(a) A200ij (Tiefe 7 μm)



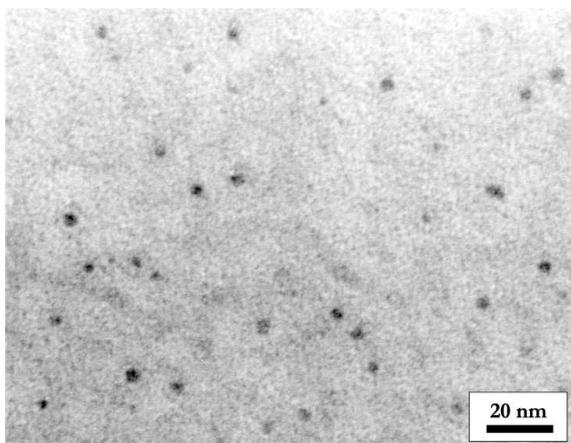
(b) A200ij (Tiefe 15 μm)



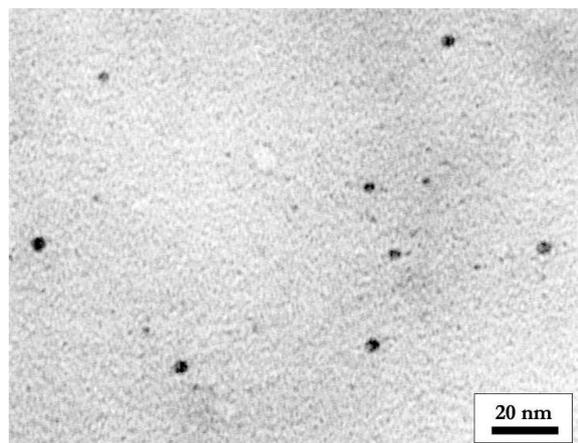
(c) A200ij (Tiefe 26 μm)



(d) A200ij (Tiefe 34 μm)



(e) A200ij (Tiefe 48 μm)



(f) A200ij (Tiefe 55 μm)

Abbildung A.4.: Elektronenmikroskopische Abbildung der Proben A200ij

Danksagung

All denjenigen die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit die vorliegende Form angenommen hat sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Ich danke Herrn Doz. Dr. M. Dubiel und Herrn Dr. H. Hofmeister für die Möglichkeit zur Arbeit innerhalb des Sonderforschungsbereiches SFB 418 „Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie“.

An dieser Stelle besonders erwähnenswert sind die interessanten Diskussionen und die produktive Unterstützung die ich durch Herrn Dr. H. Hofmeister erfahren haben. Dieser Dank sei für die vielfältigen Anregungen und Hinweise bei der anschaulichen Darstellung der verschiedenen, komplexen Phänomene des Untersuchungsgegenstandes aufgeschrieben. Darüber hinaus sei Herrn Dr. H. Hofmeister auch für die Anfertigung der HREM-Aufnahmen und die wertvollen Hilfestellung bei Interpretation und Auswertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen gedankt.

Herrn Dr. A. Kipke sei für seine umfangreiche Hilfe beim Verstehen der im Glas ablaufenden Chemie gedankt. Erst seine Hilfe und Unterstützung bei der Erweiterung des methodischen Spektrums brachten die durchgeführten Untersuchungen in die vorliegende Form. Vielen Dank auch für seine Hilfe bei der Einarbeitung in die Methodik der Elektronenspinresonanz und die von ihm durchgeführte Probenpräparation für die AAS.

Herrn Doz. Dr. W. Mörke danke ich für die Möglichkeit der ESR- und der AAS Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. Israel danke ich für die Möglichkeit von Photolumineszenzstudien.

Herrn Dr. M. Fütting sei für die Anfertigung der EDX-Profile im Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik (IWM) sowie die interessanten Diskussionen bei der Interpretation und der quantitativen Auswertung von tiefenaufgelösten EDX-Intensitätsprofilen gedankt.

Herrn Dr. K.-J. Berg sei für die Möglichkeit der spektralphotometrischen Untersuchungen im Fachbereich Physik Physik gedankt. Frau C. Seidel sei für die Anfertigung der Querschnittspräparate und die Durchführung der tiefenaufgelösten Spektralphotometrie gedankt.

Frau S. Hopfe danke ich für die Einführung und die Hilfe bei der Präparation der Glasproben für die Elektronenmikroskopie. Frau A. Amm, Frau A. Kroder, Frau E. Pätzold und Herrn M. Schiffer vom Fotolabor danke ich für die vielen Posterausdrucke und entwickelten und bearbeiteten TEM-Negative.

Ich danke den weiteren weiteren Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für Mikrostrukturphysik Halle für die angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre.