

Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas - Modell der Partikelbildung -

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Thomas Rainer

geb.: 01.08.1971 in: Bernburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr.-Ing. G. Berg (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. G. H. Frischat (Technische Universität Clausthal)
3. Prof. W. Beier (Schott Glas Mainz)

Tag der Verteidigung:
15.11.2002

urn:nbn:de:gbv:3-000004548

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3A3Agbv%3A3-000004548>]

„Wann die Gläser nicht so zerbrechlich wären, sie wären dem Silber und Gold fürzuziehen“

Johann Kunkel von Löwenstern (1679)

*Diese Arbeit ist meiner Omma,
und
meiner Familie gewidmet.*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Lineare optische Eigenschaften von silberhaltigem Glas	3
2.1.1. Silberionen im Glas	3
2.1.2. Silberatome im Glas	3
2.1.3. Sphärische Silberpartikel im Glas	4
2.1.3.1. Anregung von Oberflächenplasmonen	4
2.1.3.2. Berechnung von Extinktionsspektren	5
2.2. Silberpartikelbildung in Glas	7
2.2.1. Motivation	7
2.2.2. Dotierung der Glasmatrix mit Silberionen	8
2.2.2.1. Überblick	8
2.2.2.2. Dotierung bei der Glasherstellung	8
2.2.2.3. Nachträgliche Dotierung der Glasmatrix	8
2.2.3. Reduktion der Silberionen	10
2.2.3.1. Reduktion durch glaseigene Reduktionsmittel	11
2.2.3.2. Reduktion durch äußere Reduktionsmittel	12
2.2.4. Ausscheidung von Silberpartikeln	12
2.2.4.1. Theorie der Keimbildung	13
2.2.4.2. Kinetik des Partikelwachstums	15
2.2.4.3. Kinetik der Umlösung	15
2.2.5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	16
3. Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas	18
3.1. Motivation	18
3.2. Aufbau und Eigenschaften der Glasbestrahlungsanlage	19
3.3. Untersuchung der Wechselwirkung von CO ₂ -Laserstrahlung mit Glas	20
3.3.1. Optische Eigenschaften von Glas im infraroten Spektralbereich bei 10,6 μm	20
3.3.2. Experimentelle Untersuchung der Wechselwirkung von CO ₂ -Laserstrahlung und Glas	21
3.3.2.1. Laserstrahlinduzierte mechanische Spannungen	22
3.3.2.2. Laserstrahlinduzierte Ribbildung	25
3.3.2.3. Temperaturmessung	26
3.4. Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung im Glas	28
3.4.1. Motivation	28
3.4.2. Wärmeleitung in Glas	29
3.4.3. Berechnung der dreidimensionalen Temperaturverteilung im Glas	30
3.4.4. Ergebnisse der Berechnung der dreidimensionalen Temperaturverteilung	33
3.4.4.1. Bestimmung der Laserstrahlquerschnittsgröße	34
3.4.4.2. Zeitlich und örtliche Temperaturverteilung	34

3.4.5. Zusammenfassung der Abschnitte 3.3.2 und 3.4	40
4. Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Glas	43
4.1. Motivation und Überblick	43
4.2. Durchführung der experimentellen Untersuchungen	44
4.2.1. Präparation - Erzeugung verschiedener Ausgangssituationen	44
4.2.2. Durchführung der Bestrahlungsexperimente	46
4.3. Spektralphotometrische Untersuchung	47
4.4. Ergebnisse	48
4.4.1. Überblick	48
4.4.2. Möglichkeit der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung	49
4.4.3. Abhängigkeit der Silberpartikelbildung von der experimentellen Ausgangssituation und den Bestrahlungsbedingungen	56
4.4.4. Kinetik der Partikelbildung	60
4.4.4.1. Partikelgröße	61
4.4.4.2. Partikelkonzentration	65
4.4.5. Zusammenfassung wesentlicher Ergebnisse	68
4.5. Technologische Anwendungsmöglichkeiten - Die farbige Innenbeschriftung	69
5. Simulation der Silberpartikelbildung in Glas	70
5.1. Motivation	70
5.2. Mathematisches Modell	70
5.3. Reduktion der Silberionen	72
5.3.1. Differentialgleichungen	72
5.3.2. Lösung der Differentialgleichung	73
5.3.3. Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie	78
5.3.4. Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Ergebnissen	79
5.4. Keimbildung	80
5.4.1. Thermodynamisches Modell der Keimbildung	80
5.4.2. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des atomaren Silbers	82
5.4.3. Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von atomarem Silber im Glas	82
5.5. Partikelwachstum	83
5.6. Numerische Umsetzung des Mathematischen Modells	84
5.7. Ergebnis der Simulation der Partikelbildung unter isothermen Bedingungen	85
5.7.1. Keimgröße und -konzentration	87
5.7.2. Partikelgrößenverteilung	87
5.7.3. Optische Eigenschaften	90
5.8. Simulation der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung	92
5.8.1. Keimgröße und -konzentration	94
5.8.2. Qualitativer Vergleich von experimentellen und berechneten Ergebnissen	95
5.8.2.1. Schwellverhalten der Partikelbildung	96
5.8.2.2. Partikelradius	97
5.9. Zusammenfassung	98
6. Zusammenfassung	99
Literaturverzeichnis	102
A. Parameter der Glasbestrahlungsanlage	106

Inhaltsverzeichnis	IV
B. Optische Eigenschaften von Glas im infraroten Spektralbereich - Literaturüberblick	107
C. Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung	108
C.0.1. Temperaturabhängigkeit der Materialparameter	108
C.0.2. Die verkürzte Gaußelimination	109
C.0.2.1. Abgeleitete Beziehungen für die Berechnung	110
D. Eigenständigkeitserklärung	112
E. Angaben zur Person und zum Bildungsgang	113
F. Veröffentlichungen	114
G. Danksagung	116

Abbildungsverzeichnis

2.1. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen an unbehandeltem Glas und Gläsern nach Ionenaustausch mit unterschiedlichen Konzentrationen an AgNO_3 (1 Gew.%, 5 Gew.%) .	4
2.2. Lokale Feldverstärkung optisch polarisierter Silberpartikel nach [Per99]	5
2.3. Berechnetes Extinktionsspektrum auf der Grundlage der Mieschen Theorie	6
2.4. Abhängigkeit der Maximumlage und Halbwertsbreite, ermittelt aus einer Schar für den Fall von Silberpartikeln in Glas berechneter Extinktionsspektren; Parameter der Kurve ist der Partikelradius	7
2.5. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Freien Enthalpie ΔG von der Keimgröße r .	14
2.6. Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration an Silberatomen, die in Form von Partikeln ausgeschieden sind, als Funktion des Partikelradius; Die Richtung der zeitlichen Entwicklung ist mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet.	16
3.1. Aufbau der Glasbestrahlungsanlage	19
3.2. Optische Dichte vs. Wellenlänge gemessen an Flachglas einer Dicke von $d = 3,275 \mu\text{m}$	21
3.3. Schematischer Aufbau eines einfachen Polariskops	23
3.4. Spannungsoptisches Mikrobild eines Bestrahlungsortes nach der Laserbestrahlung	23
3.5. Bestrahlungsdauer vs. Laserintensität, mit kreisförmigen Symbolen sind die minimalen Werte von Bestrahlungsdauer und Laserintensität gekennzeichnet, die zur Erzeugung zeitlich stabiler mechanischer Spannungen im Glas notwendig sind	24
3.6. Ergebnis einer profilometrischen Messung an einem Glas nach einer Bestrahlung mit einer Laserleistung $P = 1,5 \text{ W}$, einer Bestrahlungsdauer $t = 8 \text{ s}$ und einem Laserstrahldurchmesser $d = 780 \mu\text{m}$	24
3.7. Profilometrisch ermittelte Höhe als Funktion der Ortskoordinate, gemessen von Rand zu Rand des Bestrahlungsortes durch dessen Zentrum	25
3.8. linker Teil: Mikrofotografie eines Rißbildes, das während der Bestrahlung des Glases entstand ($P = 3 \text{ W}, t = 2 \text{ s}, d = 200 \mu\text{m}$); rechter Teil: Mikrofotografie eines Rißbildes, das während des Abkühlvorganges entstand ($P = 3 \text{ W}, t = 1 \text{ s}, d = 780 \mu\text{m}$)	26
3.9. Laserleistung vs. Bestrahlungsdauer; die Bestrahlung erfolgte mit einem Laserstrahldurchmesser von $3,5 \text{ mm}$ bzw. $780 \mu\text{m}$; blau: Bestrahlungsparameter, bei denen es zu einer Zerstörung des Glases während der Bestrahlung kommt; rot Bestrahlungsparameter, die eine Ausbildung von zeitlich stabilen mechanischen Spannungen charakterisieren, siehe Abbildung 3.5	26
3.10. Mittlere Temperatur einer Glasoberfläche als Funktion der Zeit, während bzw. kurz nach der Bestrahlung mit CO_2 -Laserstrahlung; Bestrahlungsdauer $t = 60 \text{ s}$, Laserleistung $P = 4 - 15 \text{ W}$, Laserstrahldurchmesser $d = 3,5 \text{ mm}$	27
3.11. Mittlere Temperatur einer Glasoberfläche als Funktion der Laserleistung; Parameter ist die Bestrahlungsdauer in s	28
3.12. Schematische Darstellung der Bestrahlung von Glas mit CO_2 -Laserstrahlung	29
3.13. Schematische Darstellung der laserstrahlinduzierten Erwärmung in der $z - r$ - Ebene	31
3.14. links: Schematische Darstellung der Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung; rechts: Matrix der Temperaturverteilung für einen Zeitpunkt	33

3.15. Laserstrahlradius als Funktion des Abstands z vom bildseitigen Brennpunkt einer Linse ($f = 3,81$ cm) berechnet nach Beziehung 3.25	35
3.16. Temperatur am Ort ($z = 0, r = 0$) vs. Zeit während und kurz nach einer CO_2 -Laserbestrahlung ($P = 1,0$ W, $t = 1$ s, $\omega = 390$ μm)	36
3.17. links: örtliche Temperaturverteilung als Funktion der Koordinaten r und z für verschiedene Zeitpunkte während der Bestrahlung; rechts: Temperatur als Funktion von r bzw. z bei $z = 0$ (blaue Kurve) bzw. $r = 0$ (rote Kurve)	36
3.18. links: örtliche Temperaturverteilung als Funktion der Koordinaten r und z für verschiedene Zeitpunkte kurz nach der Bestrahlung; rechts: Temperatur als Funktion von r bei $z = 0$ (blaue Kurve) bzw. z bei $r = 0$ (rote Kurve)	37
3.19. Temperatur am Ort ($z=0, r=0$) vs. Zeit während und kurz nach einer Bestrahlung mit einer konstanten Bestrahlungsdauer von 10 s und einem Strahlradius von 390 μm ; Parameter: Laserleistung in W	38
3.20. Berechnete Temperatur am Ende der Bestrahlungsdauer für den Ort ($z=0, r=0$) vs. Laserleistung; Parameter ist die Bestrahlungsdauer in s ($\omega = 390\mu\text{m}$)	39
3.21. links: Temperaturverlauf $T=f(r, z = 0)$ und rechts: $T = f(r = 0, z)$ jeweils berechnet für eine Bestrahlung der Dauer 1 s und einem Strahlradius von 390 μm in Abhängigkeit von der Laserleistung	40
3.22. links: Temperaturverlauf $T=f(r, z = 0)$ und rechts: $T = f(r = 0, z)$ jeweils berechnet für eine Bestrahlung der Dauer 5 s und einem Strahlradius von 390 μm in Abhängigkeit von der Laserleistung	40
3.23. links: Temperaturverlauf $T=f(r, z = 0)$ und rechts: $T = f(r = 0, z)$ jeweils berechnet für eine Bestrahlung der Dauer 10 s und einem Strahlradius von 390 μm in Abhängigkeit von der Laserleistung	41
3.24. links: Temperatur $T=f(r, 0)$ vs. Ortskoordinate r ; rechts: Temperatur $T=f(0, z)$ vs. Ortskoordinate z ; Die Bestrahlung erfolgte mit einer Laserleistung von $P = 1,4$ W ($\omega = 390\mu\text{m}$); Parameter ist die Bestrahlungsdauer in s	41
4.1. Silberionenkonzentration vs. Ortskoordinate z nach Tieftemperaturionenaustausch (33°C, 30 min, 5% AgNO_3)	45
4.2. Anordnung der Bestrahlungsorte auf einer Probe, eingezeichnet sind verwendete Laserleistung und Bestrahlungsdauer je Bestrahlungsort	46
4.3. Schematische Darstellung der verwendeten Meßgeometrie bei der Untersuchung der Bestrahlungsorte mit Hilfe des Mikroskopspektralphotometers	48
4.4. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen an der Probe T5I60 im Zentrum eines Bestrahlungsortes (schwarze Kurve) nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s ($\omega = 390\mu\text{m}$) und im unbestrahlten Bereich (rote Kurve)	49
4.5. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge ortsabhängig gemessen an einem Bestrahlungsort ($P = 1,4$ W, $t = 10$ s, $\omega = 390$ μm) der Probe T5I60 vom Zentrum des Bestrahlungsortes (0 μm , 0 μm) zum Rand (200 μm , 0 μm); Parameter ist die Ortskoordinate r in μm	50
4.6. Halbwertsbreite als Funktion der Maximumposition bestimmt an berechneten (schwarze Kurve - $\text{HW}, \lambda_{\text{max}}(R)$ -Kurve) und experimentell ermittelten (rote Kurve) Absorptionsspektren; die Zahlenwerte an der berechneten Kurve stellen den Radius der Silberpartikel in nm dar, die Angaben an der experimentellen Kurve (rot) sind Entfernungsangaben zum Mittelpunkt des Bestrahlungsortes	51
4.7. Partikelradius als Funktion der Ortskoordinate r (quadratische Symbole) ermittelt aus Absorptionsspektren der Abbildung 4.5; Die durchgezogene Linie entspricht einer numerischen Anpassung einer Gaußkurve an die experimentell ermittelten Werte.	52

4.8. Konzentration des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers als Funktion der Ortskoordinate r ermittelt durch Bestimmung der Flächeninhalte unter den Absorptionsspektren der Abbildung 4.5 (quadratische Symbole) und numerische Anpassung einer Gaußkurve an die experimentellen Daten (durchgezogene Linie)	53
4.9. Mikrofotographie von einem Querschnittspräparat eines Bestrahlungsortes, der durch Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s erzeugt wurde	54
4.10. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge, gemessen an einem Querschnittspräparat, das den zentralen Bereich eines Bestrahlungsortes ($P = 1,4 \text{ W}, t = 10 \text{ s}, \omega = 390 \mu\text{m}$) enthält; Parameter an den Kurven ist der Abstand z von der ursprünglichen Glasoberfläche in μm	55
4.11. Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition; eingezeichnet sind die berechnete $\text{HW}, \lambda_{\text{max}}(R)$ -Kurve (schwarz) und die in Meßgeometrie (Meßlicht II) (rot) bzw. (Meßlicht III) (blau) ermittelten Bandenparameter	56
4.12. Partikelradius als Funktion der Ortskoordinate z ; rot: experimentell ermittelte Ortsabhängigkeit des Partikelradius; schwarz: berechneter Temperaturverlauf in $(0, z)$ -Richtung	57
4.13. Konzentration des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers als Funktion der Ortskoordinate z ; zusätzlich eingezeichnet ist der berechnete Temperaturverlauf in $(0, z)$ -Richtung (schwarz)	57
4.14. Bestrahlungsdauer als Funktion der Laserleistung; Die experimentell ermittelten Werte kennzeichnen die Schwellparameter der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung; schwarze Kurve, gefüllte Symbole: Probenotyp A, grüne Kurve, offene Symbole: Probenotyp B, rote Kurve: Probenotyp C	58
4.15. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer	60
4.16. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp B (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer	60
4.17. Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp C (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer	61
4.18. Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition ermittelt aus Silberpartikelbanden, die an verschiedenen Bestrahlungsorten nach einer Bestrahlung der Dauer 5 s mit jeweils unterschiedlicher Laserleistung ($P = 1,4 \text{ W} - 2, 1 \text{ W}$) an einer Probe vom Typ A (2% AgNO_3) gemessen wurden	62
4.19. Partikelradius als Funktion der Bestrahlungsdauer bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Laserleistung; Kurvenparameter ist die Laserleistung in W	62
4.20. Partikelradius als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit verschiedener Laserleistung	63
4.21. Partikelradius als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (links) und des Typs B (rechts) für jeweils verschiedene Ausgangskonzentrationen an ionischem bzw. atomarem Silber im Glas	64
4.22. Partikelradius als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs (2 % AgNO_3) A, B und C nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,6 W	65
4.23. Partikelkonzentration als Funktion der Bestrahlungsdauer bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Laserleistung; Kurvenparameter ist die Laserleistung in W	65

4.24. Partikelkonzentration als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit verschiedener Laserleistung	66
4.25. Partikelkonzentration als Funktion Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (links) und des Typs B (rechts) für jeweils verschiedene Ausgangskonzentrationen an ionischem bzw. atomarem Silber im Glas	67
4.26. Partikelkonzentration als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs (2 % AgNO_3) A, B und C nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,6 W	67
4.27. Partikelkonzentration als Funktion des Partikelradius bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A, B und C (2% AgNO_3) nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,6 W	68
4.28. Durch CO_2 -Laserbestrahlung erzeugte Farbstrukturen in ionenausgetauschtem Floatglas. Originalbreite der Glasstreifen : 20 mm	69
5.1. Schematische Darstellung der gegenseitigen Wechselwirkung der Teilprozesse während der Ausscheidung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas	71
5.2. Konzentration an atomarem Silber als Funktion der Zeit; Symbole: experimentell ermittelte Daten aus [Kle86]; rote Kurve: berechnete Kurve unter der Annahme einer Einzelreaktion grüne Kurve: berechnete Kurve unter der Annahme einer Parallelreaktion	79
5.3. Schematische Darstellung der numerischen Umsetzung der Simulation der Bildung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas	84
5.4. Konzentration an im Glas gelösten Silberatomen als Funktion der Zeit, berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$)	87
5.5. Kritischer Keimradius (schwarze Kurve) bzw. momentane Keimkonzentration (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 50\text{h}$)	88
5.6. Summierte Partikelkonzentration als Funktion der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 50\text{h}$)	88
5.7. Partikelkonzentration als Funktion des Partikelradius; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$); Parameter ist die Zeit der Temperaturbehandlung in min bzw. h	89
5.8. Partikelradius als Funktion der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$); Parameter ist die Zeit in min, nach der die Bildung eines kritischen Keims beobachtet wurde; strichlierte Kurve entspricht der Abhängigkeit des kritischen Keimradius von der Zeit	90
5.9. Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge; Ergebnis der Berechnung auf Grundlage der Mieschen Theorie unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.7.2 ermittelten wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilungen nach verschiedenen Beobachtungszeiträumen	91
5.10. Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge; rot: Ergebnis der Berechnung auf Grundlage der Mieschen Theorie unter Berücksichtigung der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung der in Abschnitt 5.7.2 ermittelten Partikelgrößenverteilung nach $t = 4,5 \text{ min}$; schwarz: Ergebnis der monodispers durchgeführten Rechnung	91

5.11. Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition von berechneten Extinktionsspektren; schwarz: monodispers geführte Berechnungen; rot: mit wachstumsbedingter Partikelgrößenverteilung; Parameter der Kurven: Partikelradius in nm	92
5.12. Konzentration an im Glas gelösten Silberatomen als Funktion der Zeit, berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ C$, $c_{AgNO_3} = 2 Gew. \%$) und anschließender CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 W$, $t = 3 s$, $\omega = 390 \mu m$)	93
5.13. Kritischer Keimradius (schwarze Kurve) bzw. momentane Keimkonzentration (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ C$, $c_{AgNO_3} = 2 Gew. \%$) und anschließender CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 W$, $t = 3 s$, $\omega = 390 \mu m$)	95
5.14. Summierte Partikelkonzentration als Funktion der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ C$, $c_{AgNO_3} = 2 Gew. \%$) und anschließender CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 W$, $t = 3 s$, $\omega = 390 \mu m$)	95
5.15. Zeit als Funktion der Laserleistung; blau: experimentell am Probenotyp A ermitteltes Verhalten der Silberpartikelbildung; rot: Ergebnis der Simulation der Silberpartikelbildung unter Annahme des Probenotyps A	96
5.16. Partikelradius als Funktion der Bestrahlungsdauer; schwarz: Ergebnis der Simulation der Silberpartikelbildung unter Annahme des Probenotyps A für den Fall der CO_2 -Laserbestrahlung ($P = 2 W$, $t = 1 s - 10 s$, $\omega = 390 \mu m$); rot: experimentell am Probenotyp A ermitteltes Verhalten	97

Tabellenverzeichnis

2.1. In [Kle86] an der Obefläche des Glases bestimmte Austauschraten als Funktion der Konzentration von AgNO_3 in einer $\text{AgNO}_3 / \text{NaNO}_3$ - Mischsalzschmelze für eine Temperatur von $330\text{ }^\circ\text{C}$	10
4.1. Probenbezeichnungen der erzeugten unterschiedlichen experimentellen Ausgangssituationen .	46
5.1. Startgrößen der Berechnung	85
A.1. Spezifikation des CO_2 -Lasers	106
A.2. Spezifikation des Justierlasers (Diodenlaser)	106
B.1. Literaturangaben von Absorptionskoeffizienten für verschiedene Gläser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 10,6\mu\text{m}$	107

1. Einleitung

Vor 100 Jahren erkannte Max-Planck die „Körnigkeit“ der Strahlung, deren Quantennatur, und Albert Einstein erklärte 1905 den photoelektrischen Effekt mit Hilfe der Quantennatur des Lichtes - das Photon war geboren. Es blieb ein „unerzogenes“ Kind, bis es gelang, im Gleichtakt schwingendes, d.h. kohärentes Licht zu erzeugen Die Nutzung solcher „domestizierten“ Photonen hat die Informations- und Kommunikationstechnik revolutioniert. Der Transport, die Speicherung und die Darstellung der in unserer Informationsgesellschaft täglich anfallenden Datenmenge wäre ohne die Anwendung optischer Technologien schon heute nicht mehr zu bewältigen. In Zukunft wird sich dieser Trend noch verstärken. Wer heute die Weichen für die optischen Technologien richtig stellt, wird an dem zu erwartenden großen Wachstum und damit an der Generierung neuer Arbeitsplätze teilhaben.[BBE⁺00]

An der Schwelle zum „Jahrhundert des Photons“ wurden diese Erkenntnisse in der Deutschen Agenda „Optische Technologien für das 21. Jahrhundert“ durch einen industriegeführten Lenkungskreis mit dem Ziel formuliert, die Innovationskraft in der Bundesrepublik Deutschland auf der Basis der Optischen Technologien zu stärken. Unter anderem wird in den sich daraus ergebenden Handlungsempfehlungen die Entwicklung von optischen Technologien und neuen Materialien für die Informations- und Kommunikationstechnik als notwendig erklärt. Die Lasertechnologie ist dabei die zukunftsweisende Schlüsseltechnologie und der Bedarf an neuen Materialien, die mit dieser Technologie wechselwirken können, steigt rapide an. Die Dimensionen, in denen diese Wechselwirkungen stattfinden, verringern sich gleichzeitig bis hin zu einigen 100 nm. Bisher wurden als Materialien für die optische Technologie ausschließlich kristalline Materialsysteme, wie z.B. $LiNO_3$, entwickelt. Ihre geringe Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen verhinderte jedoch den großtechnischen Einsatz in der Informations- und Kommunikationstechnik. Die Idee zur Anfertigung dieser Arbeit ist der zentralen Frage gewidmet, ob nicht ein amorphes Trägermaterial mit kristallinen Einschlüssen, die vorteilhafterweise bereits in den geforderten Dimensionen vorliegen, diesen Ansprüchen besser genügt. Das Außergewöhnliche dieser Idee ist, daß die mögliche Eignung eines seit Jahrhunderten bekannten Materialsystems in den Mittelpunkt der Fragestellung gerückt wird. Es handelt sich dabei um sogenannte Rubingläser, in denen submikroskopisch kleine, kristalline Metallpartikel, mit einem Radius von $1\text{ nm} \leq R \leq 20\text{ nm}$, zum Zwecke der Glasfärbung eingesetzt werden. Diese Metallpartikel verursachen aufgrund eines physikalischen Vorganges, dem Auftreten sogenannter Oberflächenplasmonen¹, eine Absorption von Licht, so daß dem Glas eine partikelspezifische Färbung verliehen wird. Besonders bekannt ist die rote Färbung des Goldrubinglases. Um die Frage nach der Einsatzmöglichkeit dieser Gläser im Bereich der optischen Technologie beantworten zu können, sind jedoch eine Vielzahl von Untersuchungen notwendig. Mit dieser Arbeit soll dazu ein Beitrag geschaffen werden und die Frage nach der Existenz einer Wechselwirkung von Laserstrahlung mit dem Material, die ein Einsatz des Materials für optische Technologien überhaupt ermöglicht, beantwortet werden. Eine in diesem Zusammenhang besonders interessante Möglichkeit einer vorstellbaren Wechselwirkung von Laserstrahlung mit dem Material ist die lokal begrenzte Erzeugung von Metallpartikeln bzw. metallpartikelhaltigen Glasbereichen in metallpartikelfreien Glas infolge laserstrahlinduzierter lokaler Erwärmung des Glases. Eine solche laserstrahlinduzierte Bildung von Metallpartikeln bzw. metallpartikelhaltigen Glasbereichen im Glas könnte ausgenutzt werden z.B. für die Realisierung einer laserstrahlinduzierten räumlichen Strukturierung der optischen Eigenschaften des Materials. Die Frage nach der Existenz einer laserstrahlinduzierten Bildung von

¹In Kapitel 2 wird dieser Vorgang näher erläutert.

Metallpartikeln im Glas soll den zentralen Gegenstand der Arbeit bilden. Konkret soll dies an dem Beispiel von silberhaltigem Glas erfolgen. Die Dotierung des Glases mit Silberionen wird dabei durch einen Ionenaustauschprozeß nach Formgebung des Glases realisiert. Aus dieser Aufgabenstellung leiten sich zwei Schwerpunkte der Untersuchung ab.

Der erste Schwerpunkt ist der Analyse des für die Strukturierung ausgenutzten Wechselwirkungsprozesses der Laserstrahlung mit dem Materialsystem gewidmet. Unter diesem Gesichtspunkt werden, nachdem in Kapitel 2 einige grundlegende Zusammenhänge zur untersuchten Thematik zusammengestellt wurden, in Kapitel 3 die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Glas dargestellt und interpretiert. Insbesondere wird untersucht, ob der für den thermisch induzierten Prozeß der Partikelbildung notwendige Wärmeeintrag in das Glas durch die lokale Absorption von CO₂-Laserstrahlung erzielt werden kann. Ein Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß sich unter bestimmten Voraussetzungen diese Art der lokalen Erwärmung des Glases eignet, die Silberpartikelbildung zu stimulieren. Es werden geeignete experimentelle Bedingungen für eine laserstrahlinduzierte Strukturierung des Glases abgeleitet. Sie bilden dann die Grundlage für die in Kapitel 4 durchgeführte experimentelle Untersuchung der laserstrahlinduzierten Partikelbildung. In Kapitel 4 erfolgt die Beantwortung der Fragestellung nach einer möglichen laserstrahlinduzierten Strukturierung des Glases durch laserstrahlinduzierte Bildung von Metallpartikeln im Glas. Die Ergebnisse des Kapitels 4 zeigen jedoch, daß ein Zugang zum Verständnis der Elementarprozesse der Partikelbildung nur bedingt durch experimentelle Untersuchungen möglich ist.

Für die Strukturierung des Glases durch laserstrahlinduzierte Bildung von Silberpartikeln ist neben der Kenntnis des für die Strukturierung ausgenutzten Wechselwirkungsprozesses der Laserstrahlung mit dem System, die genaue Kenntnis der dabei angeregten Elementarprozesse zur Ausscheidung von Metallpartikeln im Glas erforderlich. Mit dem Beginn der wissenschaftlichen Untersuchung von Rubingläsern im 18. Jahrhundert durch die Arbeiten von Weyl [Wey51] ist die Frage nach den Elementarprozessen der Partikelbildung Gegenstand der Untersuchung. Doch bis zum heutigen Zeitpunkt existieren nur erste qualitative Vorstellungen dazu wie die Elementarprozesse der Metallpartikelausscheidung ablaufen. Dies und die Tatsache, daß experimentelle Untersuchungen keinen ausreichenden Aufschluß über den Partikelbildungsprozeß geben, erforderten eine neue Methode der Analyse der Partikelbildung in Glas. Es wird in Kapitel 5 der Versuch unternommen, die Silberpartikelausscheidung im Glas insbesondere im Hinblick auf eine laserstrahlinduzierte Partikelbildung theoretisch zu simulieren. Dazu wird ein mathematisches Modell des Gesamtvorganges in Anlehnung an die von Weyl entwickelte Vorstellung zu den einzelnen Elementarprozessen entwickelt. Mit dessen Hilfe ist eine zeitabhängige theoretische Untersuchung des Partikelbildungsprozesses unter isothermen Bedingungen, aber auch der laserstrahlinduzierten Erwärmung des Glases möglich. Es wird erstmals gezeigt, in welcher Art und Weise die Elementarprozesse miteinander wechselwirken und wie sich diese Wechselwirkung auf die Ausbildung der Partikelgrößenverteilung im Glas auswirkt.

Ohne der Darstellung der wesentlichen Ergebnisse und Schlußfolgerungen der durchgeführten Untersuchungen im Kapitel 6 vorweg zu greifen, kann jedoch schon an dieser Stelle die Aussage getroffen werden, daß das untersuchte Materialsystem ein hohes Anwendungspotential für den Einsatz in der optischen Technologie besitzt.

2. Grundlagen

2.1. Lineare optische Eigenschaften von silberhaltigem Glas

2.1.1. Silberionen im Glas

Enthält ein transparentes Dielektrikum, z.B. Glas, Silberionen, so kann unter Lichteinstrahlung der Elektronenübergang $4f - 5s$ des Silbers angeregt werden. Dieser Elektronenübergang verursacht eine Absorption im ultravioletten Spektralbereich. Die Absorptionsbande besitzt die Form einer Lorentzkurve mit einer Maximumsposition bei $\lambda_{Ag^+} = 240nm$ [SC62]. Die Fläche unter der Absorptionsbande ist der Konzentration an ionischem Silber im Glas proportional, so daß eine Bestimmung der Silberionenkonzentration mit Hilfe spektralphotometrischer Messung prinzipiell möglich erscheint. In der Realität überlagert sich jedoch die sogenannte Grundglasabsorption mit der durch Silberionen verursachten Absorptionsbande. Die Grundglasabsorption wird hervorgerufen durch Elektronenanregungen der Sauerstoffionen im Glasnetzwerk und ist gekennzeichnet durch eine Absorptionskante, deren Lage von der Glaszusammensetzung und der Dicke des Glases abhängt [UK91]. Im Fall von Natriumsilikatglas (Dicke = 3 mm) liegt die Absorptionskante etwa bei 300 nm. Auf Grund der kurzwelligen Lage und der starken Absorption ist eine Separation der durch Silberionen bedingten Absorptionsbande und damit eine Bestimmung der Silberionenkonzentration auf diesem Wege nicht möglich. In der Abbildung 2.1 ist beispielhaft das Ergebnis einer spektralphotometrischen Messung an Gläsern mit unterschiedlicher Konzentration an ionischem Silber dargestellt. Aufgetragen ist die Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge des Meßlichtes. Es sind drei Kurven zu erkennen, gemessen an unbehandeltem Glas (schwarze Kurve in 2.1) und an Gläsern nach Ionenaustausch¹ mit unterschiedlichen Konzentrationen an $AgNO_3$ (1 Gew.% bzw. 5 Gew.% - rote bzw. grüne Kurve in Abbildung 2.1). In allen drei Fällen ist, wie oben beschrieben, nur das Auftreten einer Absorptionskante zu beobachten. Durch die Dotierung des Glases mit ionischem Silber verschiebt sich die Absorptionskante langwellig mit zunehmender Konzentration an Silberionen, da sich die durch Silberionen im Glas verursachte Absorptionsbande mit der Grundglasabsorption überlagert.

2.1.2. Silberatome im Glas

Die Existenz von Silberatomen im Glas verursacht durch Anregung von Elektronenübergängen $5sS_{1/2} - 5pP_{1/2}$ und $5sS_{1/2} - 5pP_{3/2}$ [Kre76] eine lorentzförmige Absorptionsbande, deren Maximumlage sich im ultravioletten Spektralbereich befindet ($\lambda_{Ag^0} = 350nm$) [Kle86], [SC62]. Die Fläche unter der Absorptionsbande ist proportional zum Gehalt an Silberatomen, so daß eine Bestimmung der Silberatomkonzentration mit Hilfe spektralphotometrischer Messung möglich ist. Es ist jedoch im allgemeinen Fall einer spektralphotometrischen Untersuchung eines Glases, welches Silberionen und -atome enthält, zu beobachten, daß eine Überlagerung der von Silberionen und Silberatomen verursachten Absorptionsbanden stattfindet. Eine Separation der von Silberatomen im Glas verursachten Absorptionsbande ist nur im Falle sehr hoher Konzentration an Silberatomen bzw. niedriger Silberionenkonzentration möglich.

¹Der Ionenaustausch ist eine Form der Dotierung der Glasmatrix mit ionischem Silber. Er wird in Abschnitt 2.2.2 näher erläutert.

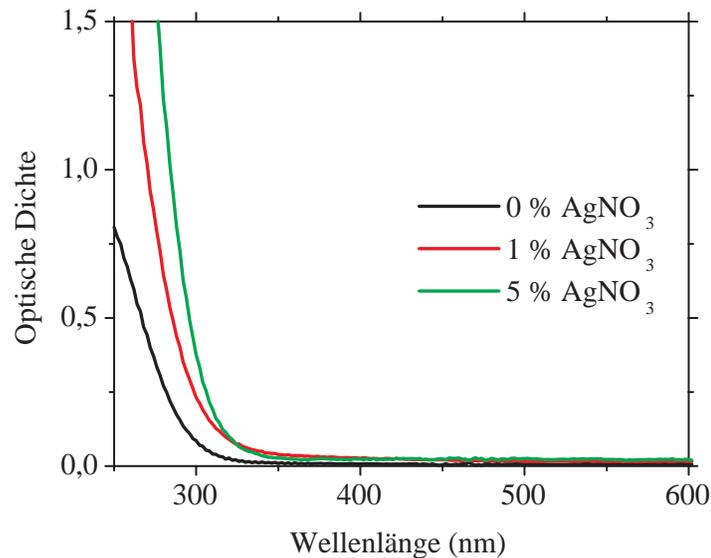


Abbildung 2.1.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen an unbehandeltem Glas und Gläsern nach Ionenaustausch mit unterschiedlichen Konzentrationen an AgNO_3 (1 Gew.%, 5 Gew.%)

2.1.3. Sphärische Silberpartikel im Glas

Seit Jahrhunderten werden submikroskopisch kleine Metallpartikel zum Zwecke der Glasfärbung verwendet [Wey51]. Die Größe bzw. der Radius dieser Metallpartikel variiert dabei zwischen einigen Nanometern bis zu Hundert Nanometern. Aus diesem Grund wurden die Metallpartikel bis zur heutigen Zeit als Kolloid² bezeichnet; jedoch wird diese Bezeichnung immer mehr von der modernen Bezeichnung Nanopartikel bzw. -teilchen abgelöst. Die Existenz sphärischer Metallpartikel in einem Glas beeinflusst die optischen Eigenschaften des Glases. Es verliert seine Transparenz im sichtbaren Spektralbereich und besitzt eine von dem Teilchenmaterial und der Teilchenform abhängige Färbung. Die Mechanismen, die zur Veränderung der optischen Eigenschaften eines Glases durch Einbau von Metallpartikeln führen, sollen im Folgenden diskutiert werden.

2.1.3.1. Anregung von Oberflächenplasmonen

Tritt Licht, im Folgenden als ebene polarisierte elektromagnetische Welle mit der Feldstärke \vec{E}_0 und der Wellenlänge λ beschrieben, in ein transparentes dielektrisches Medium, z.B. ein Glas, so wird \vec{E}_0 um den Faktor $1/\epsilon_G$ reduziert, wobei ϵ_G die Dielektrizitätskonstante des Glases und $\epsilon_G > 1$ ist. Existieren im Glas sphärische Metallpartikel mit einer Größe $R < \lambda$, so wechselwirken sie mit der einfallenden Lichtwelle derart, daß es zu einer optischen Polarisation der Teilchen kommt (siehe Abbildung 2.2). Darunter wird die Anregung einer kollektiven Schwingungen der Leitungselektronen gegenüber den Atomrümpfen im Metallpartikel verstanden [Per99]. Diese Kollektivschwingungen werden auch als **Oberflächenplasmonen** bezeichnet. Es baut sich im Teilchen ein elektromagnetisches Feld auf, das sich aus der Summe des Anregungsfeldes \vec{E}_0 , des Feldes der Kollektivschwingungen der Leitungselektronen \vec{E}_P und des Feldes des ebenfalls polarisierten Hohlraumes im Glas \vec{E}_H , der jedes einzelne Teilchen umgibt, zusammensetzt (siehe Beziehung 2.1)

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_P + \vec{E}_H \quad (2.1)$$

mit

$$\vec{E}_{loc} = \frac{3\epsilon_G}{\epsilon + 2\epsilon_G} \cdot \vec{E}_0. \quad (2.2)$$

²von griech. Kolla = Leim; Diese Bezeichnung wurde 1861 von Thomas Graham vorgeschlagen, in der Annahme, daß bestimmte Eigenschaften der Materie auf der Amorphität oder Leimartigkeit dieser Stoffe im Gegensatz zur Kristallinität anderer Materialien beruhen.

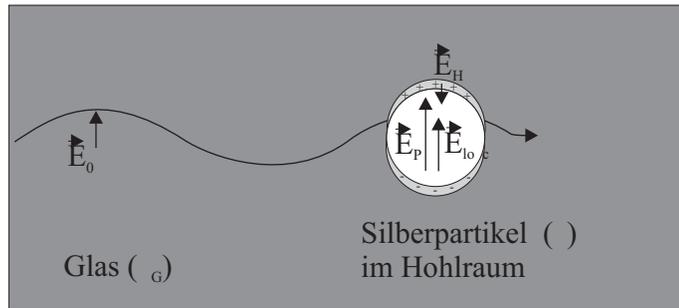


Abbildung 2.2.: Lokale Feldverstärkung optisch polarisierter Silberpartikel nach [Per99]

Die Größe ϵ entspricht der Dielektrizitätskonstante des Metallteilchens. Das lokale Feld des Teilchens \vec{E}_P wird resonant durch das Feld der einfallenden Lichtwelle verstärkt wenn der Faktor in Beziehung 2.2

$$\frac{3\epsilon_G}{\epsilon + 2\epsilon_G} \quad (2.3)$$

, auch als lokaler Feldverstärkungsfaktor bezeichnet, einen Wert von 1 besitzt bzw. die Resonanzbedingung 2.4

$$|\epsilon + 2\epsilon_G| = \text{Minimum} \quad (2.4)$$

erfüllt ist. Dieser Fall ist möglich, da für Metalle $\epsilon < 0$ sein kann. Diese Resonanz wird aufgrund der Anregung von Oberflächenplasmonen auch als Oberflächenplasmonenresonanz bezeichnet. Die Folge der Oberflächenplasmonenresonanz ist, daß ein Teil des Spektralbereiches des einfallenden Lichtes absorbiert wird. Im Falle von Metallpartikeln aus Gold, Silber oder Kupfer befindet sich diese Absorption im sichtbaren Spektralbereich und das Glas erscheint farbig.

2.1.3.2. Berechnung von Extinktionsspektren

Die durch die Anregung von Oberflächenplasmonenresonanzen verursachte Lichtabsorption von transparenten Dielektrika, die sphärische Partikel beliebiger Größe und Materials enthalten, wurde 1908 von Gustav Mie beschrieben [Mie08]. Er berechnete die Ankopplung einer in das Dielektrikum eintretenden monochromatischen elektromagnetischen Welle an sphärische Partikel. Dabei ergibt sich, daß die Feldverteilung um und im Inneren des Teilchens von Streukoeffizienten a_n , b_n , c_n und d_n bestimmt wird. Mit der Kenntnis dieser Streukoeffizienten ist es möglich, den Extinktionswirkungsquerschnitt c_{ext} und den Streuwirkungsquerschnitt c_{sca} zu bestimmen (siehe Beziehung 2.5) [Mie08].

$$c_{ext} = -\frac{\lambda^2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{2} \cdot \text{Re} \{a_n + b_n\} \quad (2.5)$$

$$c_{sca} = \frac{\lambda^2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2(n+1)^2}{2(n+1)} \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

Aus den Extinktions- bzw. Streuwirkungsquerschnitten kann der Extinktions- k bzw. Streukoeffizient s bestimmt werden (siehe 2.6).

$$k = \frac{C_V}{V} c_{ext} \quad (2.6)$$

$$s = \frac{C_V}{V} c_{sca}$$

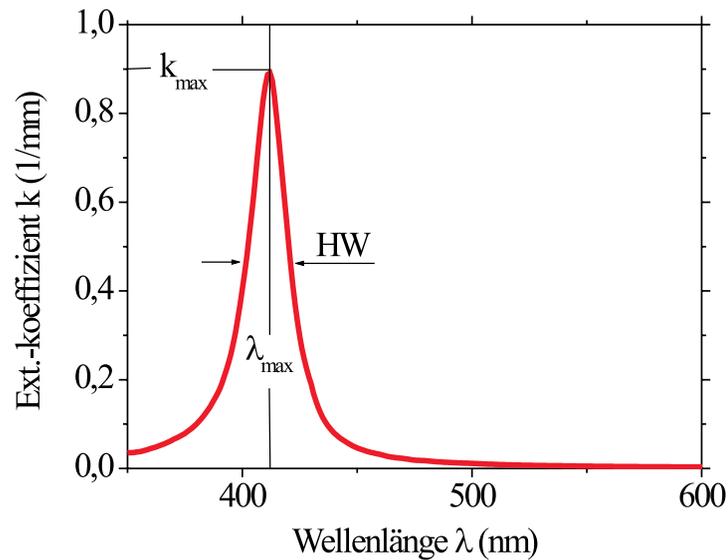


Abbildung 2.3.: Berechnetes Extinktionsspektrum auf der Grundlage der Mieschen Theorie

Für den Fall sehr kleiner Partikel ($R < 10 \text{ nm}$, $R \ll \lambda$) in einem transparenten Dielektrikum kann die Berechnung des Extinktions- bzw. Streuwirkungsquerschnittes durch Abbrechen der Reihenentwicklung in Beziehung 2.5 nach dem 1. Reihenglied a_1 stark vereinfacht werden (siehe 2.7). Diese Näherung wird als Dipolnäherung bezeichnet.

$$c_{ext} = \frac{8\pi^2}{\lambda} \cdot R^3 \cdot \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_G}{\varepsilon + 2\varepsilon_G} \right\} \quad (2.7)$$

$$c_{sca} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \cdot \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_G}{\varepsilon + 2\varepsilon_G} \right|^2$$

Damit können folgende Beziehungen für Extinktions- bzw. Streukoeffizient unter Verwendung von 2.6 ermittelt werden :

$$k = \frac{2\pi C_V}{\lambda} \cdot \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_G}{\varepsilon_G + \frac{1}{3}(\varepsilon - \varepsilon_G)} \right\} \quad (2.8)$$

$$s = \frac{2\pi^2 C_V}{R^3 \lambda^4} \cdot \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_G}{\varepsilon + 2\varepsilon_G} \right|^2$$

Für den Fall einer monodispersen Verteilung von Silberpartikeln mit einem Radius $R = 5 \text{ nm}$ und einer Volumenkonzentration $C_V = 10^5$ in Glas ist beispielhaft das Ergebnis einer Berechnung eines Extinktionsspektrums auf Basis der Mieschen Theorie (Dipolnäherung) in Abbildung 2.3 dargestellt. Aufgetragen ist der Extinktionskoeffizient k als Funktion der Wellenlänge λ des Lichtes. Es ist eine lorentzförmige Absorptionsbande mit einer für kleine Partikel ($R < 10 \text{ nm}$) nahezu konstanten Maximumslage $\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$ zu beobachten. Ebenfalls eingezeichnet sind die Bandenparameter Maximumslage λ_{max} , maximaler Extinktionskoeffizient k_{max} und Halbwertsbreite HW , die zur Charakterisierung der lorentzförmigen Absorptionsbande dienen. Diese Parameter werden durch das Teilchenmaterial, die Partikelgröße sowie die die Partikel umgebende Matrix beeinflusst. Der maximale Extinktionskoeffizient k_{max} hängt zusätzlich noch von der Partikelkonzentration ab. Die Abhängigkeit der Maximumslage λ_{max} und Halbwertsbreite HW von der Größe der Partikel wurde für den Fall von Silberpartikeln in Glas aus einer Schar berechneter Extinktionsspektren ermittelt und ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Parameter an der Kurve entspricht dem Radius der Silberpartikel in nm. Diese Abhängigkeit wird im folgenden als $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve bezeichnet. Es ist zu erkennen, daß im Falle kleiner Partikel R

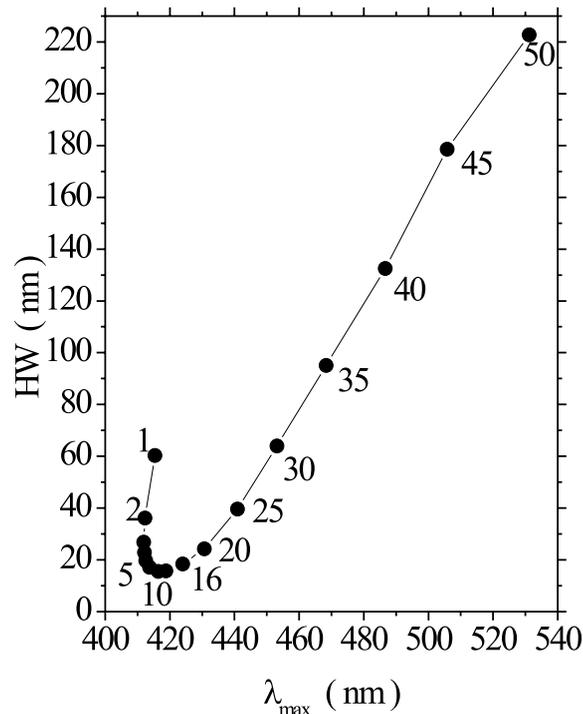


Abbildung 2.4.: Abhängigkeit der Maximumlage und Halbwertsbreite, ermittelt aus einer Schar für den Fall von Silberpartikeln in Glas berechneter Extinktionsspektren; Parameter der Kurve ist der Partikelradius

< 10 nm die Maximumlage bei kleiner werdender Halbwertsbreite nahezu konstant ist. Für Partikelradien $R > 10$ nm wachsen Maximumlage und Halbwertsbreite monoton. Mit Hilfe der $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve ist es möglich, durch Vergleich von Maximumlage und Halbwertsbreite, gewonnen aus experimentell ermittelten Extinktionsspektren, gemessen an Glas, welches eine monodisperse Verteilung sphärischer Silberpartikel enthält, mit der berechneten Abhängigkeit der $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve die Partikelradien von Silberpartikeln in Glas zu bestimmen. Diese Methode setzt jedoch voraus, daß die Lage der experimentell ermittelten Werte für Maximumlage und Halbwertsbreite relativ gut mit der berechneten $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve übereinstimmt. In Fällen, in denen diese Voraussetzung nicht gegeben ist, können keine absoluten Werte für die Partikelradien aus den Absorptionsspektren bestimmt werden. Es ist jedoch über die Beziehung

$$\frac{1}{HW} \approx R \quad (2.9)$$

nach [KV95] bis zu Partikelradien von 20 nm möglich, Partikelradien in relativen Einheiten zu bestimmen. Die Konzentration von Silberpartikeln im Glas kann ebenfalls experimentell mit Hilfe der Absorptionsbanden bestimmt werden, da der Flächeninhalt unter der Absorptionsbande ein Maß für die Silberpartikelkonzentration im Glas ist.

2.2. Silberpartikelbildung in Glas

2.2.1. Motivation

Die Bildung von Metallpartikeln im Glas ist schon seit Anfang des 19. Jahrhunderts Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen [Wey51]. Daher existieren eine Vielzahl in der Mehrheit experimenteller Ergebnisse zu diesem Thema. Aus der Fülle dieser Ergebnisse wird in diesem Kapitel für den speziellen Fall der Bildung von Silberpartikeln bei nachträglicher Dotierung des Glases mit Silberionen (siehe Abschnitt 2.2.2.3) ein Überblick zum Erkenntnisstand gegeben. In Anlehnung an die Untergliederung des Prozesses der Silberpartikelbildung in einzelne Teilschritte nach [Wey51] werden folgende vier Teilprozesse unterschieden:

1. die Dotierung des Glases mit Silberionen,
2. die Diffusion der Silberionen im Glas,
3. die Reduktion der Silberionen zu atomarem Silber und
4. die Ausscheidung von Silber in Form von sphärischen Partikeln

In den folgenden Abschnitten werden diese Teilprozesse in Abhängigkeit von den jeweiligen Prozeßparametern diskutiert. Im Abschnitt 2.2.2 erfolgt die Beschreibung der Dotierung der Glasmatrix mit Silberionen und der Diffusion der Silberionen im Glas. Die Kinetik der Reduktion der Silberionen wird daran anschließend in 2.2.3 dargestellt. Im letzten Abschnitt des Kapitels 2.2.4 wird der Kenntnisstand zur Silberpartikel Ausscheidung dargelegt.

2.2.2. Dotierung der Glasmatrix mit Silberionen

2.2.2.1. Überblick

Es existieren verschiedene Möglichkeiten, eine Glasmatrix mit Silberionen zu dotieren. Grundsätzlich wird unterschieden zwischen der Dotierung während der Herstellung des Glases und einer nachträglichen Dotierung in die bereits erstarrte Glasmatrix [Wey51] [KV95]. Diese beiden Fälle werden im folgenden erläutert.

2.2.2.2. Dotierung bei der Glasherstellung

Die Dotierung des Glases mit Silberionen beim Herstellen, d.h. Erschmelzen des Glases, erfolgt über Zugabe von Silbersalzen in das Glasgemenge [Wey51]. Dabei darf eine Konzentration von 0,003 - 0,1 Gew.% Silbersalz im Glasgemenge nicht überschritten werden [Vog92]. Im anderen Fall kommt es zur Übersättigung des in der Glasschmelze gelösten Silbers und dieses scheidet sich in metallischer Form aus. Aus diesem Grund kann nur eine sehr kleine Konzentration an Silber in der Glasmatrix erzeugt werden; nach [MFH76] gelingt es nicht, Gläser mit einer Konzentration an $\text{Ag}_2\text{O} \geq 1\%$ zu erschmelzen. Das Erschmelzen des Glasgemenges muß unter oxydierender Atmosphäre erfolgen, da sonst eine Reduktion der Silberionen mit anschließender Ausscheidung von Silberpartikeln stattfindet [Wey51]. Im erstarrten Glas sind die Silberionen im gesamten Volumen der Matrix gleichmäßig verteilt. Da die Absorption von im Glas gebundenen Silberionen im ultravioletten Spektralbereich liegt, erscheint das erschmolzene Glas farblos.

2.2.2.3. Nachträgliche Dotierung der Glasmatrix

Die nachträgliche Dotierung einer bereits erstarrten Glasmatrix ist entweder über Implantation von Silberionen, unter Verwendung hoher äußerer elektrischer Felder, oder Ionenaustauschprozesse von glaseigenen Ionen mit Ionen einer silberionenhaltigen Umgebung möglich. Die wesentlichen Unterschiede der Dotierungsverfahren in Bezug auf die erzeugten Eigenschaften des Glases sollen hier zum Beginn dieses Abschnittes zusammengefasst werden:

1. Durch die nachträglichen Dotierung des Glases mit Silberionen kann eine wesentlich höhere Konzentration an ionischem Silber im Glas erzeugt werden, als durch Dotierung bei der Glasherstellung.
2. Die nachträgliche Dotierung des Glases ist nur auf oberflächennahe Bereiche des Glases beschränkt, im Gegensatz zur gleichmäßigen Verteilung der Silberionen im Volumen des Glases nach der Dotierung bei der Glasherstellung.

Im Folgenden sollen die Ursachen dieser Unterschiede anhand der Methoden der nachträglichen Dotierung des Glases mit Silberionen dargestellt werden.

Die Ionenimplantation

Bei der Ionenimplantation werden Silberionen in einem äußeren elektrischen Feld beschleunigt, treffen mit hoher Geschwindigkeit auf die Glasoberfläche und treten in diese ein. Die Prozeßparameter der Ionenimplantation sind Ionenenergie, Ionendosis, Dosisrate und Temperatur des Glases. Diese Parameter bestimmen auch die Implantationstiefe. Mit dieser Methode kann nur in oberflächennahen Bereichen des Glases Silber in ionischer Form implantiert werden. Bei Verwendung hoher Ionendosis ($2 \cdot 10^{15}$ Ionen / $\text{cm}^2 \leq$ Ionendosis $\leq 4 \cdot 10^{16}$ Ionen / cm^2 [Dro91]) kommt es aufgrund der lokalen Erwärmung des Glases zur Reduktion der Silberionen und der Ausscheidung von Silberpartikeln [SHT99].

Der Ionenaustausch

Durch Ionenaustauschprozesse von glaseigenen Ionen (z.B. Na^+ -Ionen) mit Ag^+ -Ionen einer silberionenhaltigen Umgebung kann eine nachträgliche Dotierung der Glasmatrix mit Silberionen erfolgen [Wey51, MFH76]. Der Mechanismus des Ionenaustauschprozesses ist diffusionsbestimmt, d.h. treibende Kraft ist einerseits der Konzentrationsunterschied von glaseigenen Ionen im Glas und andererseits von Silberionen in der Umgebung der Glasoberfläche. Es ist möglich, mit Hilfe eines äußeren elektrischen Feldes den Ionenaustausch zusätzlich zu stimulieren [Kan90]. Durch den Ionenaustausch entsteht in senkrechter Richtung x zur Glasoberfläche in das Innere des Glases hinein eine durch die Diffusion der Silberionen bestimmte orts- und zeitabhängige Verteilung der Silberionen $c_{\text{Ag}^+}(x, t)$ - im folgenden als Diffusionsprofil bezeichnet [YSY⁺96]. Das Diffusionsprofil besitzt nach [Kle86] folgende Form:

$$c_{\text{Ag}^+}(x, t) = c_{\text{Ag}^+}^{\text{Umgebung}} \left(1 - \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{\pi \cdot x}{d}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D_{\text{Ag}^+} \cdot t}{d^2}\right) \right) \quad (2.10)$$

Die Größe $c_{\text{Ag}^+}^{\text{Umgebung}}$ ist die Konzentration an ionischem Silber in der Umgebung des Glases und D_{Ag^+} die Diffusionskonstante der Silberionen im Glas und d die Dicke des Glases. Die Verteilung der Silberionen ist also im Gegensatz zur Dotierung während der Glasherstellung nicht gleichmäßig, sondern nur auf oberflächennahe Bereiche des Glases beschränkt und dort durch das Diffusionsprofil bestimmt. Die Form des Diffusionsprofils ist durch die Prozeßparameter Temperatur T_{Ia} und Dauer t_{Ia} des Ionenaustausches einstellbar. Die für den Ionenaustausch notwendige silberionenhaltige Umgebung der Glasoberfläche kann auf verschiedenste Art und Weise erzeugt werden; zwei Beispiele seien hier aufgeführt. Ein seit Jahrhunderten verwendetes Verfahren ist das Silberbeizen [Vog92, Mau50] zur nachträglichen Färbung von Glas (Silbergelb). Die Färbung wird verursacht durch die Existenz von Silberpartikeln, die eine Absorption des Glases im sichtbaren Spektralbereich verursachen (siehe Abschnitt 2.1.3). Es wird auf das zu färbende Glas eine silbersalzhaltige Paste aufgebracht und nach einem anschließenden Trocknungsprozeß ($T = 100^\circ\text{C}$, $t > 24$ h) eine Temperaturbehandlung bei relativ hohen Temperaturen ($T_{Ia} = 500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$) und großen Zeiten ($t_{Ia} > 1$ h) durchgeführt. Durch diese Temperaturbehandlung wird der Austausch von Na^+ -Ionen des Glases und Ag^+ -Ionen der Paste stimuliert. Es kommt jedoch zeitlich parallel auf Grund der hohen Temperatur zur Reduktion der Silberionen im Inneren des Glases durch glaseigene Reduktionsmittel zu Atomen (siehe Abschnitt 2.2.3.1) und damit weiterhin zur Ausscheidung von Silberpartikeln (siehe Abschnitt 2.2.4). Ein weiteres Verfahren der nachträglichen Dotierung ist der Ionenaustausch von Silberionen einer Mischsalzschmelze, die einen geringen Anteil an Silbersalz enthält (z.B. 99,8 gew.% NaNO_3 / 0,2 gew.% AgNO_3), und im Glas enthaltenen Natriumionen [BBH91, Bau98, CRA87]. Der Prozeß wird auf Grund der niedrigen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der verwendeten Salze bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur T_g des Glases, $T_{Ia} = 200^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$, ausgeführt, aus diesem Grund wird er im folgenden als Tieftemperaturionenaustausch bezeichnet. Es entsteht in oberflächennahen Bereichen des Glases eine durch das Diffusionsprofil bestimmte Verteilung an Silberionen. Gleichzeitig kann, insbesondere bei sehr großen Austauschzeiten ($t_a > 1$ h), eine teilweise Reduktion der Silberionen durch glaseigene Reduktionsmittel zu Atomen (siehe Abschnitt 2.2.3.1) beobachtet werden, jedoch

keine Ausscheidung von Silberpartikeln. Damit enthält das Glas nach dem Ionenaustausch sowohl Silberionen als auch -atome. Die Kenntnis des Konzentrationsverhältnisses

$$\frac{c_{Ag^0}}{c_{Ag^+}} \quad (2.11)$$

ist für die Charakterisierung der experimentellen Ausgangssituation in Bezug auf die Untersuchung der Silberpartikelbildung von Bedeutung. Das Verhältnis hängt von

1. der Konzentration an Silber in der Mischsalzschmelze und damit von der Absolutkonzentration an Silber im Glas und
2. von der Konzentration der glaseigenen Reduktionsmittel (siehe Abschnitt 2.2.3.1) ab.

Die experimentelle Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses 2.11 durch Auswertung der spektralphotometrisch ermittelten Absorptionsbanden, die durch Silberionen bzw.- atome im Glas verursacht werden, ist, wie in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 beschrieben, nicht möglich. Nach [Gan] ist jedoch der Anteil der bereits während des Ionenaustausches reduzierten Ionen nach sehr großen Austauschzeiten ($t_a > 100$ h) kleiner als 15 % bei einer Temperatur von 330°C, so daß er für sehr kleine Austauschzeiten ($t_a < 1$ h) zu vernachlässigen ist. Die Erzeugung verschiedener Ausgangskonzentrationen an ionischem Silber im Glas ist durch Variation der Konzentration an Silbersalz in der Salzschnmelze möglich, da die Austauschrate von dieser Konzentration abhängt. In [Kle86] wurde diese Abhängigkeit der Austauschrate³ von der Konzentration des Silbersalzes im Falle einer $AgNO_3 / NaNO_3$ - Mischsalzschmelze für eine Temperatur von 330 °C bei einem Kalk-Natron-Glas⁴ unmittelbar an der Oberfläche des Glases bestimmt und in der Tabelle 2.2.2.3 sind beispielhaft einige Werte angegeben:

c_{AgNO_3} in Gew.%	Austauschrate in %
0,2	12,0
1	55,5
2	71,0
5	80,0

Tabelle 2.1.: In [Kle86] an der Oberfläche des Glases bestimmte Austauschraten als Funktion der Konzentration von $AgNO_3$ in einer $AgNO_3 / NaNO_3$ - Mischsalzschmelze für eine Temperatur von 330 °C

2.2.3. Reduktion der Silberionen

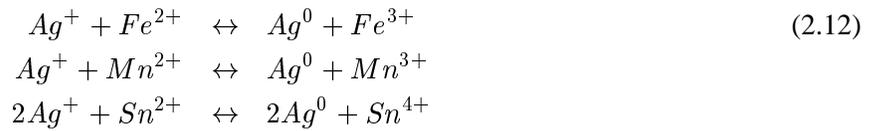
Die Reduktion von im Glas enthaltenen Silberionen kann zum einen durch glaseigene Reduktionsmittel und durch in das Glas eindiffundierende äußere Reduktionsmittel [Wey51] ermöglicht werden. Für diese zwei Fälle sollen hier die dazu notwendigen experimentellen Bedingungen dargestellt werden.

³Darunter ist die Rate des Ionenaustausches von glaseigenen Natriumionen und Silberionen der Salzschnmelze zu verstehen.

⁴Zusammensetzung: 72,47% SiO_2 , 14,36% Na_2O , 0,7% K_2O , 6,1% CaO , 4,0% MgO , 1,49% Al_2O_3 , 0,133% Fe_2O_3 , 0,37% SO_3 , 0,131% MnO [Rai95]

2.2.3.1. Reduktion durch glaseigene Reduktionsmittel

Das Glasgemenge enthält metallische Oxide, z.B. FeO, MnO, SnO, deren Ionen nach dem Erschmelzen des Glases in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen vorliegen [Vog92]. Im Falle ihrer niedrigsten Wertigkeit, z.B. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , sind die Ionen in der Lage zu oxidieren und somit als Reduktionsmittel für die Reduktion von Silberionen zu wirken [Wey51]. Die Reduktion von Silberionen in einem Glas, z.B. nach einem Tieftemperaturionenaustausch, kann durch erneute Temperaturbehandlung ($T_R = 300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R \geq 10h$) angeregt werden und ist durch die Diffusion der Silberionen bzw. der als Reduktionsmittel wirkenden Ionen bestimmt. Über den Mechanismus der Reduktion der Silberionen durch im Glas enthaltene Ionen liegen relativ wenige Erkenntnisse vor. Folgende chemische Reaktionen der Silberreduktion sind jedoch vorstellbar :



Eine erste systematische Untersuchung der Reduktion der Silberionen durch glaseigene Reduktionsmittel ist in [Kle86] zu finden. Es wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Ausgangskonzentrationen an Silberionen im Glas, präpariert durch Tieftemperaturionenaustausch, die Reduktion der Silberionen bei einer Temperatur von $T_R = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ als Funktion der Zeit t_R beobachtet. Die Reduktion der Silberionen wurde spektroskopisch nachgewiesen, indem die durch Silberatome im Glas verursachte Absorptionsbande nach unterschiedlichen Zeiten gemessen wurde, und deren maximale Extinktion mit der Konzentration an Silberatomen im Glas c_{Ag^0} korreliert wurde. Ergebnis der Untersuchung war die Bestimmung der Kinetik der Reduktion unter den genannten experimentellen Bedingungen. Dieses experimentelle Ergebnis wurde mit dem Ergebnis einer Berechnung der Zeitabhängigkeit der Reduktion der Silberionen verglichen. Die Berechnung erfolgte nach einem Gesetz, welches die zeitliche Änderungen der Konzentrationen der reduzierend wirkenden Ionen $c_{Fe^{2+}}$ und $c_{Mn^{2+}}$ in Abhängigkeit von der Konzentration an Silberionen im Glas c_{Ag^+} beschreibt. Es wird dabei angenommen, daß die Reduktion der Silberionen durch zwei Reduktionsmittel, Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen, vollständig abläuft:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} &= -k_{Fe^{2+}} \cdot c_{Ag^+} \cdot c_{Fe^{2+}} \\ \frac{\partial c_{Mn^{2+}}}{\partial t} &= -k_{Mn^{2+}} \cdot c_{Ag^+} \cdot c_{Mn^{2+}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Durch den Vergleich von experimentellen und berechneten Ergebnissen konnten die Geschwindigkeitskonstanten $k_{Fe^{2+}}$ und $k_{Mn^{2+}}$ der beiden zeitlich parallel ablaufenden Teilreaktionen bestimmt werden. Es zeigte sich, daß die experimentell gewonnene Zeitabhängigkeit der Reduktion gut durch die berechnete Zeitabhängigkeit beschrieben werden kann:

$$c_{Ag^0} = c_{Fe^{2+}}^0 \cdot \left(1 - e^{-k_{Fe^{2+}} \cdot c_{Ag^+}^{gesamt} \cdot t}\right) + c_{Mn^{2+}}^0 \cdot \left(1 - e^{-k_{Mn^{2+}} \cdot c_{Ag^+}^{gesamt} \cdot t}\right) + c_{Fe^{3+}}^0 + c_{Mn^{3+}}^0 \quad (2.14)$$

Die Konzentrationen c_i^0 entsprechen der Konzentration der jeweiligen Spezies zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Ausgangskonzentrationsverhältnisse der Reduktionsmittel sind durch den Glasherstellungsprozeß bestimmt. Für das Beispiel eines Kalk-Natron-Glases (siehe Abschnitt 2.2.2) sei das Konzentrationsverhältnis der Eisenionen unterschiedlicher Wertigkeit

$$\frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} = 0,25 \quad (2.15)$$

hier angegeben [Gan]. Unbekannt ist in diesem Fall jedoch das Konzentrationsverhältnis an Manganionen unterschiedlicher Wertigkeit

$$\frac{c_{Mn^{3+}}}{c_{Mn^{2+}}} \quad (2.16)$$

Unberücksichtigt bei der Betrachtung der Kinetik der Reduktion der Silberionen nach [Kle86] bleibt, daß das ionische Silber nicht vollständig in atomares Silber umgewandelt wird. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen ionischem und atomarem Silber und damit natürlich zwischen den Ionen unterschiedlicher Wertigkeitsstufen ausbildet. Somit müßte sowohl die Reduktion der Silberionen als auch die Oxydation der Silberatome berücksichtigt werden. Betrachtet man die Kinetik der Reduktion in Abhängigkeit von der Temperatur, müßte weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von Oxydation und Reduktion beachtet werden. Eine Sammlung verschiedener theoretischer Ansätze zur Kinetik der Reduktion von Silberionen im Glas ist in [Ber85] zu finden.

2.2.3.2. Reduktion durch äußere Reduktionsmittel

Durch die Diffusion von Stoffen, die eine reduzierende Wirkung auf Silberionen zeigen, aus der Umgebung in das Glas ist ebenfalls eine Reduktion von Silberionen zu beobachten. Einzig bekanntes und experimentell untersuchtes Beispiel ist die Reduktion von in das Glas eindiffundierenden Wasserstoff [Wey51]. Die Reduktion, beschrieben durch die chemische Gleichung 2.17, kann in einem sehr großen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis nahe der Transformationstemperatur T_g des Glases stattfinden und ist im wesentlichen durch die Diffusion des Wasserstoffes im Glas bestimmt.



Neben der Reduktion von Silberionen ist jedoch in jedem Fall gleichzeitig eine Ausscheidung von Silberpartikeln zu beobachten, da es durch die stark reduzierende Wirkung des Wasserstoffes auf Silberionen zu einer Übersättigung der Glasmatrix mit Silberatomen kommt [MMM00]. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur Reduktion durch glaseigene Bestandteile ist, daß sich eine durch die Diffusion des Wasserstoffes bestimmte Reduktionsfront parallel zur Glasoberfläche ausbildet und damit zeitlich nacheinander in unterschiedlichen Tiefen des Glases eine Reduktion stattfindet und nicht gleichzeitig wie im Fall der Reduktion durch glaseigene Reduktionsmittel. Die Ausbildung der Reduktionsfront und damit der Entstehung eines starken Konzentrationsgradienten an Silberionen führt dazu, daß es zu einer zusätzlichen Diffusion der Silberionen in Richtung Glasoberfläche kommt und damit die ortsabhängige Verteilung der Silberionen, z.B. das Diffusionsprofil nach einem Tieftemperaturionenaustausch, verändert wird [KGBB01].

2.2.4. Ausscheidung von Silberpartikeln

Die Bildung von heterogenen Systemen durch Ausscheidung von Silberpartikeln im Glas ist auf Grund des hohen Anwendungspotenzials solcher Systeme ein intensiv untersuchtes Gebiet. Es existiert deshalb eine Vielzahl experimenteller Arbeiten, die sich mit der Kinetik der Bildung von Silberpartikeln auseinandersetzen (siehe z.B. [Wey51], [Kle86], [Ber85], [BH91], [BBH91]). Sie zeigten, daß die Bildung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas nach einer Temperaturbehandlung des Glases bei Temperaturen in der Nähe der Transformationstemperatur T_g des Glases beobachtet werden kann. Partikelgröße und -konzentration hängen dann neben der experimentellen Ausgangssituation⁵ von Dauer und Temperatur dieses Vorgangs ab.

⁵Sie ist gekennzeichnet durch die Ausgangskonzentration von Silberionen im Glas.

Die Entwicklung der photosensitiven Gläser führte erstmals auch zur theoretischen Behandlung der Kinetik von Keimbildung und Wachstum von Silberpartikeln in einer Glasmatrix (siehe z.B. [Mau58], [Kre76]). Außer für den speziellen Fall der Silberpartikelbildung in photosensitiven Gläsern existieren keine theoretischen Betrachtungen dazu. Die Ausscheidung von Silberpartikeln im Glas kann in drei Phasen untergliedert werden,

- die Keimbildung,
- das Keimwachstum und
- die Umlösung.

Im Folgenden werden grundlegende Betrachtungen dieser Phasen dargelegt. Im Abschnitt 2.2.4.1 wird näher auf die Grundlagen der Thermodynamik der Keimbildung eingegangen. Anschließend werden Keimwachstum und Umlösung diskutiert (siehe Abschnitte 2.2.4.2 und 2.2.4.3).

2.2.4.1. Theorie der Keimbildung

Die Ausscheidung von sphärischen Silberpartikeln im Glas ist im Verständnis der Thermodynamik das Ergebnis einer Phasenumwandlung 1. Art in einer übersättigten, unterkühlten festen Lösung. Sie beruht im wesentlichen auf zwei Elementarprozessen. Der erste Vorgang ist die Bildung von Silberkeimen durch Reduktion von Silberionen zu Silberatomen und Agglomeration der „gelösten“ Silberatome durch Diffusion. Die Relaxation des Glasnetzwerkes an der sich bildenden Phasengrenze bildet den zweiten Elementarprozeß der Phasenumwandlung. Für ein richtiges Verständnis dieser Prozesse in der Gesamtkinetik der Phasenumwandlung ist es notwendig, diese im einzelnen zu betrachten. Es kann jedoch angenommen werden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit einer übersättigten festen Lösung unter isothermen Bedingungen durch die Kinetik eines der für den Zerfall notwendigen Elementarstadien - also der Bildung von Silberkeimen - bestimmt wird [BM73]. Aus diesem Grund wird bei den weiteren Betrachtungen die Relaxation des Glasnetzwerkes vernachlässigt.

Eine Ausscheidung von Silberpartikeln in einem Glas wird beobachtet, wenn Silber in atomarer Form gelöst im Glas vorliegt. Nach [Wey51] ist die Löslichkeit des atomaren Silbers im Glas gering, so daß es schon bei kleinen Konzentrationen zur Übersättigung der Glasmatrix mit Silberatomen kommt. Die Sättigungskonzentration an atomarem Silber im Glas $c_{Ag^0}^{Satt}$ ist jedoch bisher nur für Glasschmelzen quantifiziert (0,003 - 0,1 Gew.% [Vog92]). Für den Fall der bereits erstarrte Glasmatrix ist kein Wert für die Sättigungskonzentration bekannt. Durch die Übersättigung wird das System, gelöste Silberatome im Glas, aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht und es können sich Silberkeime bilden [RSW88]. Treffen dann genügend Silberatome infolge statistischer Schwankungen (Fluktuationen) der Dichte und Geschwindigkeit gleichzeitig zusammen, so erfolgt eine spontane Keimbildung. Diese Art der Keimbildung wird als homogen bezeichnet, da im Gegensatz zur heterogenen die Keimbildung nicht an einem Fremdpartikel stattfindet. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Keimbildung ist proportional zur Gleichgewichts-Verteilungsfunktion $f(r)$ der in der Glasmatrix vorhandenen sphärischen Keime unterschiedlicher Größe r (Radius). Gemäß der thermodynamischen Fluktuationstheorie gilt [LL83]:

$$f_0(r) \propto e^{-\frac{\Delta G_{krit}(r)}{kT}} \quad (2.18)$$

Die Anzahl der je Zeiteinheit bei konstanter Übersättigung gebildeten stabilen Keime kennzeichnet dabei die Keimbildungsgeschwindigkeit v_{Keim} .

$$v_{Keim} = \frac{n_{Keim}}{t} \quad (2.19)$$

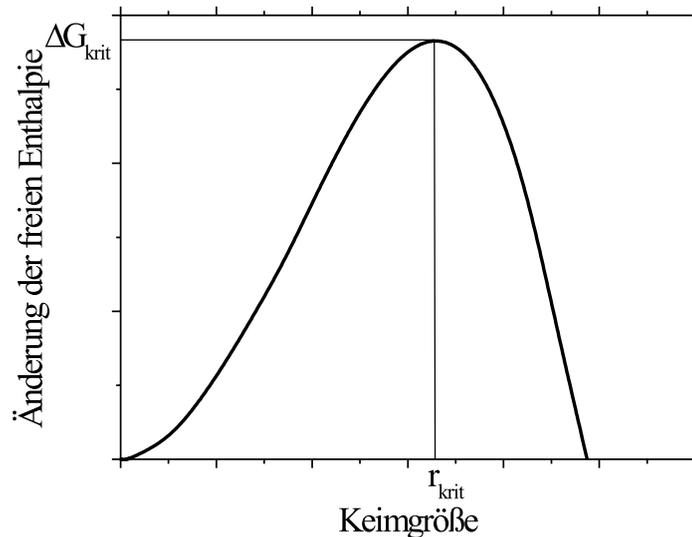


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Freien Enthalpie ΔG von der Keimgröße r

Sie hängt ab von der Diffusion der Silberatome und der Keimbildungsarbeit bzw. freien Enthalpie ΔG . Letztere muß aufgebracht werden, um einen Keim aus Silberatomen aufzubauen. Sie bildet die Summe aus zwei Energiebeiträgen. Unter Annahme eines sphärischen Silberkeims und einer verdünnten übersättigten „Lösung“ berechnet sich die freie Enthalpie ΔG zu [LL83]

$$\Delta G = -nkT \ln \left(\frac{c_{Ag^0}}{c_{Sat}^{Ag^0}} \right) + 4\pi a^2 n^{\frac{2}{3}} \sigma \quad (2.20)$$

Der erste Energiebeitrag (1. Term in Beziehung 2.20) ist der Übersättigung $\ln \left(\frac{c_{Ag^0}}{c_{Sat}^{Ag^0}} \right)$ und der Anzahl der Silberatome n proportional. Er wird bei der Agglomeration von Silberatomen frei. Der zweite Anteil charakterisiert die freie Oberflächenenthalpie des Silberkeims und ist der Oberflächenspannung (Grenzflächenspannung) der gebildeten Oberfläche σ proportional. Die Gesamtänderung der freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Keimgröße ist in der Abbildung 2.5 dargestellt. Die Zunahme der Keimgröße führt zur Erhöhung der freien Enthalpie. Deshalb ist der Keim nicht stabil und zerfällt, da der Anteil der freien Oberflächenenthalpie überwiegt. Erst ab einer kritischen Keimgröße r_{krit} bzw. nach Aufwenden der sogenannten Keimbildungsarbeit ΔG_{krit} ist der Keim stabil und es kommt zur Kristallisation durch weitere Anlagerung von Silberatomen und damit einer Verringerung der freien Enthalpie. Die Größen Keimbildungsarbeit und kritische Keimgröße lassen sich mit Kenntnis der kritischen Anzahl von Silberatomen n_{krit}

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial n} = 0 \quad (2.21)$$

durch Einsetzen von n_{krit} in Beziehung 2.20 bzw. mit Hilfe der Beziehung

$$r_{krit} = a \cdot n_{krit}^{\frac{1}{3}} \quad (2.22)$$

berechnen. Während r_{krit} und ΔG_{krit} mit steigender Übersättigung abnehmen, streben sie bei sehr kleinen Übersättigungen unendlich großen Werten zu. Die Modellierung der Bildung von kristallinen Ausscheidungen in Gläsern ist seit langem Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. Es wurde eine Vielzahl von Keimbildungstheorien von einfachen phänomenologischen und semiempirischen bis hin zu Theorien auf der Basis von molekulardynamischen Simulationen entwickelt. Ein Überblick über die verschiedenen Keimbildungstheorien ist z.B. in [GJ99] zu finden. Ziel der Keimbildungstheorien ist es, für entsprechende experimentelle Situationen die kritische Keimgröße und die dazugehörige Keimbildungsarbeit zu bestimmen. Mit der Kenntnis dieser

Größen kann die Keimbildungsrate $\rho(t)$ ⁶

$$\rho(t) = f(r_{krit}, \Delta G_{krit}) \quad (2.23)$$

berechnet und damit die Kinetik der Keimbildung untersucht werden. Der spezielle Fall der Bildung von Silberkeimen im Glas ist nur im Zusammenhang mit der Nukleation von Silberpartikeln in photosensitiven Gläsern untersucht worden (z.B. in [Mau58], [Kre76]). Für den in dieser Arbeit behandelten Fall der Bildung von Silberkeimen in nachträglich mit Silberionen dotiertem Glas⁷ liegen noch keine theoretischen Betrachtungen vor.

2.2.4.2. Kinetik des Partikelwachstums

Das Wachstum von sphärischen Silberpartikeln im Glas ist in der Literatur nur für den Fall von Silberpartikeln in photosensitiven Gläsern theoretisch beschrieben [Mau58], [Kre76]. Dieser Vorgang wird im wesentlichen durch die Diffusion der Silberatome in der Glasmatrix bestimmt, die sich statistisch an vorhandene Silberkeime anlagern. Aus diesem Grund spricht man von einem diffusionskontrolliertem Wachstum der Silberpartikel. Das frühe Stadium des diffusionskontrollierten Wachstums sphärischer Partikel mit einem Radius r in Abhängigkeit von der Zeit t kann mit Hilfe folgender Beziehung beschrieben werden [Kre76].

$$W(t) = 1 - e^{(-\frac{t}{\tau})^\alpha} \quad (2.24)$$

Die Größe $W(t)$ ist der Volumenanteil der Silberatome, die in Partikeln ausgeschieden sind. Es wird dabei zwischen homogenem und heterogenem Wachstum bzw. Keimbildung⁸ der Silberpartikel unterschieden. Unter homogenem Wachstum, $\alpha = 5/2$ in Beziehung 2.24, ist das Wachstum von Partikeln zu verstehen, die während des Wachstums mit einer konstanten Keimbildungsrate erzeugt werden. Beim heterogenen Wachstum, $\alpha = 3/2$ in Beziehung 2.24, setzt das Wachstum der Partikel erst nach abgeschlossener Keimbildung ein. In der schematischen Abbildung 2.6 wird der Unterschied beider Prozesse noch einmal veranschaulicht. Es ist die zeitliche Entwicklung der Konzentration an Silberatomen, die in Form von Partikeln ausgeschieden sind, als Funktion des Partikelradius für homogene (blaue Kurve) und heterogene Keimbildung (rote Kurve) aufgetragen. Während bei der heterogenen Keimbildung alle drei Phasen der Silberpartikel Ausscheidung zeitlich nacheinander stattfinden (I Keimbildung, II Partikelwachstum, III Umlösung⁹), laufen bei der homogenen Keimbildung Phase I und II zeitlich parallel ab.

2.2.4.3. Kinetik der Umlösung

Im Endstadium der Keimbildung und des Keimwachstums in einer übersättigten festen Lösung ist die Übersättigung sehr gering und der Charakter des Ausscheidungsprozesses ändert sich grundlegend [LL83]. Das Entstehen von neuen Keimen infolge von Fluktuationen ist hier praktisch ausgeschlossen, da die dazu notwendige kritische Keimgröße zu groß ist. Die Vergrößerung der kritischen Keimgröße, die mit einer fortschreitenden Erniedrigung des Übersättigungsgrades einhergeht, führt dazu, daß die kleinsten der bereits existierenden Keime unterkritisch werden und sich wieder auflösen. Die frei werdenden Atome lagern sich dann statistisch an größere Keime an und es kommt zu einem Reifungsprozeß der größeren Keime. Diese Phase, in der große Keime durch Auflösen kleiner, unterkritischer Keime wachsen, wird als Umlösung oder Ostwald-Reifung [Ost00] bezeichnet. Eine theoretische Abhandlung der Umlösung ist z.B. in [LL83] zu finden. Ziel der theoretischen Abhandlung ist es, die Zeitabhängigkeit der kritischen Keimgröße während der Umlösungsphase auf Basis

⁶Die Keimbildungsrate entspricht der Produktionsrate von Partikeln einer kritischen Größe.

⁷siehe dazu Kapitel 4

⁸Diese Begriffsdefinition ist nicht zu verwechseln mit der homogenen bzw. heterogenen Keimbildung in Abschnitt 2.2.4.1.

⁹siehe Abschnitt 2.2.4.3

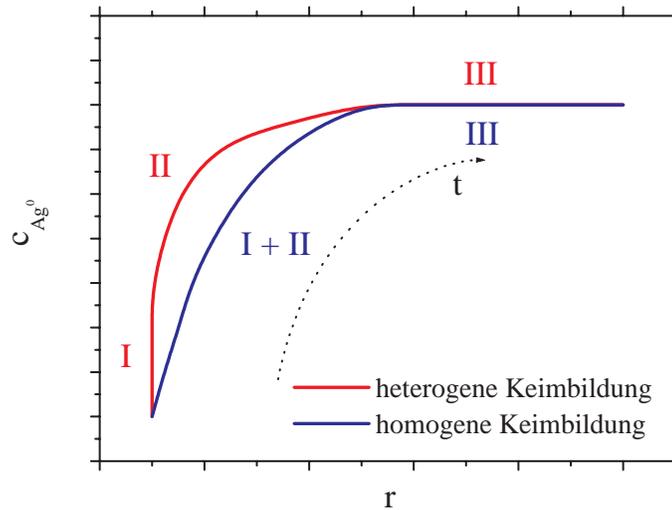


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration an Silberatomen, die in Form von Partikeln ausgeschieden sind, als Funktion des Partikelradius; Die Richtung der zeitlichen Entwicklung ist mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

der Thermodynamik zu beschreiben. Nach [Kle86] ist die analytische Behandlung des Problems für zwei Grenzfälle, den diffusionsbestimmten und den reaktionsbestimmten Stoffübergang, möglich. Im Fall des diffusionsbestimmten Stoffüberganges wird von der Annahme ausgegangen, daß ein Gleichgewicht zwischen der Sättigungskonzentration und der Konzentration der gelösten Atome an der Oberfläche eines Keims existiert. Damit ist die Diffusion der Atome der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Umlösung. Die Zeitabhängigkeit der kritischen Keimgröße ergibt sich dann zu [Kle86]:

$$r_{krit}(t) = \sqrt[3]{r_{krit}^3(t=0) + b_D t} \quad (2.25)$$

Die Größe b_D setzt sich aus Materialkonstanten des Systems zusammen. Bei dem reaktionsbestimmten Stoffübergang wird davon ausgegangen, daß sich ein stationäres Diffusionsgleichgewicht zwischen Keimoberfläche und Lösung einstellt. Die Zeitabhängigkeit der kritischen Keimgröße berechnet sich folgendermaßen:

$$r_{krit}(t) = \sqrt[2]{r_{krit}^2(t=0) + b_R t} \quad (2.26)$$

Die Größe b_R ist ebenfalls abhängig von den Materialkonstanten des Systems.

2.2.5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die bei der Bildung von Silberpartikeln auftretenden Elementarprozesse zu analysieren und zu charakterisieren (siehe Kapitel 1). Aus den oben dargestellten Sachverhalten wird deutlich, daß es sich bei der Erzeugung von Silberpartikeln in einer Glasmatrix um einen sehr komplexen Vorgang handelt, dessen Elementarprozesse meist zeitlich parallel und unter gegenseitiger Beeinflussung ablaufen. Eine zeitliche Trennung der einzelnen Elementarprozesse ist kaum möglich, so daß nur der Gesamtprozeß der Partikelbildung betrachtet werden kann. Damit ist zu schlußfolgern, daß die Bildung von Silberpartikeln nach erfolgter Dotierung der Glasmatrix mit Silberionen im wesentlichen durch folgende physikalische Prozesse bestimmt ist:

- Es wird eine Übersättigung der Glasmatrix mit Silberatomen durch Reduktion von im Glas enthaltenen Silberionen erzeugt. Die Reduktionsgeschwindigkeit und damit der Zeitpunkt des Überschreitens der Sättigungskonzentration ist abhängig von der Diffusion der Silberionen.

- Ist die Glasmatrix mit Silberatomen übersättigt, so kommt es zur Bildung von Silberkeimen. Die Keimbildung ist bestimmt durch den Grad der Übersättigung und die Diffusion der Silberatome.
- Die Diffusion der Silberatome spielt ebenfalls für das weitere Wachstum der Partikel die entscheidende Rolle.

Die Prozesse der Diffusion, Übersättigung und Keimbildung besitzen eine starke Temperaturabhängigkeit, so daß der Gesamtvorgang der Silberpartikelbildung ebenfalls temperaturabhängig ist. Der Ausgangszustand der Partikelbildung im Glas ist bestimmt durch das Konzentrationsverhältnis von ionischem und atomarem Silber sowie durch das Konzentrationsverhältnis von reduzierend auf Silberionen wirkenden Ionen und bereits oxidierten Ionen. Durch geeignete Wahl der Dotierungsmethode ist es möglich, diesen Ausgangszustand nahezu vollständig zu kontrollieren. Methode der Wahl ist der Tieftemperaturionenaustausch, da bei dieser Methode der Anteil an atomarem Silber vernachlässigbar klein ist und die dadurch erzeugte Konzentration von Silberionen im Glas relativ gut untersucht ist. Die Konzentrationsverhältnisse der Reduktionsmittel sind dann durch das verwendete Glas gegeben. Der Endzustand der Partikelbildung ist, zusätzlich zu den oben genannten Konzentrationsverhältnissen, gekennzeichnet durch die Konzentration an Silber, das in Partikel ausgeschieden ist, sowie die wachstumsbedingte Partikelgrößenverteilung. Die Partikelkonzentration und die mittlere Partikelgröße ist nach Abschnitt 2.1.3 mit Hilfe spektralphotometrischer Messung und anschließendem Vergleich von experimentell ermittelten und auf Basis der Mieschen Theorie berechneten Absorptionsbanden möglich. Aussagen über Stadien der Silberpartikelabscheidung zwischen Ausgangs- und Endzustand können mit Hilfe experimenteller Methoden nicht getroffen werden. Aufschluß über die Wechselwirkung der dabei ablaufenden Elementarprozesse kann eine theoretische Modellierung des Gesamtprozesses geben. Nach Abschnitt 2.2.4 ist jedoch kein physikalisches Modell der Silberpartikelbildung in Glas nach Tieftemperaturionenaustausch bekannt. In Kapitel 5 wird deshalb der Versuch unternommen, ein solches Modell zu entwickeln.

3. Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas

3.1. Motivation

Der Einsatz von Laserstrahlung in der Materialbearbeitung von Gläsern ist weit verbreitet. Durch Verwendung von Laserstrahlung, die durch die Glasmatrix stark absorbiert wird (z.B. Excimer-, NdYAG oder CO₂-Laserstrahlung), ist eine lokale oberflächennahe Erwärmung des Glases möglich. Die lokale Erwärmung des Glases führt zur Induktion von mechanischen Spannungen zwischen bestrahlten und unbestrahlten Glasbereichen die, wenn eine materialspezifische Zerstörschwelle¹ überschritten wurde, eine Zerstörung der Glasoberfläche durch Ablation bzw. Verdampfung verursachen. Dieser Effekt wird zum Schneiden, Polieren und zur Strukturierung (Markierung bzw. Beschriftung) von Glas ausgenutzt (siehe z.B. [LLA93, KBB91, GU89, Bue94]).

Die makroskopische Strukturierung von Glas durch lokale Ausscheidung von Silberpartikeln ist Teil der Aufgabenstellung dieser Arbeit (siehe Kapitel 1). In Abschnitt 2.2.4 wurde beschrieben, daß die Elementarprozesse der Ausscheidung von Silberpartikeln stark temperaturabhängig sind und eine Erwärmung des Glases auf Temperaturen in der Nähe der Glastransformationstemperatur T_g erfordern. Die Idee zur Umsetzung der makroskopischen Strukturierung von Glas durch lokale Ausscheidung von Silberpartikeln basiert darauf, die Temperaturabhängigkeit der Partikel Ausscheidung auszunutzen und die dazu notwendige Erwärmung des Glases lokal durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung zu realisieren. Es ist dann zu untersuchen, ob eine zur Stimulation der Elementarprozesse der Silberpartikelbildung ausreichende, lokale laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases möglich ist. Limitierend wirkt dabei, wie oben bereits ausgeführt, die Existenz einer materialspezifischen Zerstörschwelle. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß unter bestimmten experimentellen Ausgangsbedingungen ein Bestrahlungsparameterfeld existiert, das eine makroskopische Strukturierung des Glases durch lokale, laserstrahlinduzierte Ausscheidung von Silberpartikeln erlaubt. Die Charakterisierung dieser Bestrahlungsparameter und damit der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit der Glasmatrix ist die Intention dieses Kapitels. Im ersten Teil des Kapitels werden Aufbau und Eigenschaften einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Glasbestrahlungsanlage dargelegt. Im zweiten Abschnitt wird die experimentelle Untersuchung des Wechselwirkungsprozesses beschrieben. Der das Kapitel abschließende Teil ist der theoretischen Untersuchung der laserstrahlinduzierten Erwärmung durch Berechnung des örtlich und zeitlichen Temperaturverlaufes während bzw. kurz nach der Laserbestrahlung gewidmet.

¹Glas zeigt bei der Bestrahlung mit Laserstrahlung ein Schwellverhalten, d.h. bei kontinuierlicher Veränderung der Bestrahlungsparameter existiert eine Schar von Bestrahlungsparametern, die eine plötzliche Zerstörung des Glases verursachen. Diese Zerstörschwelle ist abhängig von der Temperatur des Glases vor der Bestrahlung und kann durch gezielte thermische Vorbehandlung des Glases verändert werden.

3.2. Aufbau und Eigenschaften der Glasbestrahlungsanlage

Die systematische Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit einer Glasmatrix erfordert eine Anordnung zur Bestrahlung von Glas mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, die eine möglichst große Variation der Bestrahlungsparameter Laserintensität $I(\lambda = 10,6 \mu\text{m})$ und Bestrahlungsdauer t erlaubt. Eine solche Anordnung wurde aus Einzelkomponenten konzipiert und aufgebaut. In diesem Abschnitt wird Aufbau und Funktion der Anordnung, im folgenden als Glasbestrahlungsanlage bezeichnet, beschrieben. Der

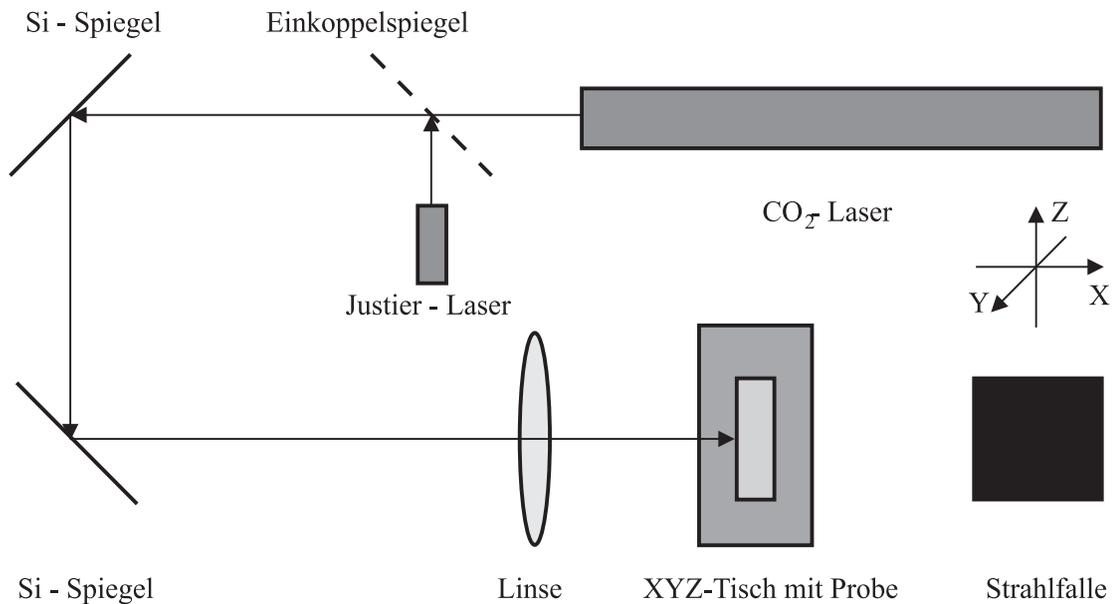


Abbildung 3.1.: Aufbau der Glasbestrahlungsanlage

Aufbau der Glasbestrahlungsanlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Sie besteht aus einem Breadboard, das als Grundplatte und damit als Bezugsebene dient, einem quasi cw-Mode CO₂-Laser (G48-2-28W der Firma Synrad), einem Justierlaser mit Einkoppelspiegel, zwei Spiegeln, einer Sammellinse, einem XYZ-Tisch mit Probenhalter, einer Strahlfalle, einem Kühlaggregat für den CO₂-Laser-Kühlkreislauf und einem Computer, der als Steuereinheit dient. Die Parameter der einzelnen Bauelemente sind im Anhang A aufgeführt. Der verwendete CO₂-Laser emittiert kontinuierlich (cw-Mode) in einem Leistungsbereich von $P = 1 - 28 \text{ W}$ eine Strahlung der Wellenlänge $10,6 \mu\text{m}$ und besitzt eine gaußförmige Intensitätsverteilung. Die Ausgangsapertur des Lasers beträgt $3,5 \text{ mm}$. Der Strahl des CO₂-Lasers tritt durch den für ihn durchlässigen Einkoppelspiegel. Dieser Spiegel dient der Einkopplung des Justierlaserstrahles derart, daß Justierlaser- und CO₂-Laserstrahl den gleichen optischen Weg besitzen. Beide Strahlen werden von zwei Siliziumspiegeln in ihrer Richtung um 180° umgelenkt, passieren die Linse und treffen schließlich auf die Glasprobe, die auf dem in drei Raumrichtungen x, y, z beweglichen Probentisch befestigt ist. Aus Sicherheitsgründen ist hinter dem Probentisch noch eine Strahlfalle, bestehend aus Graphitblöcken, angeordnet. Für die Ansteuerung der Laser sowie die Probenpositionierung wurde ein entsprechendes Steuerprogramm entwickelt, das eine weitgehend automatisierte Bestrahlung der Gläser ermöglicht. Die Anordnung erlaubt die Bestrahlung von Gläsern mit einer maximalen Bestrahlungsfläche von 2500 mm^2 mit CO₂-Laserstrahlung. Die Bestrahlung des Glases kann auf zwei Arten erfolgen. Zum einen kann das Glas mittels eines motorisierten YZ-Tisches mit einer Auflösung von maximal $\pm 0,5 \mu\text{m}$ präzise gegenüber dem Laserstrahl positioniert werden und ermöglicht so eine punktweise Bestrahlung des Glases, dies wird im folgenden unter dem Begriff stationäre Bestrahlung verstanden. Zum anderen ist durch die Relativbewegung des Glases gegenüber dem Strahl eine kontinuierliche Bestrahlung - dynamische Bestrahlung - des Glases möglich. Der Laserstrahldurchmesser kann in einem Bereich von $\approx 150 \mu\text{m}$

bis 3,5 mm variiert werden. Damit eignet sich die Anordnung sowohl zur Mikrostrukturierung von Gläsern als auch zur großflächigen Glasbestrahlung. Eine ausführliche Beschreibung der Glasbestrahlungsanlage ist in [Rai96] zu finden.

3.3. Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas

3.3.1. Optische Eigenschaften von Glas infraroten Spektralbereich bei 10,6 μm

Die Ursache der laserstrahlinduzierten Erwärmung des Glases ist das Absorptionsverhalten der Glasmatrix in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des emittierten Laserlichtes. Für das Verständnis der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung und Glasmatrix ist damit die Kenntnis des Absorptionsverhaltens des Glases von entscheidender Bedeutung. Das Absorptionsverhalten eines Materials ist gekennzeichnet durch den Absorptionskoeffizienten α . Er charakterisiert den reziproken Weg innerhalb eines Mediums, auf dem die ursprüngliche Strahlungsintensität auf den e-ten Teil, verursacht durch die Absorption der Strahlung durch das Medium, verringert wird. Die optische Eindringtiefe δ_{opt} der Laserstrahlung kann als der Wert definiert werden, bei dem die Intensität auf den e-Teil abgenommen hat:

$$\delta_{opt} = \frac{1}{\alpha} \quad (3.1)$$

Die Strahlung des CO₂-Lasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ wird vom Glas sehr stark absorbiert [Bue94], da durch sie Si-O-Si-Streckschwingungen im Glas angeregt werden. Die Eindringtiefe δ_{opt} für diese Laserstrahlung ist damit sehr gering. Die in der Literatur angegebenen Werte variieren zwischen $\delta_{opt} = 1-10 \mu\text{m}$. Sie stellen damit sicherlich nur einen Richtwert für die optische Eindringtiefe dar, eine Zusammenstellung der Literaturwerte befindet sich im Anhang B. Es kann also mit CO₂-Laserstrahlung nur eine relativ dünne Oberflächenschicht des Glases erwärmt werden. Für den durch CO₂-Laserstrahlung induzierten Prozeß der Ausscheidung von Silberpartikeln innerhalb eines Glases ist die exakte Kenntnis der Eindringtiefe der Strahlung erforderlich, denn danach richtet sich die Präparation des Ausgangsglases (speziell die Dotierung des Glases mit Silberionen) für die Untersuchung der laserstrahlinduzierten Bildung von Silberpartikeln. Ziel der Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung und Glasmatrix ist es, den Absorptionskoeffizienten α des verwendeten Glases für die Wellenlänge $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ und damit die Eindringtiefe der CO₂-Laserstrahlung mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Als Ausgangsmaterial für diese und folgende Untersuchungen dient Kalk-Natron-Glas², das in Flachglasform³ im Fourcaultverfahren [Nöl97] mit einer Dicke von $\approx 160 \mu\text{m}$ hergestellt wurde. Mit Hilfe eines Ätzprozesses wurde die Dicke des Glases auf einen für die spektralphotometrische Untersuchung notwendigen Wert von $d = 3,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ verringert. Anschließend erfolgte eine spektralphotometrische Untersuchung des infraroten Spektralbereiches des Glases unter Einsatz eines Fourierspektrometers der Firma Bruker⁴. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.2 dargestellt, aufgetragen ist die Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge. Der Verlauf der eingezeichneten Kurve kennzeichnet das Absorptionsverhalten des Glases im Wellenlängenbereich von $5 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$. Es sind verschiedene Absorptionsbanden zu erkennen, deren maximale Optische Dichte OD auf Grund der starken Absorption des untersuchten Glases in dem jeweiligen Wellenlängenbereich nicht meßbar sind. Für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α bei der Laserwellenlänge $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ist die Kenntnis des dazugehörigen Wertes der Optischen Dichte

²Die Zusammensetzung des Glases ist in Abschnitt 2.2.2 angegeben.

³Es handelt sich dabei um Deckgläschen aus Natriumsilikatglas für die optische Mikroskopie (Hersteller: VEB Ilmglass Ilmenau).

⁴Die Messung wurden von Frau Otten in der Fachgruppe Experimentelle Physik IX am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt und an dieser Stelle sei Ihr herzlich dafür gedankt!

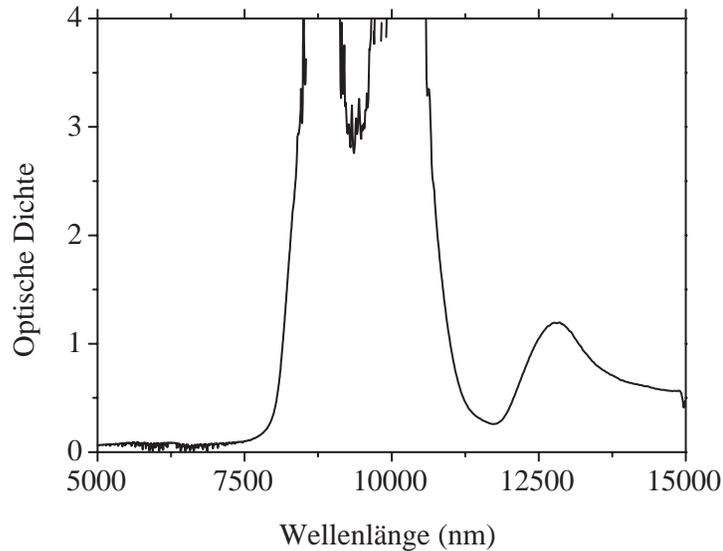


Abbildung 3.2.: Optische Dichte vs. Wellenlänge gemessen an Flachglas einer Dicke von $d = 3,275 \mu\text{m}$

erforderlich, wie aus Beziehung 3.2

$$\alpha = \frac{\ln(10^{OD-OD^0})}{d} \quad (3.2)$$

zu entnehmen ist (OD^0 ist der durch Reflexionsverluste an den Oberflächen des Glases bedingte Anteil der Absorption). Die Bestimmung des für die Ermittlung des Absorptionskoeffizienten notwendigen Wertes der Optischen Dichte konnte auf Grund der geringen Probendicke durchgeführt werden und ergab $OD(\lambda = 10,6 \mu\text{m}) = 3,349$. Der Absorptionskoeffizient des verwendeten Flachglases besitzt bei einer Wellenlänge $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ einen Wert von

$$\alpha = 23,54894 \times 10^5 \text{cm}^{-1}. \quad (3.3)$$

Der Wert ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen unteren Grenzen für den Absorptionskoeffizienten von $\alpha > 10^3 \text{cm}^{-1}$ nach [Bue94] bzw. von $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ nach [AD95]. Damit ergibt sich eine extrem kleine optische Eindringtiefe für CO₂-Laserstrahlung in Flachglas nach Beziehung 3.1 von

$$\delta_{\text{opt}} = 0,4 \mu\text{m}. \quad (3.4)$$

Dieser Wert bestätigt, daß der Absorptionsprozeß von CO₂-Laserstrahlung im Glas nur in oberflächennahen Bereichen stattfindet. In der Literatur werden bisher obere Grenzen für die Eindringtiefe von 1-2 μm angegeben [BR96] [CHQH94].

3.3.2. Experimentelle Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung und Glas

Durch die starke Absorption der CO₂-Laserstrahlung in der Glasoberfläche werden die oberflächennahen Bereiche der bestrahlten Glasoberfläche stark erwärmt. Dabei werden Temperaturgradienten im Glas in Ausbreitungsrichtung des Laserlichtes, im folgenden als axiale Richtung bezeichnet, und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserlichtes, im folgenden als radiale Richtung bezeichnet induziert. Aufgrund der lokal unterschiedlich großen thermischen Ausdehnung des Glases werden in beiden Richtungen thermisch-induzierte

mechanische Spannungen erzeugt. Überschreiten diese Spannungen die Bruchfestigkeit, so kommt es zur Zerstörung des Glases auf Grund von Rißbildung. Ziel dieses Abschnittes ist es, die Bestrahlungsparameter zu ermitteln, die zum einen mechanische Spannungen induzieren und zum anderen eine Zerstörung des Glases durch Rißbildung hervorrufen. Damit ist das Parameterfeld der Bestrahlungsparameter Laserintensität und Bestrahlungsdauer bestimmt, in dem eine Erwärmung ohne Veränderung der mechanischen Eigenschaften und ohne Zerstörung des Glases möglich ist. Eine derartige Erwärmung ist für die Untersuchung der Ausscheidung von Silberpartikeln im Glas notwendig. Im letzten Abschnitt werden die experimentelle Bestimmung der durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung erzeugten Temperatur der Glasoberfläche beschrieben und Ergebnisse der Messung diskutiert.

3.3.2.1. Laserstrahlinduzierte mechanische Spannungen

Durch die laserstrahlinduzierte lokale Erwärmung des Glases erfolgt eine thermische Ausdehnung des bestrahlten Glases sowohl in axialer als auch in radialer Richtung. In radialer Richtung wird die thermische Ausdehnung durch die kalte Glasmatrix behindert und es kommt zur Ausbildung von Druckspannungen. In axialer Richtung werden Zugspannungen ausgebildet. Nach der Bestrahlung kühlt sich die bestrahlte Glasoberfläche ab und es entstehen in radialer Richtung Zug- und in axialer Richtung Druckspannungen. Die Ausbildung dieser thermisch-induzierten Spannungen kann durch zusätzliche Erwärmung des Glases eingeschränkt bzw. bei zusätzlicher Erwärmung des Glases auf Temperaturen in der Umgebung der Transformationstemperatur T_g des Glases vollständig unterdrückt werden und damit die Zerstörschwelle des Glases erhöht werden. Ursache dieses Effektes ist die durch die zusätzliche Erwärmung bedingte erhöhte Wärmeleitfähigkeit des Glases und das Entstehen eines kleineren laserstrahlinduzierten Temperaturgradienten [Bue94]. Eine weitere Möglichkeit, die Ausbildung der thermisch induzierten Spannungen zu unterdrücken, ist die Verwendung von Glas mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [ADES95].

Um die laserstrahlinduzierte Ausbildung mechanischer Spannungen kurz nach der Bestrahlung zu untersuchen, wurden Bestrahlungsexperimente unter Variation der Bestrahlungsparameter Laserintensität und Bestrahlungsdauer durchgeführt und nach der Bestrahlung mit Hilfe einer spannungsoptischen Methode die Existenz von mechanischen Spannungen im Glas ermittelt. Die Variation der Laserintensität erfolgte unter Verwendung verschiedener Werte der Laserleistung $P = 1 - 20 \text{ W}$ ($\Delta P = 1 \text{ W}$) bzw. $P = 1,0 - 2,0 \text{ W}$ ($\Delta P = 0,1 \text{ W}$) und bei verschiedenen Strahldurchmessern von $d = 3,5 \text{ mm}$ bzw. $d = 780 \mu\text{m}$. Zu jedem Wert der Laserintensität wurde die Dauer der Bestrahlung ($t = 0,01 \text{ s}, 0,1 \text{ s}, 0,5 \text{ s}, 1 \text{ s} - 10 \text{ s}$, $\Delta t = 1 \text{ s}$) variiert, indem das Bestrahlungsexperiment nach der jeweiligen Bestrahlungsdauer beendet wurde. Für jedes Bestrahlungsexperiment wurde eine Glasprobe der Abmessungen $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$ verwendet. Der Nachweis der durch Laserbestrahlung erzeugten mechanischen Spannungszustände im Glas wird unter Ausnutzung des Photoelastischen Effektes geführt. Der Photoelastische Effekt beschreibt die Entstehung von Doppelbrechung als Folge der Erzeugung von mechanischen Spannungen innerhalb eines Glas. Dabei sind die so induzierten optischen Achsen im Glas parallel zu der Richtung der Hauptspannungen σ_1 und σ_2 . Die Doppelbrechung kann mit Hilfe eines Polarisokopes beobachtet werden, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Es besteht im einfachsten Fall aus einer Lichtquelle mit der Intensität I_0 , einem Polarisator und einem Analysator, dessen Orientierung um 90° zur Orientierung des Polarisators angeordnet ist. Zwischen Polarisator und Analysator befindet sich das zu untersuchende Objekt. Die am Analysator zu beobachtende Intensität I ist durch folgende Beziehung gegeben [AG93]

$$I = I_0 \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\Delta(\lambda)}{2}. \quad (3.5)$$

Der Winkel φ ist dargestellt in Abbildung 3.3 und die Größe Δ ist die von der Wellenlänge des Lichtes abhängige Phasenverschiebung. Die Beziehung 3.5 zeigt, daß zwei Beobachtungszustände bei Verwendung von polychromatischem Licht ausgezeichnet sind. Der eine Zustand entspricht $\varphi = 0^\circ$ oder $\varphi = 90^\circ$. In diesem

Zustand erscheinen alle Orte des zu beobachtenden Objektes, in denen die Richtung der Hauptspannungen parallel zur Orientierung des Polarisators ist, dunkel. Die Linien, die diese Orte verbinden werden als Isoklinien bezeichnet. Der zweite Zustand entspricht $\Delta = n\pi$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Es erscheinen alle Orte des zu beobachtenden Objektes farbig, die eine gleiche ganzzahlige Phasenverschiebung besitzen. Diese Orte bilden Linien, die als Isochromaten bezeichnet werden. Glas besitzt nur eine geringe spannungsoptische Aktivität, deshalb

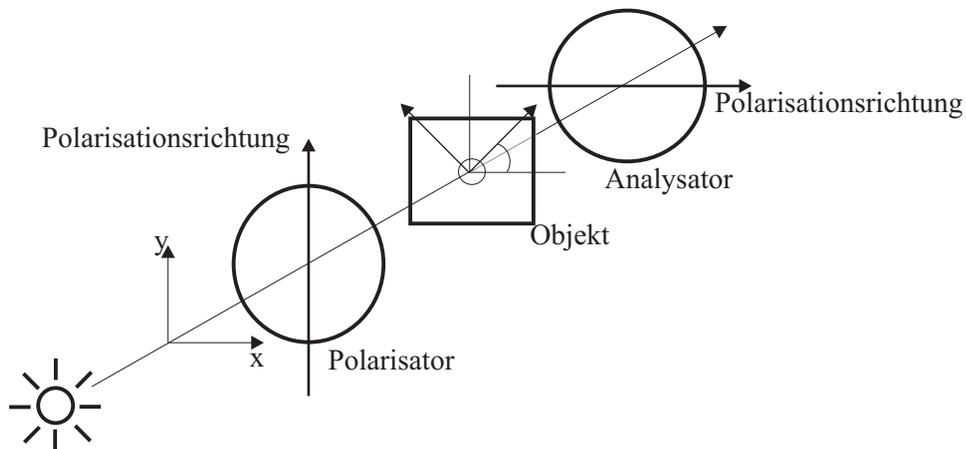


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau eines einfachen Polariskops

sind in der Regel nur Isoklinien, im Ausnahmefall bei sehr hohen Spannungswerten Isochromaten beobachtbar. Die Bestrahlungsorte der bestrahlten Gläser wurden in einem Lichtmikroskop (Axiotron der Firma Zeiss) betrachtet, in dessen Strahlengang sowohl ein Analysator als auch ein Polarisator eingebracht werden kann und somit eine dem Polariskop analoge Anordnung realisiert ist. Es ist festzustellen, daß nach der Laserbestrahlung in einigen Fällen ein spannungsoptisches Bild in Form von kreuzförmig verlaufenden Isoklinien zu beobachten ist. Das bedeutet, daß nach erfolgter Bestrahlung in einem Gebiet rund um und im Bestrahlungsort noch mechanische Spannungen existieren. Diese Spannungszustände sind stabil, da auch nach größeren Zeiträumen (mehrere Monate) nach der Bestrahlung keine Veränderung des spannungsoptischen Bildes zu beobachten ist. Eine Mikrofotografie eines solchen Spannungsbildes ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Bestrahlungsparameter Laserintensität und Bestrahlungsdauer, die solche Spannungszustände hervorrufen, wurden ermittelt und sind in der Abbildung 3.5 dargestellt. Aufgetragen ist die Bestrahlungsdauer als Funktion der Laserintensität. Die dargestellte Kurve besteht aus den minimalen Werten von Bestrahlungsdauer und den dazugehörigen Werten der Laserintensität, die zur Erzeugung von mit der beschriebenen Methode noch nachweisbaren, zeitlich stabilen mechanischen Spannungen im Glas notwendig sind. Die Kurve zeigt einen exponentiell abfallenden Verlauf, d.h. mit zunehmender Laserintensität ist eine Bestrahlung mit kleinerer Bestrahlungsdauer notwendig,

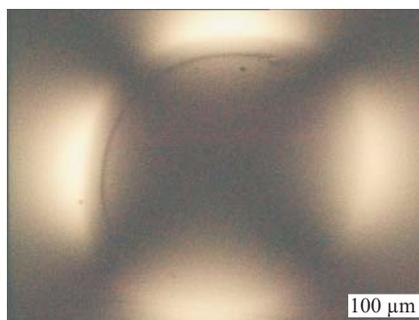


Abbildung 3.4.: Spannungsoptisches Mikrobild eines Bestrahlungsortes nach der Laserbestrahlung

um zeitlich stabile mechanische Spannungen im Glas zu erzeugen. Der Bereich oberhalb der Kurve beinhaltet

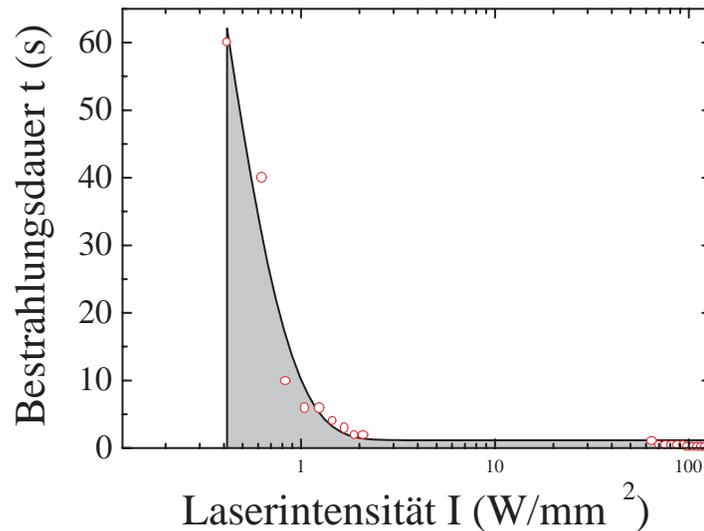


Abbildung 3.5.: Bestrahlungsdauer vs. Laserintensität, mit kreisförmigen Symbolen sind die minimalen Werte von Bestrahlungsdauer und Laserintensität gekennzeichnet, die zur Erzeugung zeitlich stabiler mechanischer Spannungen im Glas notwendig sind

tet alle Bestrahlungsparameter, die zur Ausbildung von zeitlich stabilen mechanischen Spannungen im Glas führen. Bei Bestrahlungen mit Parametern aus dem Bereich unterhalb der Kurve (grau gekennzeichnet) sind die während der Bestrahlung induzierten mechanischen Spannungen reversibel, d.h. das Glas enthält nach der Bestrahlung keine mechanischen Spannungen. Die Ursache für die Ausbildung zeitlich stabiler mechanischer Spannungen im Glas nach CO₂-Laserbestrahlung konnte ermittelt werden. Es ist ein teilweises Schmelzen der bestrahlten Glasoberfläche zu beobachten. Das Schmelzen der Glasoberfläche verändert ihre ursprünglich ebene Form infolge der lokalen thermischen Ausdehnung der Glasoberfläche und kann mit Hilfe der Profilometrie nachgewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Profilometer (Hommeltester der Firma Hommelwerke) derart verwendet, daß der Bestrahlungsort linienweise abgerastert wurde und dabei die Höhendifferenz zwischen unbestrahltem und bestrahltem Glas erfaßt wurde⁵. Die Abbildung 3.6 enthält das Ergebnis einer profilometrischen Messung an einem Glas nach einer Bestrahlung mit einer Laserleistung von $P = 1,5 \text{ W}$, einer Bestrahlungsdauer von $t = 8 \text{ s}$ und einem Laserstrahldurchmesser von $d = 780 \mu\text{m}$. Es ist zu erkennen, daß

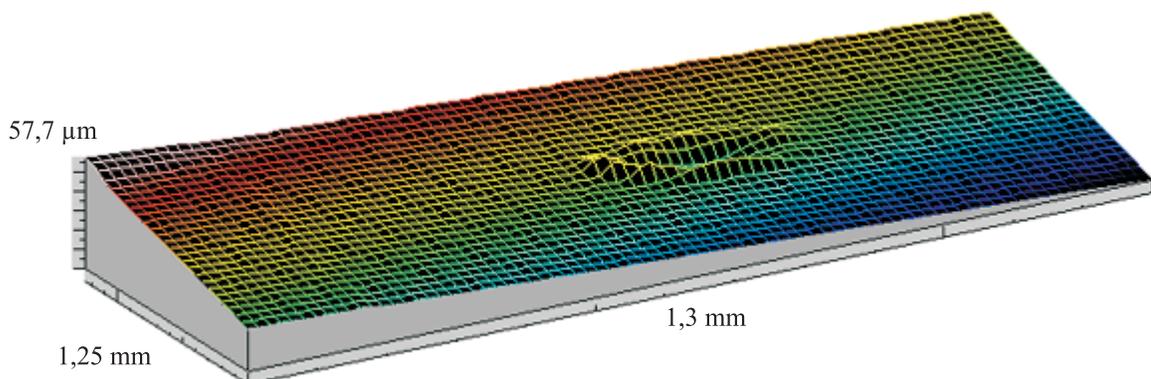


Abbildung 3.6.: Ergebnis einer profilometrischen Messung an einem Glas nach einer Bestrahlung mit einer Laserleistung $P = 1,5 \text{ W}$, einer Bestrahlungsdauer $t = 8 \text{ s}$ und einem Laserstrahldurchmesser $d = 780 \mu\text{m}$

durch die Bestrahlung eine kreisförmige Vertiefung, begrenzt von einer wallförmigen Erhebung, entstanden ist.

⁵Die profilometrischen Messungen wurden in der Fachgruppe Experimentelle Physik I am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg von Dr. Meinhard durchgeführt, ihm sei an dieser Stelle recht herzlich dafür gedankt!

Dies deutet auf ein Abdampfen des Glases im Bereich des Laserstrahles hin, dem zuvor ein Schmelzen der Glasoberfläche vorausgegangen sein muß. In Abbildung 3.7 ist eine Höhenlinie über dem Durchmesser des Bestrahlungsortes abgebildet. Die maximale Höhendifferenz zwischen bestrahltem und unbestrahltem Glas beträgt $\approx 5\mu\text{m}$. Es ist zu vermuten, daß durch das lokale Schmelzen der Glasoberfläche während der Bestrahlung und die anschließende starke Abkühlung der Glasoberfläche ein Fixieren des für die Abkühlphase typischen Spannungszustandes im Glas erfolgt und damit zeitlich stabile mechanische Spannungen erzeugt werden. Ein Vergleich von profilometrisch und spannungsoptisch ermittelten Bestrahlungsparametern, die zur Ausbildung mechanischer Spannungen im Glas führen, zeigte, daß die Anwendung der spannungsoptischen Methode unter Einsatz eines Lichtmikroskopes eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis laserstrahlinduzierter zeitlich stabiler Spannungszustände im Glas ist. Es konnten mechanische Spannungszustände nachgewiesen werden, bei denen die Höhendifferenz zwischen bestrahlten und unbestrahlten Glasbereichen weniger als $0,5\mu\text{m}$ beträgt, dies entspricht der Auflösungsgrenze des Profilometers. Die zeitlich stabilen mechanischen Spannungen

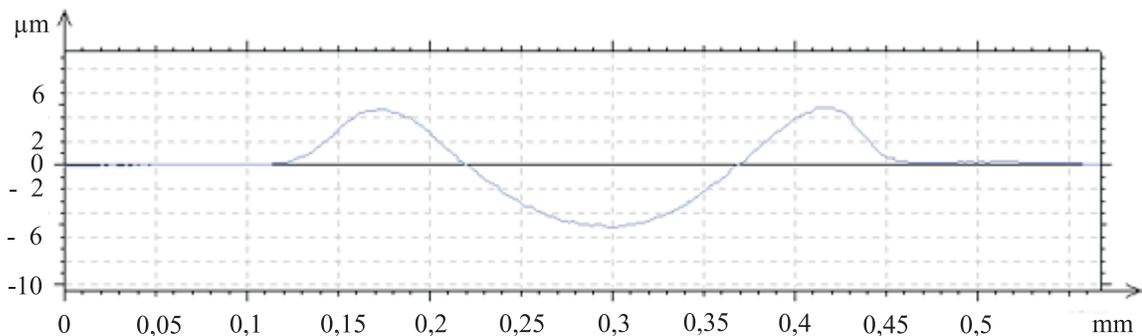


Abbildung 3.7.: Profilometrisch ermittelte Höhe als Funktion der Ortskoordinate, gemessen von Rand zu Rand des Bestrahlungsortes durch dessen Zentrum

können durch eine Temperaturbehandlung des Glases nach der Bestrahlung bei einer Temperatur in der Nähe der Transformationstemperatur (z.B. 550°C , 0,5 h) relaxieren. Dies zeigten spannungsoptische Untersuchungen von Bestrahlungsorten vor und nach einer solchen Temperaturbehandlung.

3.3.2.2. Laserstrahlinduzierte Rißbildung

Die Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas zeigt, daß während bzw. kurz nach der Bestrahlung in einigen Fällen auch eine Zerstörung des Glases durch Ausbildung von Rissen beobachtet werden kann. Die Festigkeit des Glases ist durch die Zugfestigkeit bestimmt, typische Zugfestigkeiten von Glas sind $\sigma_{Zug} = 50 - 90\text{ N mm}^{-2}$ [Nöl97]. Daher entstehen Risse im Glas, wenn die laserstrahlinduzierten Zugspannungen (während und kurz nach der Bestrahlung, siehe Abschnitt 3.3.2.1) die Zugfestigkeit des Glases erreichen bzw. überschreiten. Es werden zwei Rißbildungsprozesse bzw. -arten unterschieden. Die lokale Erwärmung des bestrahlten Glases führt, verursacht durch die Erzeugung von axialen Zugspannungen, immer im Falle einer Rißbildung zu Rissen in radialer Richtung. Nach erfolgter Bestrahlung kühlt sich das Glas sehr schnell ab, es werden radiale Zugspannungen ausgebildet, die zum Entstehen ringförmiger Radialrisse führen, die die bestrahlte Glasoberfläche umgeben. In der Abbildung 3.8 ist beispielhaft im linken Teil das Rißbild eines während der Bestrahlung zerstörten Glasbereiches und im rechten Teil das während des Abkühlens entstandene Rißbild dargestellt. In der Mehrzahl der Fälle entstanden die Risse erst beim Abkühlen des Glases, wie auch z.B. in [ADES95] festgestellt wurde. Die ermittelten Bestrahlungsparameter, die eine Rißausbildung im Glas hervorrufen, sind in der Abbildung 3.9 enthalten. Es ist die Bestrahlungsdauer als Funktion der Laserintensität aufgetragen. Die kreisförmig gekennzeichneten Parameterpaare (blaue Kreise) stellen die Bestrahlungsparameter dar, bei denen es gerade zu einer Zerstörung des Glases während der Bestrahlung kommt. Diese Bestrahlungsparameter sollen im folgenden als Zerstörschwelle bezeichnet werden. Die Fläche unter

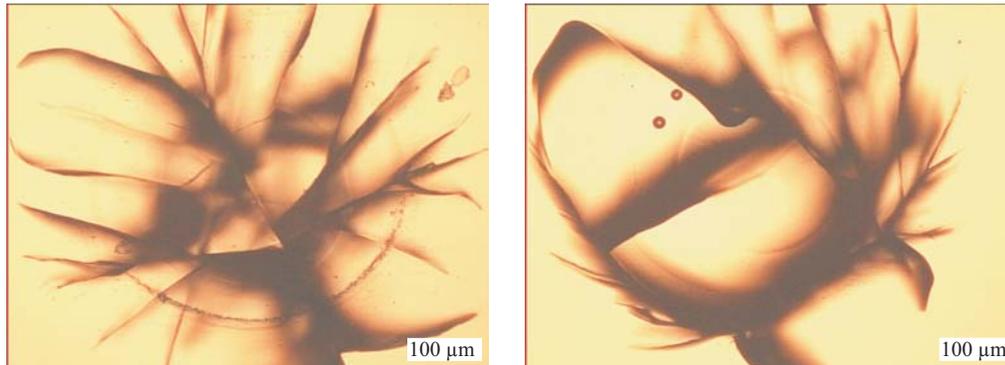


Abbildung 3.8.: linker Teil: Mikrofotografie eines Rißbildes, das während der Bestrahlung des Glases entstand ($P = 3W$, $t = 2s$, $d = 200\mu m$); rechter Teil: Mikrofotografie eines Rißbildes, das während des Abkühlvorganges entstand ($P = 3W$, $t = 1s$, $d = 780\mu m$)

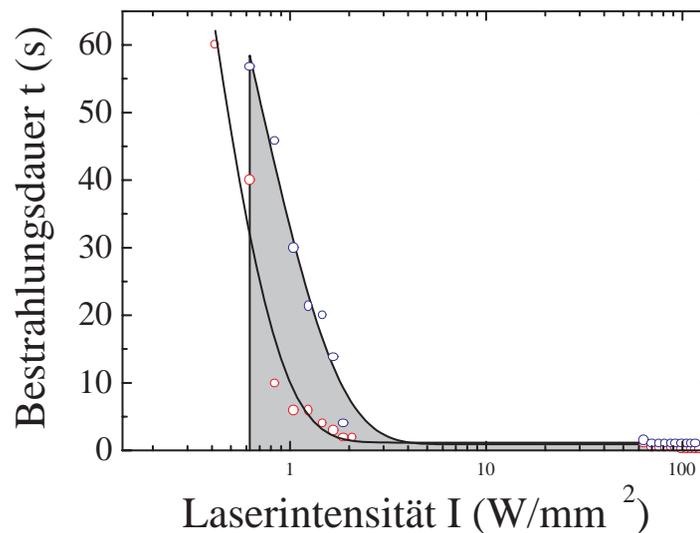


Abbildung 3.9.: Laserleistung vs. Bestrahlungsdauer; die Bestrahlung erfolgte mit einem Laserstrahldurchmesser von 3,5 mm bzw. 780 μm ; blau: Bestrahlungsparameter, bei denen es zu einer Zerstörung des Glases während der Bestrahlung kommt; rot Bestrahlungsparameter, die eine Ausbildung von zeitlich stabilen mechanischen Spannungen charakterisieren, siehe Abbildung 3.5

der Kurve kennzeichnet das Parameterfeld, in dem ein teilweises Aufschmelzen der Glasoberfläche und die Rißbildung nach der Bestrahlung induziert wird, oberhalb der Kurve wird in jedem Fall eine Zerstörung des Glases während der Bestrahlung beobachtet. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Laserintensität die für die Ausbildung von Rissen notwendige Bestrahlungsdauer exponentiell sinkt. Zum Vergleich ist die Kurve, die eine Ausbildung von zeitlich stabilen mechanischen Spannungen charakterisiert (siehe Abbildung 3.5) eingezeichnet.

3.3.2.3. Temperaturmessung

Ergebnis der Abschnitte 3.3.2.1 und 3.3.2.2 ist der Nachweis über die Möglichkeit einer lokalen zerstörungsfreien Erwärmung einer Glasoberfläche durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung. Diese lokale Erwärmung soll zur Stimulation der Ausscheidung von Silberpartikeln zum Zwecke der Strukturierung des Glases ausgenutzt werden. Ein wichtiger Untersuchungsgegenstand ist deshalb die Frage, ob diese lokale und zerstörungsfreie Erwärmung ausreichend für eine Stimulation der Partikelbildung ist. Im Abschnitt 2.2 wurde bereits beschrieben, daß für die Partikelbildung die Erwärmung des Glases auf Temperaturen in der Nähe der Transformationstemperatur T_g notwendig ist. Die experimentelle Bestimmung der Temperatur an der bestrahlten Glasoberfläche

während und kurz nach der Bestrahlung ist nur berührungslos mit Hilfe der Pyrometrie möglich. Bei dieser Methode wird ein Teil der von einem Meßobjekt ausgehenden Strahlungsenergie gemessen. Die Intensität dieser Strahlungsenergie ist proportional zur Temperatur an der Oberfläche des Meßobjektes. Mit Hilfe der Pyrometrie kann aus zwei Gründen nur eine mittlere Temperatur der Glasoberfläche bei Bestrahlung mit CO₂-Laserstrahlung gemessen werden. Zum Einen existiert eine endliche Erfassungstiefe der emittierten Strahlung. Sie ist bestimmt durch den Absorptionskoeffizienten des Glases, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 5 \mu m$ beträgt die Erfassungstiefe z.B. $300 - 500 \mu m$ [Bue94]. Da durch die CO₂-Laserbestrahlung ein Temperaturgradient in die Tiefe des Glases induziert wird, erfolgt bei der pyrometrischen Temperaturmessung eine Mittelung über diese örtliche Temperaturverteilung. Zum anderen wird durch das Intensitätsprofil des Laserstrahles in radialer Richtung ebenfalls ein Temperaturgradient erzeugt, so daß über diese örtliche Temperaturverteilung bei der pyrometrischen Temperaturmessung ebenfalls gemittelt wird. Die pyrometrisch bestimmte Temperatur der Glasoberfläche ist also kleiner als die reale Oberflächentemperatur im Zentrum des Bestrahlungsortes und stellt nur eine untere Grenze der realen Oberflächentemperatur dar. In Abbildung 3.10 ist beispielhaft das Ergebnis einer pyrometrischen Temperaturmessung während bzw. kurz nach der Bestrahlung einer Glasoberfläche mit CO₂-Laserstrahlung dargestellt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Bestrahlungsdauer von 60 s und verschiedenen Werten der Laserleistung $P = 4 - 15 W$. Der Strahldurchmesser des Laserstrahles betrug 3,5 mm. Die Messung erfolgte mit einem Pyrometer BA1 SH G5 der Firma Raytek, dessen kreisförmiger Erfassungsbereich in radialer Richtung einen Durchmesser von 2,5 mm besitzt. Es wurde in einem Winkel von etwa 10° zur Normalen der bestrahlten Glasoberfläche und in einem Abstand von etwa 15 cm zum Bestrahlungsort angeordnet. Das Pyrometer besitzt einen Meßbereich von 260°C bis 1650°C. Es ist zu erkennen, daß die Temperatur

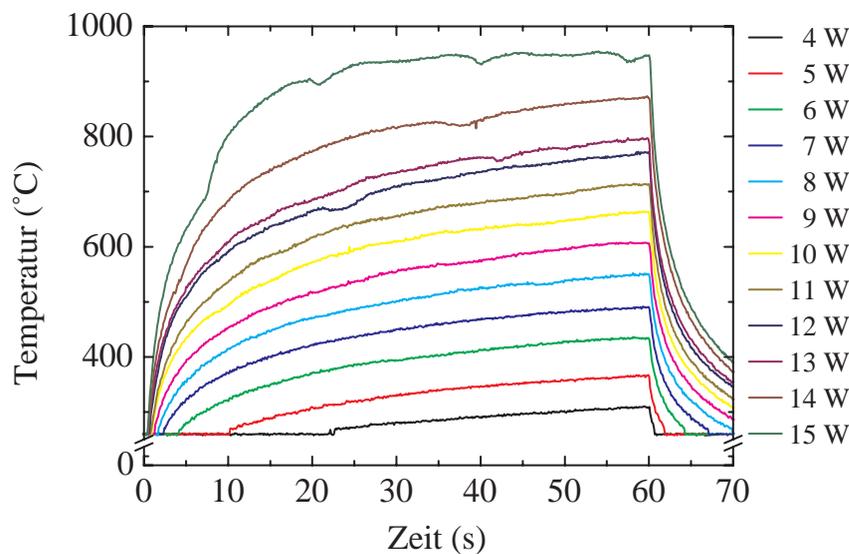


Abbildung 3.10.: Mittlere Temperatur einer Glasoberfläche als Funktion der Zeit, während bzw. kurz nach der Bestrahlung mit CO₂-Laserstrahlung; Bestrahlungsdauer $t = 60 s$, Laserleistung $P = 4 - 15 W$, Laserstrahldurchmesser $d = 3,5 mm$

während der Bestrahlung in kurzen Zeiten sehr stark ansteigt und einem Endwert zustrebt. Unmittelbar nach der Bestrahlung sinkt die pyrometrisch ermittelte Oberflächentemperatur des Glases sehr schnell. In der Abbildung 3.11 ist die mittlere Temperatur einer Glasoberfläche nach einer Bestrahlung mit $t = 2s, 5s, 10s, 60s$ als Funktion der eingestellten Laserleistung dargestellt. Es ist zu beobachten, daß eine Proportionalität zwischen der erzeugten Temperatur und der eingestellten Laserleistung für jeweils konstante Bestrahlungsdauer existiert der Form

$$T = a(t) \cdot P + b(t). \quad (3.6)$$

Die Größen $a(t)$ und $b(t)$ hängen dabei von der Bestrahlungsdauer t ab. Für Laserleistungen $P < 4W$ ist zu vermuten, daß ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Glasoberflächentemperatur und Laserleistung be-

steht. Begründet wird dies damit, daß die Kurvenschar mit der Parameterdarstellung 3.6 für eine Laserleistung von $P = 0$ W nicht bei dem Wert für die Umgebungstemperatur die T-Achse schneidet.

In Abbildung 3.10 ist zu erkennen, daß durch die Bestrahlung des Glases mit CO₂-Laserstrahlung durchaus mittlere Temperaturen der Glasoberfläche in der Nähe und oberhalb der Transformationstemperatur T_g erzeugt werden können. Die Schar der dazu notwendigen Bestrahlungsparameter enthält dabei auch solche, die in den Abschnitten 3.3.2.1 und 3.3.2.2 für eine zerstörungsfreie, lokale Erwärmung ermittelt wurde. Somit scheint die experimentelle Voraussetzung für eine Ausscheidung von Silberpartikeln im Glas, angeregt durch laserstrahlinduzierte, lokale Erwärmung gegeben.

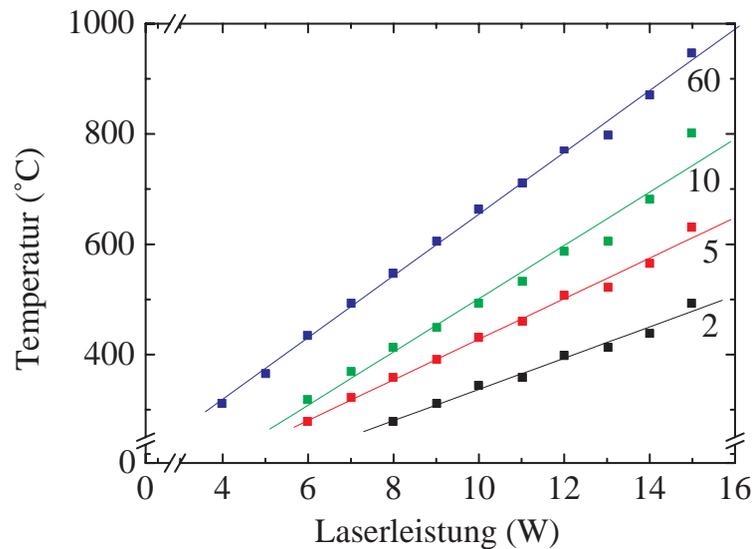


Abbildung 3.11.: Mittlere Temperatur einer Glasoberfläche als Funktion der Laserleistung; Parameter ist die Bestrahlungsdauer in s

Es ist jedoch noch zu prüfen, ob die zur Verfügung stehende kurze Wechselwirkungszeit (Bestrahlungsdauer) ausreichend für eine Stimulation der Silberpartikelbildung ist. Dagegen spricht, daß für die diffusionsbestimmte Ausscheidung der Silberpartikel durch Erwärmung des gesamten Glaskörpers Zeiten $> 0,5$ h notwendig sind (siehe Kapitel 2). Die Möglichkeit der laserstrahlinduzierten Silberpartikelausscheidung soll daher im Kapitel 4 untersucht werden.

3.4. Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung im Glas

3.4.1. Motivation

Aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas wurde geschlußfolgert, daß zur Bestimmung der von Laserintensität und Bestrahlungsdauer abhängigen Erwärmung des Glases nur eine gemittelte Glasoberflächentemperatur experimentell erfaßbar ist. Diese mittlere Temperatur der bestrahlten Glasoberfläche stellt jedoch nur eine untere Grenze des realen Temperaturwertes im Zentrum des Bestrahlungsortes dar. Bedingt durch die optischen Eigenschaften des Glases und die gaußförmige Intensitätsverteilung des Laserstrahles wird bei der laserstrahlinduzierten Erwärmung der Glasoberfläche die Ausbildung von Temperaturgradienten in axialer und radialer Richtung innerhalb des Glases verursacht. Für die Untersuchung der Kinetik der laserstrahlinduzierten Metallpartikelbildung ist die Kenntnis dieser örtlichen

Temperaturverteilung im Glas von entscheidender Bedeutung. Es existiert keine Möglichkeit, diese Temperaturverteilung experimentell zu erfassen. Daher ergab sich die Notwendigkeit der Berechnung der laserstrahl-induzierten örtlichen Temperaturverteilung im Glas. In den folgenden Abschnitten wird die Berechnungen der örtlichen Temperaturverteilung auf der Basis eines dreidimensionalen physikalischen Modells dargestellt und die Ergebnisse der Berechnung diskutiert.

3.4.2. Wärmeleitung in Glas

Durch die Bestrahlung von Glas mit 10,6 μm CO₂-Laserstrahlung und die starke Absorption der Strahlung im Glas kommt es zu einer lokalen Erwärmung der Glasoberfläche bzw. oberflächennaher Bereiche. In Abbildung 3.12 ist schematisch die Bestrahlung des Glases mit CO₂-Laserstrahlung und die damit verbundene Erwärmung dargestellt. Die Ausbreitung der durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung im Glas induzierten Wärme kann über die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden. Im allgemeinen dreidimensionalen Fall lautet sie :

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_p(T) \cdot \rho(T) \cdot T) = \text{div} (k(T) \text{ grad}T) \quad (3.7)$$

Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von Wärmekapazität c_p und Wärmeleitfähigkeit k und

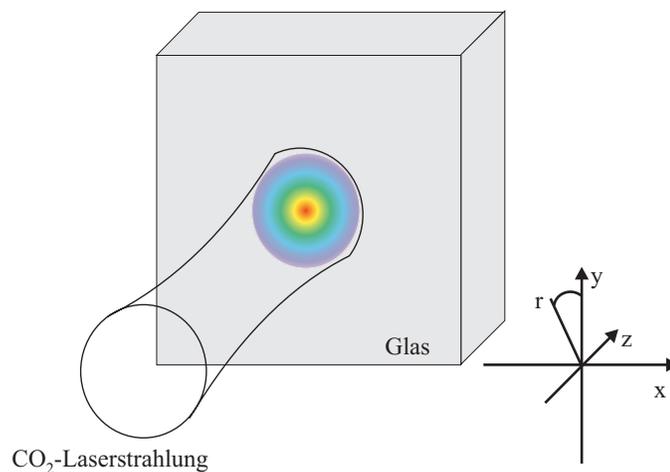


Abbildung 3.12.: Schematische Darstellung der Bestrahlung von Glas mit CO₂-Laserstrahlung

Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte des Glases erhält Gleichung (3.7) die Form :

$$\rho \left\{ c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial c_p}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot T \right\} = \left\{ k + \frac{\partial k}{\partial T} \right\} \cdot \Delta T \quad (3.8)$$

Aus Abbildung 3.12 ist ersichtlich, daß das geschilderte Wärmeleitungsproblem Zylindergeometrie besitzt und deshalb werden zur Lösung des Problems Zylinderkoordinaten verwendet:

$$\rho \left\{ c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial c_p}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot T \right\} = \left\{ k + \frac{\partial k}{\partial T} \right\} \cdot \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \right\} \quad (3.9)$$

Für den Fall, daß der Laserstrahldurchmesser ω_r sehr viel größer als die Wärmediffusionslänge d_w des bestrahlten Glases [BR96]

$$\omega_r \gg d_w \quad (3.10)$$

bzw. die Eindringtiefe der Strahlung $\frac{1}{\alpha}$ sehr viel kleiner als die Wärmediffusionslänge d_w [HBW93, Bue94, LLA93] ist,

$$\frac{1}{\alpha} \ll d_w \approx \sqrt{4kt} \quad (3.11)$$

genügt es, für die Beschreibung des Wärmeleitungsproblems nur die Temperaturverteilung in z-Richtung zu berechnen. Die Gleichung (3.9) besitzt dann die eindimensionale Form :

$$\rho \left\{ c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial c_p}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot T \right\} = \left\{ k + \frac{\partial k}{\partial T} \right\} \cdot \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} \quad (3.12)$$

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung zur Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas zeigten jedoch, daß die Bestrahlungsbedingungen, unter denen eine Stimulation der Metallpartikelbildung in Glas aussichtsreich erscheint, aller Voraussicht nach Beziehung (3.10) nicht erfüllen, vielmehr gilt :

$$\omega_r \ll d_w \quad (3.13)$$

Somit ergab sich die Notwendigkeit, im Gegensatz zur in der Literatur als übliches Verfahren beschriebenen eindimensionalen Behandlung des geschilderten Wärmeleitungsproblems eine dreidimensionale Berechnung nach Beziehung (3.9) durchzuführen. Für die Mehrzahl der in der Literatur behandelten Problemstellungen der Erwärmung von Glasoberflächen durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung ist Bedingung (3.10) erfüllt, so daß eine Vielzahl von Berechnungsergebnissen auf der Basis eindimensionaler Modelle existiert (siehe dazu z.B. [LLA93], [BR96]). Die Berechnung einer dreidimensionalen laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung ist nur für wenige Spezialfälle bekannt, bei denen die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter vernachlässigt wird (siehe z.B. [CHQH94]). Für diese numerisch anspruchsvollen Rechnungen werden meist kommerzielle Programme auf der Basis der Methode der Finiten Elemente angewendet.

3.4.3. Berechnung der dreidimensionalen Temperaturverteilung im Glas

Mit Hilfe der Gleichung (3.9) kann die laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases beschrieben werden. Unter der Annahme, daß der Laserstrahl eine gaußförmige Intensitätsverteilung und damit einen kreisförmigen Strahlquerschnitt besitzt, überträgt sich diese Rotationssymmetrie des Strahlquerschnittes auf das Wärmeleitungsproblem. Aus diesem Grund kann die Abhängigkeit der Temperatur T vom Winkel ϕ vernachlässigt werden (siehe Abbildung 3.12), so daß

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} = 0 \quad (3.14)$$

in (3.9) ist. Damit reduziert sich das zu lösende dreidimensionale Wärmeleitungsproblem auf ein zweidimensionales in den Koordinaten r und z.

$$\rho \left\{ c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial c_p}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot T \right\} = \left\{ k + \frac{\partial k}{\partial T} \right\} \cdot \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} \quad (3.15)$$

Für die Ebene $\phi = 0$ ist in der Abbildung 3.13 schematisch die für die Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung geeignete Lage eines Zylinderkoordinatensystems eingezeichnet. Die Berechnung des laserstrahlinduzierten Temperaturverlaufes erfolgt unter Ausnutzung der Zylindersymmetrie in dem Gebiet

$$\begin{aligned} 0 &\leq r \leq r_E \\ 0 &\leq z \leq d. \end{aligned} \quad (3.16)$$

In Abbildung 3.13 sind das Berechnungsgebiet als rot umrandetes Rechteck und die Berechnungslängen in r- bzw. z-Richtung r_E bzw. d, die Dicke des Glases, eingezeichnet. Zur Beschreibung der Wärmeleitung auf den Rändern des Berechnungsgebietes sind folgende Randbedingungen notwendig.

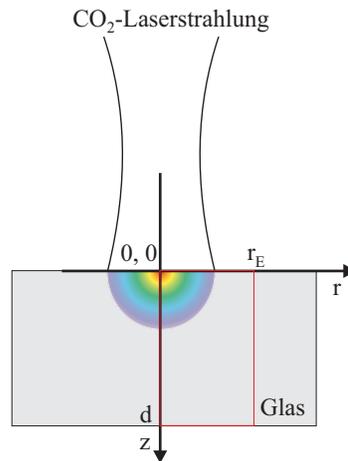


Abbildung 3.13.: Schematische Darstellung der laserstrahlinduzierten Erwärmung in der z - r - Ebene

1. Auf der z-Achse ($r = 0$) soll aus Symmetriegründen kein Temperaturgradient in r-Richtung bestehen :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.17)$$

2. Unter der Annahme , daß die Berechnungslänge in r-Richtung r_E wesentlich größer ist als der Laserstrahlradius im Fokus ω_r , soll auf dem Rand $r = r_E$ ebenfalls kein Temperaturgradient in r-Richtung existieren:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_E} = 0 \quad (3.18)$$

3. Auf der bestrahlten Glasoberfläche ($z = 0$) erfolgt der Wärmeeintrag durch die Absorption der Laserstrahlung, wobei ein Teil der Strahlung reflektiert wird. Außerdem treten Konvektion und Wärmeleitung auf:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{1}{k(T)} \left[(1 - R(T)) \cdot I(r) - (T - T_a) \cdot h_a - (T^4 - T_a^4) \cdot \varepsilon(T) \cdot \sigma \right] \quad (3.19)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reflexion $R(T)$ und des Emissionskoeffizienten $\varepsilon(T)$ ist besonders bei großen Temperaturbereichen nicht zu vernachlässigen [Bue94]. Eine für die Temperaturverteilung ebenfalls entscheidende Rolle spielt die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit $k(T)$. Die Größe h_a ist die Wärmeübergangszahl für den Übergang Glas - Umgebung, T_a ist die Umgebungstemperatur.

Die Intensität des Laserstrahles $I(r)$ besitze dabei eine gaußförmige Verteilung:

$$I(r) = \frac{P}{\pi \cdot \varpi_r} \cdot e^{-\frac{2 \cdot r^2}{(\pi \cdot \varpi_r)^2}} \quad (3.20)$$

Die Größe P entspricht der Laserleistung und ϖ dem Radius des Laserstrahles.

4. Auf der unbestrahlten Glasoberfläche ($z = d$) treten nur Konvektion und Wärmeleitung auf:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=d} = -\frac{1}{k(T)} \left[-(T - T_a) \cdot h_a - (T^4 - T_a^4) \cdot \varepsilon(T) \cdot \sigma \right] \quad (3.21)$$

Die für die Berechnung verwendeten Werte bzw. Beziehungen der Materialparameter $R(T)$, $k(T)$, $\varepsilon(T)$, h_a , c_p und ρ sind im Anhang C dargestellt.

Die Lösung der Differentialgleichung (3.15) ist auf Grund der temperaturabhängigen Materialparameter analytisch nicht mehr möglich. Deshalb erfolgte eine numerische Lösung. Dazu wurde die Differentialgleichung (3.15) und die Randbedingungen (3.17), (3.18), (3.19) und (3.21) mit Hilfe der Methode der Finiten Differenzen [No193] diskretisiert. Folgende Diskretisierungsvorschriften wurden verwendet :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{1}{h} (T_{i+1,j,l} - T_{i,j,l}) \\
 \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{1}{h} (T_{i,j,l} - T_{i-1,j,l}) \\
 \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} &= \frac{1}{h^2} (T_{i-1,j,l} - 2 \cdot T_{i,j,l} + T_{i+1,j,l}) \\
 \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{1}{w} (T_{i,j,l+1} - T_{i,j,l}) \\
 \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{1}{w} (T_{i,j,l} - T_{i,j,l-1}) \\
 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= \frac{1}{w^2} (T_{i,j,l-1} - 2 \cdot T_{i,j,l} + T_{i,j,l+1}) \\
 \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{g} (T_{i,j,l} - T_{i,j,l-1})
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Die Größen h , w und g entsprechen dem jeweiligen Diskretisierungsintervall auf der r-, z- bzw. t-Achse. Damit erhält man für die Differentialgleichung (3.15) mit der Annahme $\frac{\partial c_p(T)}{\partial T} = 0$ folgende Differenzgleichung :

$$\begin{aligned}
 \frac{c_p(T) \cdot \rho}{g} (T_{i,j,l} - T_{i,j,l-1}) &= \left(k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T} \right) \\
 &\left\{ \frac{1}{w^2} (T_{i,j,l-1} - 2 \cdot T_{i,j,l} + T_{i,j,l+1}) \right. \\
 &+ \frac{1}{h^2} (T_{i-1,j,l} - 2 \cdot T_{i,j,l} + T_{i+1,j,l}) \\
 &\left. + \frac{1}{r \cdot h} (T_{i+1,j,l} - T_{i,j,l}) \right\}
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

Die Randbedingungen (3.17), (3.18), (3.19) und (3.21) erhalten die Form :

$$\begin{aligned}
 T_{i,j,l} &= T_{i+1,j,l} \\
 T_{i,j,l} &= T_{i-1,j,l} \\
 T_{i,j,l} &= \frac{w}{k(T) + (w \cdot h_a)} \cdot \{ [(1 - R(T)) \cdot I(r)] + [h_a \cdot T_a] - [\varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot (T_{i,j,l}^4 - T_a^4)] \} \\
 &+ \frac{k(T)}{k(T) + (w \cdot h_a)} \cdot T_{i,j,l+1} \\
 T_{i,j,l} &= -\frac{w}{k(T) - (w \cdot h_a)} \cdot \{ [h_a \cdot T_a] - [\varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot (T_{i,j,l}^4 - T_a^4)] \} \\
 &+ \frac{k(T)}{k(T) - (w \cdot h_a)} \cdot T_{i,j,l-1}
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Zur Lösung der Differenzengleichung (3.23) unter Verwendung der diskretisierten Randbedingungen (3.24) wurde das Verfahren der verkürzten Gaußelimination [She90] verwendet. Das Verfahren ermöglicht die numerische Lösung einer Differentialgleichung zweiter Ordnung durch entsprechende Diskretisierung der Gleichung und Überführung in ein algebraisches Gleichungssystem, das numerisch gelöst wird (siehe Anhang C). Die für das Verfahren aus der Differenzengleichung (3.23) erhaltenen notwendigen Beziehungen sind im Anhang C dargestellt. Das Verfahren wurde mit Hilfe der Programmiersprache Borland Pascal 7.0⁶ umgesetzt. Die Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung erfolgte nach dem in Abbildung 3.14 schematisch dargestellten Ablauf. Dabei wird die lokale Temperatur des Glases ausgehend von den Randbedingungen erst

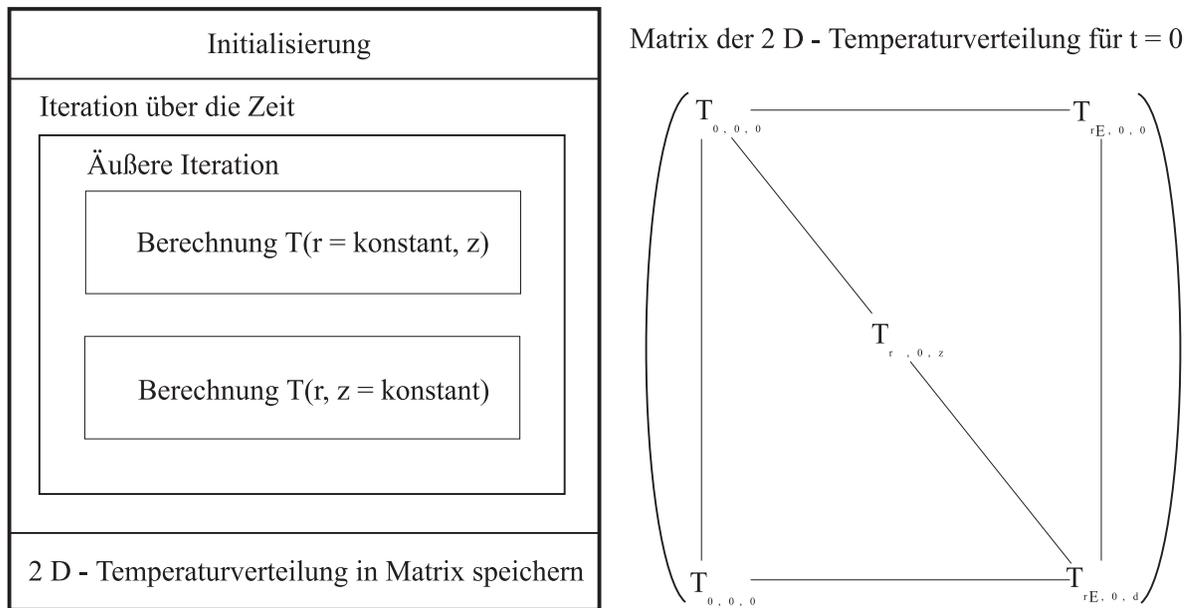


Abbildung 3.14.: links: Schematische Darstellung der Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung; rechts: Matrix der Temperaturverteilung für einen Zeitpunkt

in z-Richtung bei jeweils konstantem Wert für r und anschließend in r-Richtung bei konstantem Wert für z berechnet. Dieser Vorgang läuft innerhalb einer äußeren Iteration ab, die erst beendet wird, wenn die Differenz der ortsabhängigen Temperaturwerte zwischen den einzelnen Iterationsschritten kleiner als eine vorgegebene Fehlerkonstante ist. Nach dem erfolgreichen Beenden der äußeren Iteration wird die Temperaturverteilung für den nächsten Zeitpunkt analog berechnet. Die Temperaturwerte $T=f(r, z)$ werden für jeden Zeitpunkt in Form einer Matrix gespeichert, deren Struktur ebenfalls in Abbildung 3.14 dargestellt ist.

3.4.4. Ergebnisse der Berechnung der dreidimensionalen Temperaturverteilung

Ziel der Berechnung der dreidimensionalen laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung im Glas ist es, für konkrete experimentelle Bestrahlungsbedingungen die im Glas erzeugte örtliche und zeitliche Temperaturverteilung zu bestimmen. Es wurden dabei experimentell ermittelte Bestrahlungsbedingungen für die Berechnung gewählt, die eine Induktion von zeitlich stabilen mechanischen Spannungen als Folge der Laserbestrahlung vermeiden. Das Feld dieser Bestrahlungsbedingungen stellt damit den Ausgangspunkt der Untersuchungen zur laserstrahlinduzierten Bildung von Silberpartikeln in Glas dar (siehe Kapitel 4). In die Berechnung der Temperaturverteilung gehen die materialspezifischen Größen Dichte, Dicke, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit,

⁶Copyright 1992 by Borland International, INC.

Emissionskoeffizient und Reflexion des Glases und die Bestrahlungsparameter Laserintensität und Bestrahlungsdauer als Eingangsgrößen ein. Die Bestimmung der Laserintensität nach Beziehung 3.20 erfordert die Kenntnis des Laserstrahldurchmessers beim Auftreffen des Laserstrahls auf die Glasoberfläche. Diese Größe wurde experimentell ermittelt, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird. Der zweite Abschnitt enthält eine Auswahl von Ergebnissen des zeitlichen und örtlichen Temperaturverlaufes, die für unterschiedliche Bestrahlungsbedingungen berechnet wurden, und deren Diskussion.

3.4.4.1. Bestimmung der Laserstrahlquerschnittsgröße

Mit Hilfe der Gaußschen Strahlenoptik ist eine Berechnung des Radius der Querschnittsfläche eines Laserstrahles als Funktion des Abstandes z von einer Strahltaile, z.B. nach Fokussierung des Strahles, nach Beziehung

$$\omega(z) = \omega_0 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (3.25)$$

möglich. Die Größe z_R ist die Länge der Strahltaile, sie wird als Rayleigh-Länge bezeichnet, in der der Strahlradius $\omega(z)$ nicht mehr als um den Faktor $\sqrt{2}$ variiert. Die Abbildung 3.15 zeigt das Ergebnis einer solchen Berechnung. Es ist der Laserstrahlradius $\omega(z)$ als Funktion des Abstandes z vom bildseitigen Brennpunkt einer Linse (die Lage des Brennpunktes befindet sich bei $z = 0$, die Brennweite beträgt $f = 3,81$ cm) dargestellt. Mit der Kenntnis des Abstands z ist es also möglich, den entsprechenden Strahlradius zu bestimmen. Für den Fall eines durch eine Sammellinse der Brennweite 3,81 cm fokussierten CO₂-Laserstrahls wurde die Lage des bildseitigen Brennpunktes experimentell bestimmt und damit konnte relativ zum Brennpunkt der Abstand z bzw. der Radius des Laserstrahles definiert eingestellt werden. Zur Bestimmung des bildseitigen Brennpunktes wurde die Oberfläche eines Glases unter Variation des Abstandes Linse - Glasoberfläche bei ansonsten konstanten Bestrahlungsbedingungen ($P = 1$ W, $t = 2$ s) bestrahlt. Der Abstand Linse - Glasoberfläche wurde dabei mit Hilfe eines induktiven Wegmeßsystems AE 2DH (VEB Feinmeßzeugfabrik Suhl) ermittelt. Nach der Bestrahlung wurde mit Hilfe spannungsoptischer Messung bestimmt, in welchem Abstandsbereich der Länge z ein Aufschmelzen der Glasoberfläche beobachtet werden kann. Der bildseitige Brennpunkt der Linse befindet sich innerhalb dieses Bereichs und zwar bei $z/2$. Mit der Kenntnis der Lage des bildseitigen Brennpunktes konnte somit die Größe des Laserstrahlquerschnittes in Abhängigkeit von der Lage der Glasoberfläche relativ zum Brennpunkt bestimmt werden. Für einen Abstand der Glasoberfläche vom Brennpunkt der Linse von beispielsweise $600 \mu\text{m}$ beträgt der Radius des Laserstrahles beim Auftreffen auf die Glasoberfläche $390 \mu\text{m}$ nach Abbildung 3.15. Dieser Wert wird auch bei den in Kapitel 4 diskutierten Untersuchungen verwendet.

3.4.4.2. Zeitlich und örtliche Temperaturverteilung

Anhand eines berechneten Temperaturverlaufes soll die zeitliche und räumliche Temperaturverteilung, die durch die Absorption von CO₂-Laserstrahlung im Glas hervorgerufen wird, diskutiert werden. Es wird angenommen, daß eine Bestrahlung von Glas mit einem auf die Glasoberfläche fokussiertem CO₂-Laserstrahl unter Verwendung folgender Bestrahlungsbedingungen

1. Laserleistung $P = 1$ W
2. Strahlradius $\omega = 390 \mu\text{m}$, daraus resultiert eine Intensität von $I = 209,27 \text{ W/cm}^2$
3. Bestrahlungsdauer $t = 1$ s

erfolgt. Die Berechnung wurde mit folgenden für den Berechnungsformalismus notwendigen Größen durchgeführt :

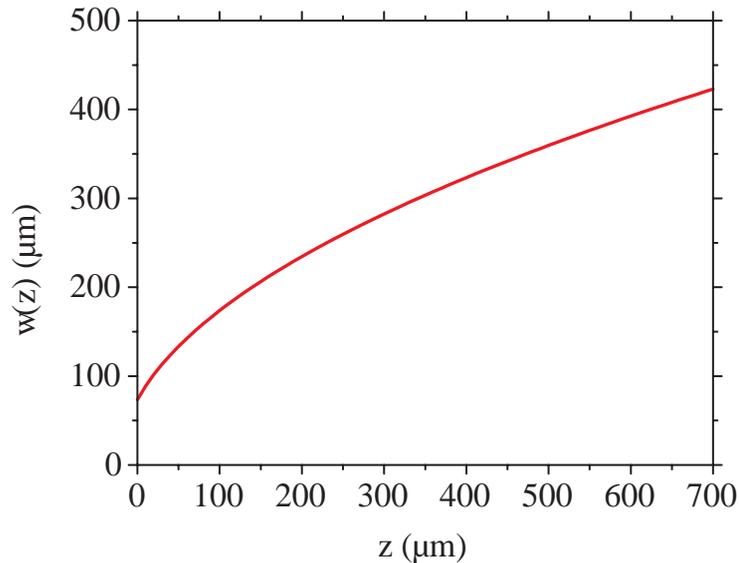


Abbildung 3.15.: Laserstrahlradius als Funktion des Abstands z vom bildseitigen Brennpunkt einer Linse ($f = 3,81$ cm) berechnet nach Beziehung 3.25

1. Diskretisierungskonstanten : $\Delta g = 0,01$ s, $\Delta h = 1$ μm, $\Delta w = 1$ μm
2. Berechnungslängen : Dicke des Glases $d = 1$ mm, $r_E = 2$ mm

Der berechnete zeitliche Temperaturverlauf am Ort ($r = 0, z = 0$) ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Der Ort ($r = 0, z = 0$) befindet sich in der bestrahlten Glasoberfläche (siehe Abbildung 3.13) und entspricht dem Ort des Intensitätsmaximums der gaußförmigen Intensitätsverteilung des CO₂-Laserstrahls. Damit ist an diesem Ort der Glasoberfläche die maximale Wirkung der absorbierten Laserstrahlung zu beobachten, d.h. die laserstrahlinduzierte Erwärmung ist maximal. Die berechnete Kurve in Abbildung 3.16 bestätigt den schon experimentell beobachteten zeitlichen Verlauf der Glasoberflächentemperatur (siehe Abbildung 3.10). Ein quantitativer Vergleich von experimentell bestimmten und berechneten Temperaturverlauf ist, auf Grund der durch die Messung bedingten sehr komplizierten Mittelung der Glasoberflächentemperatur, nicht möglich. Während der Bestrahlung kann ein sehr schnelles Ansteigen der Glasoberflächentemperatur durch die starke Absorption der CO₂-Laserstrahlung innerhalb der Glasoberfläche beobachtet werden. Die Temperatur strebt dabei gegen einen Grenzwert. Dieser charakterisiert das sich einstellende Gleichgewicht zwischen absorbierte Strahlungsleistung und durch Wärmeleitungs-, strahlung und Konvektion abgeleiteter Wärmeenergie. Nach [Bue94] hängt dieser Grenzwert nur geringfügig von der Dicke des bestrahlten Glases ab.

Unmittelbar nach der Bestrahlung kühlt sich die Glasoberfläche in sehr kurzen Zeiten ($1\text{ s} \leq t \leq 2\text{ s}$) durch Wärmeleitung in das Glas und Wärmestrahlung und Konvektion an der Glasoberfläche stark ab. Für $t \geq 2\text{ s}$ ist die Abkühlgeschwindigkeit nahezu konstant und die Glasoberflächentemperatur strebt der Umgebungstemperatur zu. Der örtliche Temperaturverlauf innerhalb des Glases ist für unterschiedliche Zeitpunkte während ($t = 0, 1\text{ s}; 0,5\text{ s}; 1\text{ s}$) bzw. kurz nach der Bestrahlung ($t = 1,5\text{ s}; 2\text{ s}; 5\text{ s}$) in Abbildung 3.17 bzw. 3.18 dargestellt. Im linken Teil der Abbildungen ist jeweils die örtliche Temperaturverteilung als Funktion der Koordinaten r und z für verschiedene Zeitpunkte aufgetragen. Der rechte Teil der Abbildungen enthält die Temperatur als Funktion von r bei $z = 0$ (blaue Kurve) bzw. z bei $r = 0$ (rote Kurve)⁷. Es ist zu erkennen, daß während der laserstrahlinduzierten Erwärmung der Glasoberfläche ein räumlicher Temperaturverlauf innerhalb des Glases in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ausgebildet wird. Die räumliche Form eines solchen

⁷Der Temperaturverlauf $T(r = 0, z)$ wurde nur im Bereich $0\text{ mm} \leq z \leq 1\text{ mm}$ berechnet, da eine Dicke des Glases von $d = 1\text{ mm}$ angenommen wurde. Aus diesem Grund ist die rote Kurve in den Abbildungen 3.17 bzw. 3.18 kürzer als die blaue.

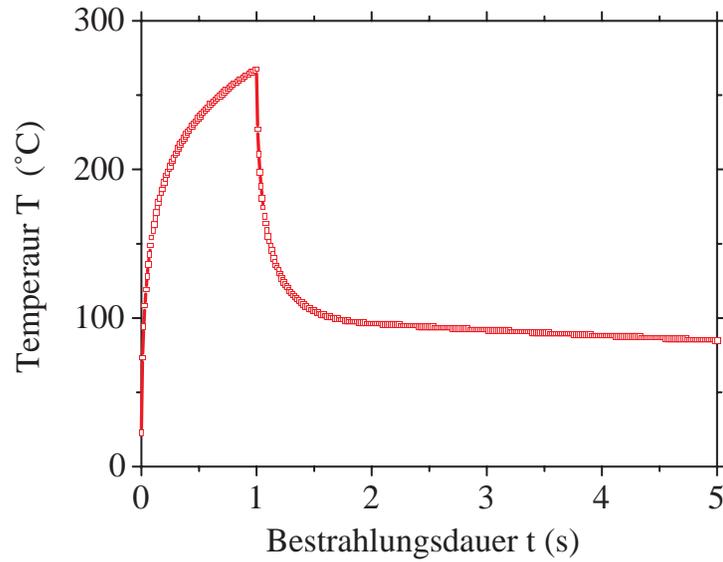


Abbildung 3.16.: Temperatur am Ort ($z = 0, r = 0$) vs. Zeit während und kurz nach einer CO₂-Laserbestrahlung ($P = 1,0 \text{ W}, t = 1 \text{ s}, \omega = 390 \mu\text{m}$)

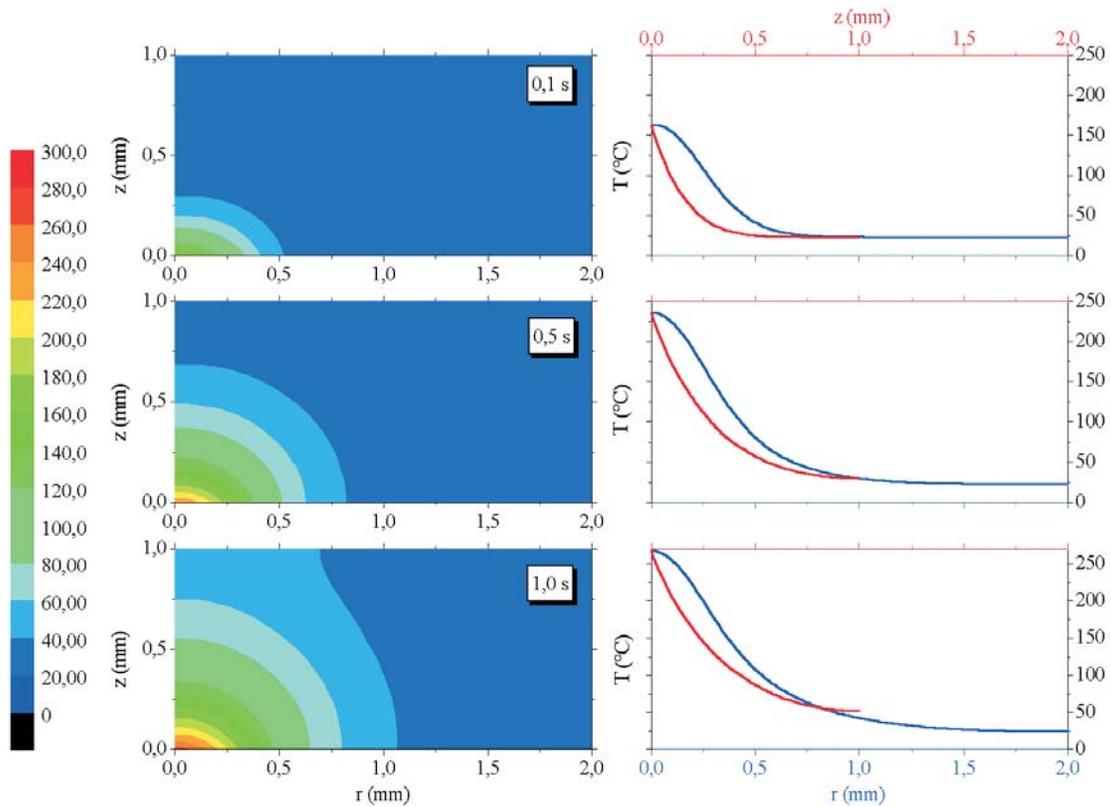


Abbildung 3.17.: links: örtliche Temperaturverteilung als Funktion der Koordinaten r und z für verschiedene Zeitpunkte während der Bestrahlung; rechts: Temperatur als Funktion von r bzw. z bei $z = 0$ (blaue Kurve) bzw. $r = 0$ (rote Kurve)

Temperaturverlaufes ist damit quantitativ bestimmt und besitzt die Form eines halben abgeplatteten Ellipsoids. Die große Halbachse des Ellipsoids liegt in der Glasoberfläche (parallel zur Koordinate r), während die kurze

Halbachse parallel zur Koordinate z orientiert ist. Die Isothermen des Temperaturverlaufs verlaufen elliptisch im Inneren des Glases. In Richtung der r -Koordinate ist der Temperaturverlauf durch das gaußförmige Intensitätsprofil des Laserstrahles bestimmt. Dies ist im rechten Teil der Abbildung 3.17 anhand der blau gekennzeichneten Kurve $T(r, z = 0)$, die eine gaußförmige Form besitzt, zu beobachten. In Richtung der z -Koordinate wird der Temperaturverlauf im wesentlichen nur durch die Wärmeleitungseigenschaften des Glases bestimmt. Der Temperaturverlauf $T(r = 0, z)$ zeigt einen exponentiell abfallenden Verlauf (siehe rote Kurve im rechten Teil der Abbildung 3.17). Mit zunehmender Bestrahlungsdauer vergrößert sich der erwärmte Glasbereich durch Wärmeleitung. Sie ist auch dafür verantwortlich, daß mit zunehmender Bestrahlungsdauer der Unterschied des Temperaturverlaufes in r - bzw. z -Richtung $T(r, z = 0)$ bzw. $T(r = 0, z)$ minimiert wird und die Formen des Temperaturverlaufes in r - und z -Richtung nach einer Bestrahlung von 1 s sich gleichen. Ab einer Bestrahlungsdauer von 1 s kommt es zur Erwärmung der unbestrahlten Rückseite des Glases, da die laserstrahlinduzierte Wärmefront im Glas durch Wärmeleitung die Rückseite des Glases erreicht. An der Rückseite wird die Wärmeenergie durch Konvektion und Wärmestrahlung vom Glas an die Umgebung abgegeben. Dies hat zur Folge, daß sich die Form des Temperaturverlaufes im Glas ändert (siehe Abbildung 3.18). Die Orientierung der ursprünglich elliptische verlaufenden Isothermen ändert sich zu einer parallelen Orientierung zur z -Richtung.

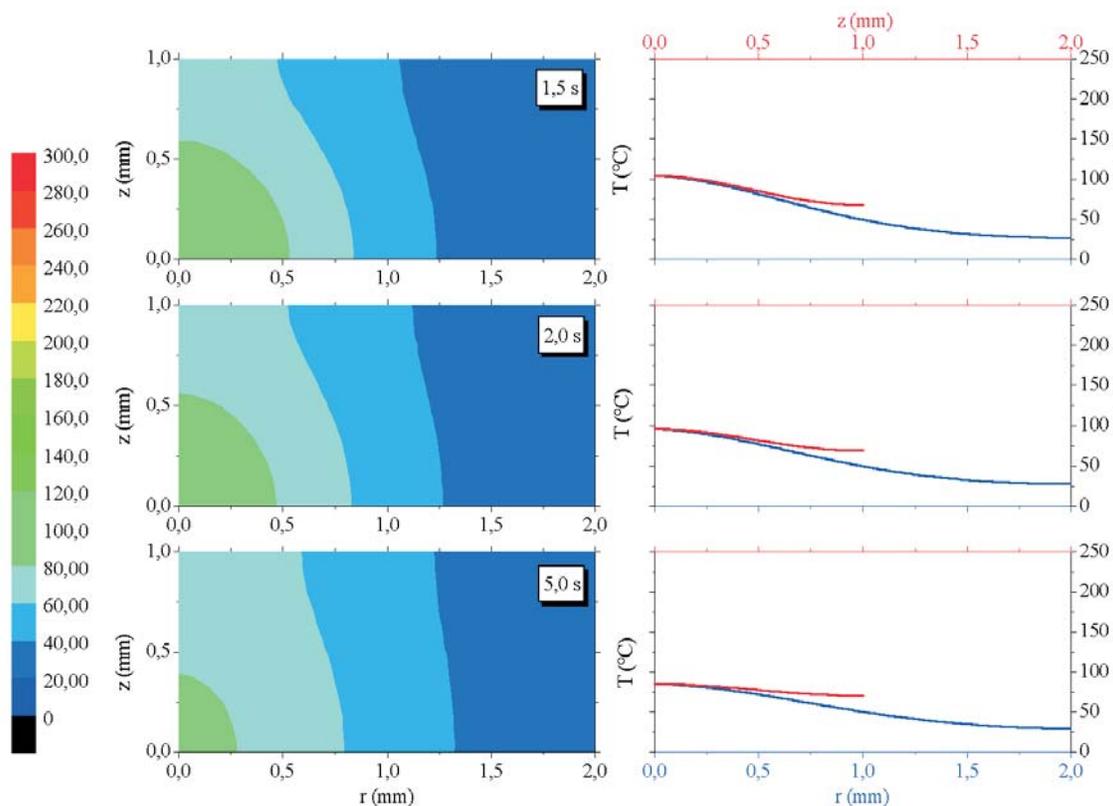


Abbildung 3.18.: links: örtliche Temperaturverteilung als Funktion der Koordinaten r und z für verschiedene Zeitpunkte kurz nach der Bestrahlung; rechts: Temperatur als Funktion von r bei $z = 0$ (blaue Kurve) bzw. z bei $r = 0$ (rote Kurve)

Unmittelbar nach der Bestrahlung kühlt sich das Glas sehr schnell ab (siehe Abbildung 3.16). Dies wirkt sich auf den laserstrahlinduzierten Temperaturverlauf im Inneren des Glases aus und der Temperaturgradient in r - und z -Richtung wird flacher (siehe rechter Teil der Abbildung 3.18). Es findet im wesentlichen nur noch Wärmeleitung in z -Richtung statt. Die Wärmeenergie wird über Wärmestrahlung und Konvektion an Vorder-

und Rückseite des Glases abgegeben. Charakteristisch dafür ist, daß die Isothermen nun nahezu parallel zur z-Richtung verlaufen. Der Temperaturverlauf in r- bzw. z-Richtung $T(r, z = 0)$ bzw. $T(r = 0, z)$ unterscheidet sich nahe des Bestrahlungsortes nicht mehr. In größerer Entfernung vom Bestrahlungsort ($r > 0,5 \text{ mm}$ bzw. $z > 0,5 \text{ mm}$) ist jedoch ein Unterschied festzustellen, der durch die verschiedenen Randbedingungen des Wärmeleitungsproblems verursacht wird. (siehe rechter Teil der Abbildung 3.18).

Abhängigkeit des zeitlichen Temperaturverlaufes von der Laserintensität

Die zeitliche Änderung der Temperatur an einem Ort als Funktion der Laserintensität bzw. -leistung ist am Beispiel des Ortes ($z = 0, r = 0$) in der Abbildung 3.19 dargestellt. Es wurden Rechnungen unter Variation der Laserleistung $P = 0,1 \text{ W}; 0,5 \text{ W}; 0,75 \text{ W}; 1 \text{ W}; 1,4 \text{ W}; 1,6 \text{ W}; 2,0 \text{ W}$ bei einer Bestrahlungsdauer von 10 s und einem Strahlradius von $390 \mu\text{m}$ durchgeführt. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Laser-

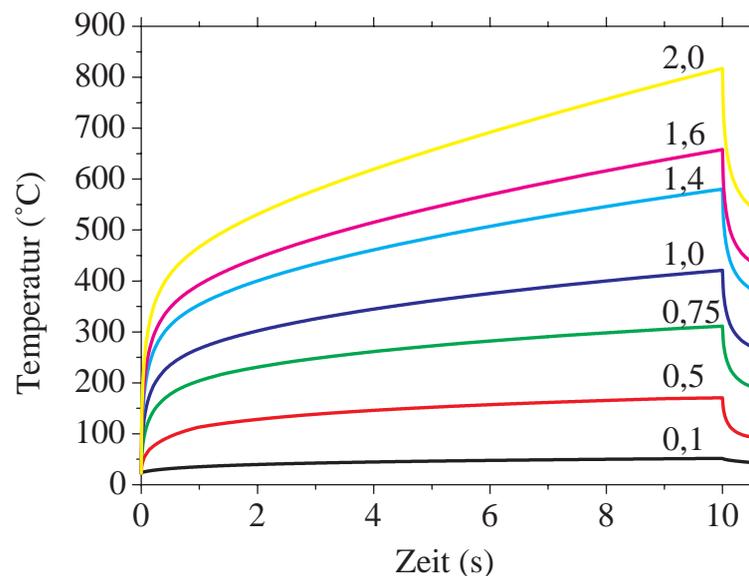


Abbildung 3.19.: Temperatur am Ort ($z=0, r=0$) vs. Zeit während und kurz nach einer Bestrahlung mit einer konstanten Bestrahlungsdauer von 10 s und einem Strahlradius von $390 \mu\text{m}$; Parameter: Laserleistung in W

leistung die Glasoberfläche stärker erwärmt wird. Dabei stellt sich in Abhängigkeit von der Laserleistung das Wärmeaustauschgleichgewicht mit zunehmender Laserleistung bei höherer Temperatur ein. Bereits in Abschnitt 3.3.2.3 wurde festgestellt, daß die mittlere Glasoberflächentemperatur linear von der Laserleistung bei jeweils konstanter Bestrahlungsdauer abhängt (vergleiche Abbildung 3.11). Dieser Zusammenhang ist durch die Berechnung des laserstrahlinduzierten Temperaturverlaufes nachvollziehbar. Für eine jeweils konstante Bestrahlungszeit (1,0 s; 2,5 s; 5,0 s; 7,5 s; 10 s) wurde dafür die Abhängigkeit der Temperatur am Ort ($r = 0, z = 0$) von der Laserleistung bzw. -intensität aus der Abbildung 3.19 ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Es kann festgestellt werden, daß bei jeweils konstanter Bestrahlungsdauer ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur an der bestrahlten Glasoberfläche und der eingestellten Laserleistung der bereits experimentell ermittelten Form 3.6 für Werte der Laserleistung $P \geq 1 \text{ W}$ besteht. Die Vermutung, daß für kleinere Werte der Laserleistung ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Laserleistung und Glasoberflächentemperatur besteht (siehe Abschnitt 3.3.2.3), kann durch die Berechnung des laserstrahlinduzierten Temperaturverlaufes bestätigt werden (siehe Abbildung 3.20). Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Temperatur von der Laserleistung für $P > 2,0 \text{ W}$ ist nicht notwendig, da bei diesen Bestrahlungsbedingungen eine Schädigung der Glasoberfläche beobachtet.

Abhängigkeit des örtlichen Temperaturverlaufes von der Laserintensität

Die Abhängigkeit des örtlichen Temperaturverlaufes von der Laserintensität bzw. Laserleistung ist in den

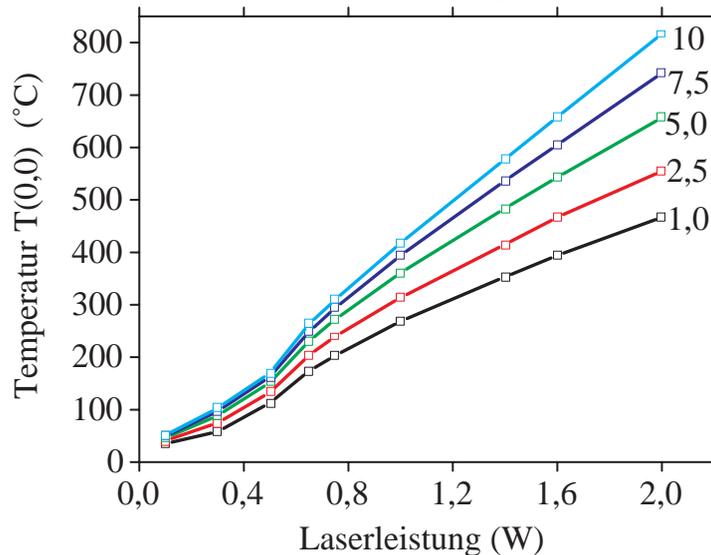


Abbildung 3.20.: Berechnete Temperatur am Ende der Bestrahlungsdauer für den Ort ($z=0, r=0$) vs. Laserleistung; Parameter ist die Bestrahlungsdauer in s ($\omega = 390\mu\text{m}$)

Abbildungen 3.21, 3.22 und 3.23 dargestellt. Im linken Teil der Abbildungen ist der Temperaturverlauf $T=f(r, z=0)$ und im rechten Teil $T=f(r=0, z)$ für eine Bestrahlung der Dauer 1 s, 5 s und 10 s und einem Strahlradius von $390\mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Laserleistung ($P = 1,0\text{ W}; 1,4\text{ W}; 1,6\text{ W}; 2\text{ W}$) abgebildet. Bei kleinen Bestrahlungszeiten ($t \leq 1\text{ s}$, siehe linker Teil der Abbildung 3.21) ändert sich der örtliche Temperaturverlauf in der Glasoberfläche ($(r,0)$ -Richtung) mit ansteigender Laserleistung nur insofern, daß die maximale Temperatur im Zentrum des Bestrahlungsortes ansteigt. Die Form des Temperaturverlaufes und insbesondere die Ausdehnung des erwärmten Bereiches bleiben jedoch unverändert. Die Form des Temperaturverlaufes in $(0,z)$ -Richtung (siehe rechter Teil der Abbildung 3.21) bleibt ebenfalls unverändert, aber es werden mit zunehmender Laserleistung tiefer liegende Bereiche des Glases durch Wärmeleitung erwärmt. Die räumliche Ausdehnung des insgesamt erwärmten Bereiches vergrößert sich also mit wachsender Laserleistung in $(r,0)$ - und $(0,z)$ -Richtung nicht gleichmäßig. Vielmehr findet eine größere Ausdehnung in $(0,z)$ -Richtung als in $(r,0)$ -Richtung statt, da in der Glasoberfläche die eingebrachte Wärmeenergie zusätzlich zur Wärmeleitung noch durch Konvektion und Wärmestrahlung abgeleitet wird. Erst bei größeren Bestrahlungszeiten ($t > 1\text{ s}$, siehe jeweils linker Teil von Abbildung 3.22 und 3.23) kann eine Wärmeleitung parallel zur Glasoberfläche beobachtet werden und der erwärmte Bereiches vergrößert sich auch in dieser Richtung. In $(0,z)$ -Richtung wird die Wärmeenergie durch Wärmeleitung zur unbestrahlten Rückseite transportiert und dort durch Konvektion und Wärmestrahlung abgegeben. Besonders interessant für die Untersuchung zur laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung ist, in welchem Teil des erwärmten Glasbereiches der örtliche Temperaturgradient gering ist. Die Existenz eines solchen Bereiches nahezu konstanter Temperatur würde diese Untersuchung wesentlich vereinfachen, da die Ortsabhängigkeit der Silberpartikelbildung vernachlässigt werden kann. Durch die Verwendung eines gaußförmigen Intensitätsprofils des Laserstrahles, ist der Bereich konstanter Temperatur im Zentrum des Bestrahlungsortes zu erwarten. Die Abbildung 3.24 zeigt den örtlichen Temperaturverlauf in der Nähe des Zentrums des Bestrahlungsortes nach einer Bestrahlung mit $P = 1,4\text{ W}$. Der Parameter der Kurven ist die Bestrahlungsdauer in s. Es zeigte sich, daß in diesem oberflächennahen Bereich der Ausdehnung $r = 20\mu\text{m}, z = 20\mu\text{m}$ der Temperaturgradient innerhalb des Glases unabhängig von der Bestrahlungsdauer vernachlässigt werden kann. Dieser Bereich ist damit für eine Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung prädestiniert.

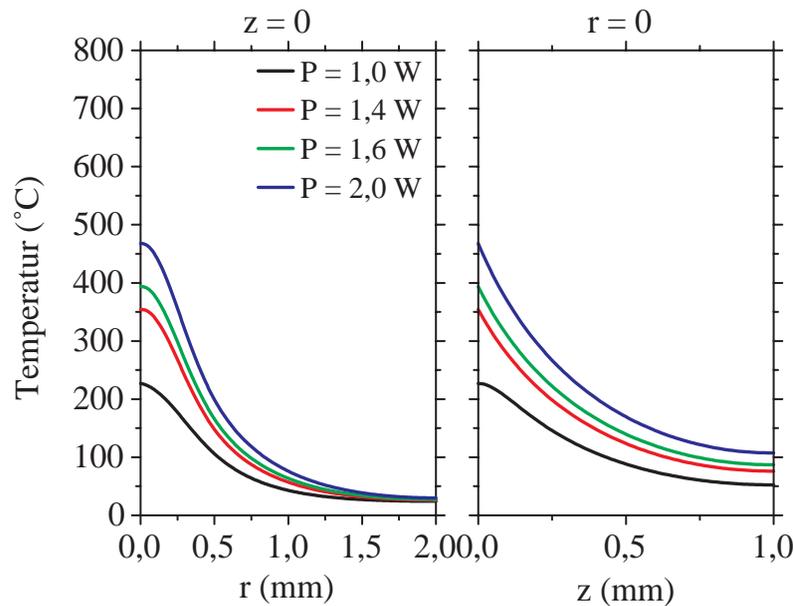


Abbildung 3.21.: links: Temperaturverlauf $T=f(r, z=0)$ und rechts: $T=f(r=0, z)$ jeweils berechnet für eine Bestrahlung der Dauer 1 s und einem Strahlradius von $390\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Laserleistung

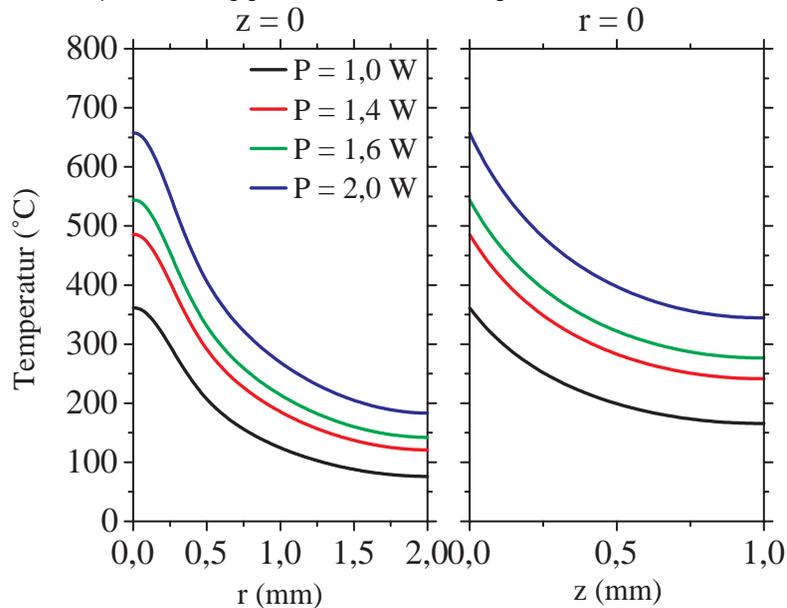


Abbildung 3.22.: links: Temperaturverlauf $T=f(r, z=0)$ und rechts: $T=f(r=0, z)$ jeweils berechnet für eine Bestrahlung der Dauer 5 s und einem Strahlradius von $390\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Laserleistung

3.4.5. Zusammenfassung der Abschnitte 3.3.2 und 3.4

Die experimentelle und theoretische Untersuchung der Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas führte zu folgenden wichtigen Ergebnissen:

- Es ist möglich, oberflächennahe Bereiche von Glas durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung auf Temperaturen in den für die Bildung von Silberpartikeln interessanten Bereich der Glastransformationstemperatur T_g zu erwärmen, ohne die für eine solche Erwärmung typischen Prozesse der Zerstörung der Glasoberfläche als Folge von thermisch-induzierten Spannungen anzuregen. Ein entsprechendes Feld

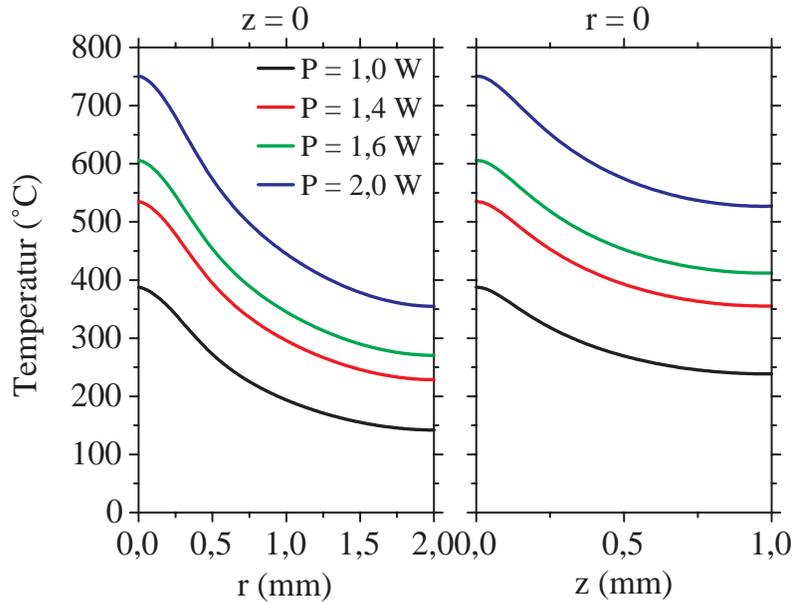


Abbildung 3.23.: links: Temperaturverlauf $T=f(r, z=0)$ und rechts: $T=f(r=0, z)$ jeweils berechnet für eine Bestrahlung der Dauer 10 s und einem Strahlradius von $390 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von der Laserleistung

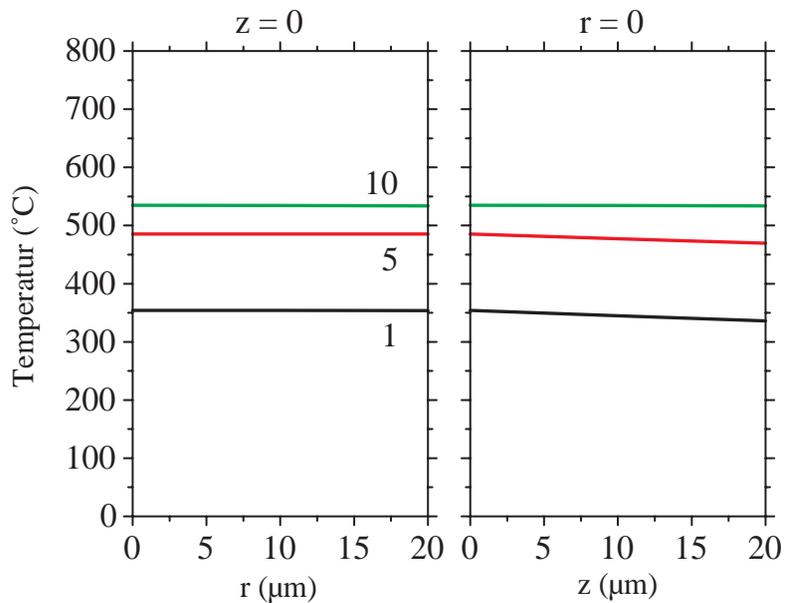


Abbildung 3.24.: links: Temperatur $T=f(r, 0)$ vs. Ortskoordinate r ; rechts: Temperatur $T=f(0, z)$ vs. Ortskoordinate z ; Die Bestrahlung erfolgte mit einer Laserleistung von $P = 1,4$ W ($\omega = 390 \mu\text{m}$); Parameter ist die Bestrahlungsdauer in s

an Bestrahlungsparametern wurde experimentell ermittelt. Es stellt damit den Ausgangspunkt für die experimentelle Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung dar (siehe Kapitel 4).

- Der laserstrahlinduzierte örtliche und zeitliche Temperaturverlauf konnte quantitativ für diese Bestrahlungsparameter ermittelt werden.
- Insbesondere wurde festgestellt, daß zwischen Glasoberflächentemperatur und eingestellter Laserleistung für jeweils konstante Bestrahlungsdauer ein linearer Zusammenhang im für nachfolgende Untersuchungen interessanten Bereich der Laserleistung von $P = 1,0 - 2,0$ W existiert. Damit kann die Temperatur

im zu untersuchenden Bereich über die Laserleistung definiert mit Hilfe der berechneten Temperaturwerte eingestellt werden.

- Es zeigte sich, daß in einem oberflächennahen Bereich der Ausdehnung $-20 \mu m \leq r \leq 20 \mu m, 0 \leq z \leq 20 \mu m$ der Temperaturgradient innerhalb des Glases vernachlässigt werden kann. Dieser Bereich ist damit für eine Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung prädestiniert.

4. Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Glas

4.1. Motivation und Überblick

Ziel dieser Arbeit ist es, zu prüfen, ob eine Strukturierung des Systems Silberpartikel in Glas durch definierte lokale Bildung von Silberpartikeln im Glas möglich ist (siehe Kapitel 1). Dazu soll untersucht werden, ob die Idee der Ausnutzung der lokalen Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Glas zur lokalen Anregung der thermisch aktivierbaren Elementarprozesse der Silberpartikelbildung in einem silberionenhaltigen Glas realisierbar ist. Die Untersuchungen zur Wechselwirkung von CO₂-Laserstrahlung mit Glas (siehe Kapitel 3) zeigten bereits, daß durch Bestrahlung einer Glasoberfläche mit CO₂-Laserstrahlung eine lokale, zerstörungsfreie Erwärmung des Glases in Temperaturbereichen, die eine Bildung von Silberpartikeln möglich erscheinen lassen, erzielt werden kann. Es ist nun experimentell zu prüfen, ob diese Erwärmung zur Anregung einer Ausscheidung von Silberpartikeln geeignet ist. Aus diesen Gründen soll daher die Beantwortung folgender Fragen im Mittelpunkt der Untersuchung stehen :

1. Ist durch die in Kapitel 3 beschriebene laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases eine Erzeugung von Silberpartikeln möglich?
2. Wie hängen Partikelgröße und -konzentration von den Bestrahlungsparametern Laserintensität und Bestrahlungsdauer ab?
3. Welche Abhängigkeit der Kinetik der Silberpartikelbildung von der experimentellen Ausgangssituation, d.h. der Konzentration an ionischem und atomarem Silber, sowie des Reduktionsmittels vor der Bestrahlung, existiert?

Zu Beginn dieses Kapitels wird im Abschnitt 4.2 die Präparation entsprechender experimenteller Ausgangssituationen und die anschließende Bestrahlung der Gläser beschrieben. Die Untersuchung der Gläser nach der Bestrahlung erfolgt mit Hilfe einer optischen Methode, der Mikroskop-Spektralphotometrie. Die Durchführung dieser Untersuchungen wird im Abschnitt 4.3 dargelegt. Daran anschließend werden in Abschnitt 4.4 die Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchung im Hinblick auf die Beantwortung der gestellten Fragen diskutiert. Das sich daraus ergebende Anwendungspotential der laserstrahlinduzierten Bildung von Silberpartikeln in Glas wird anhand eines Beispiels in Abschnitt 4.5 beschrieben.

4.2. Durchführung der experimentellen Untersuchungen

4.2.1. Präparation - Erzeugung verschiedener Ausgangssituationen

Ziel der Präparation ist es, unterschiedliche experimentelle Ausgangssituationen für die Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung und ihrer Kinetik zu schaffen. Im Kapitel 2 wurde beschrieben, daß die Silberpartikelbildung in Bezug auf die experimentelle Ausgangssituation im Wesentlichen von der Konzentration der Silberionen, -atome und geeigneter Reduktionsmittel im Glas abhängt. Diese Parameter sollen daher variiert werden. Da die thermische Aktivierung der Silberpartikelausscheidung durch die Absorption von CO₂-Laserstrahlung erfolgen soll und damit nur eine lokale Erwärmung von Bereichen nahe der bestrahlten Glasoberfläche erreicht werden kann, ist es sinnvoll, die Dotierung des Glases mit Silberionen nur auf diese Bereiche zu beschränken. Für die Dotierung des Glases mit Silberionen wurde die Methode des Tieftemperaturionenaustausches gewählt. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode ist, daß bei geeignet gewählten Bedingungen beim Tieftemperaturionenaustausch die Reduktion der Silberionen unterdrückt werden kann und danach das Glas nur Silberionen enthält (siehe Kapitel 2). So ist es möglich durch eine anschließende Temperaturbehandlung des silberionenhaltigen Glases (Temperung) eine gezielte Reduktion der Silberionen zu stimulieren und damit eine definierte Konzentration an atomarem Silber im Glas zu erzeugen. Die Variation der Konzentration geeigneter Reduktionsmittel wurde durch Verwendung von Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung realisiert. In den folgenden drei Abschnitten wird die Durchführung der einzelnen Präparationsschritte näher beschrieben.

Tieftemperaturionenaustausch

Um verschiedene Konzentrationen von Silberionen im Glas zu erzeugen wurde der Ionenaustausch mit Hilfe einer AgNO₃/NaNO₃-Salzschmelze bei einer Temperatur von 330°C und einer Zeit von 30 min und mit unterschiedlichen Konzentrationen an AgNO₃ (0, 2%, 1%, 2%, 5%) durchgeführt. Das dabei verwendete Ausgangsmaterial, Flachglas mit einer Dicke von $d = 2,7 \text{ mm}^1$, wurde in Form von Streifen (150 mm x 20 mm) verwendet. Die Austauschzeit von 30 min wurde gewählt, um die diffusionsbestimmte Eindringtiefe der Silberionen auf Werte $< 20 \mu\text{m}$ zu begrenzen. Dies entspricht dem in Kapitel 3 ermittelten optimalen Bereich für die Untersuchung der laserstrahl-induzierten Silberpartikelbildung. Abbildung 4.1 zeigt am Beispiel einer mit 5% AgNO₃ präparierten Probe die Abhängigkeit der Silberionenkonzentration von der Ortskoordinate z^2 . Es ist zu erkennen, daß die Austauschtiefe maximal $z_{TA} \approx 15 \mu\text{m}$ beträgt. Damit befinden sich also nach dem Tieftemperaturionenaustausch Silberionen in einer oberflächennahen Schicht des Glases mit einer Tiefe von $z = 15 \mu\text{m}$ und die Ausgangskonzentration an Silberionen ist durch das orts- und zeitabhängige Diffusionsprofil gegeben.

Temperung

Ein Teil der Proben wurde nach dem Ionenaustausch nachträglich einer Temperaturbehandlung unterzogen, um eine teilweise Reduktion der Silberionen zu bewirken. Die Temperung wurde bei einer Temperatur von 330°C für eine Zeit von 100 h durchgeführt. Die Temperatur von 330°C gewährleistet, daß die Bildung von Silberpartikeln unterdrückt wird. Durch Verwendung unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen an Silberionen ist damit die Einstellung verschiedener Konzentrationsverhältnisse nach Beziehung 2.11 möglich. Die Ausgangskonzentrationsverhältnisse der Reduktionsmittel sind durch den Glasherstellungsprozeß bestimmt.

Verwendung unterschiedlicher Glaszusammensetzungen

Um eine sehr hohe Konzentration an Reduktionsmitteln im Glas zu gewährleisten, wurde außer dem bereits

¹Die Zusammensetzung des Glases ist in Abschnitt 2.2.2.3 bereits angegeben.

²Diese Abhängigkeit wurde mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an einem Querschnittspräparat der Probe bei einer Wellenlänge von 270 nm, also im Bereich der durch Silberionen verursachten Absorptionsbande, ermittelt (siehe dazu auch Kapitel 2).

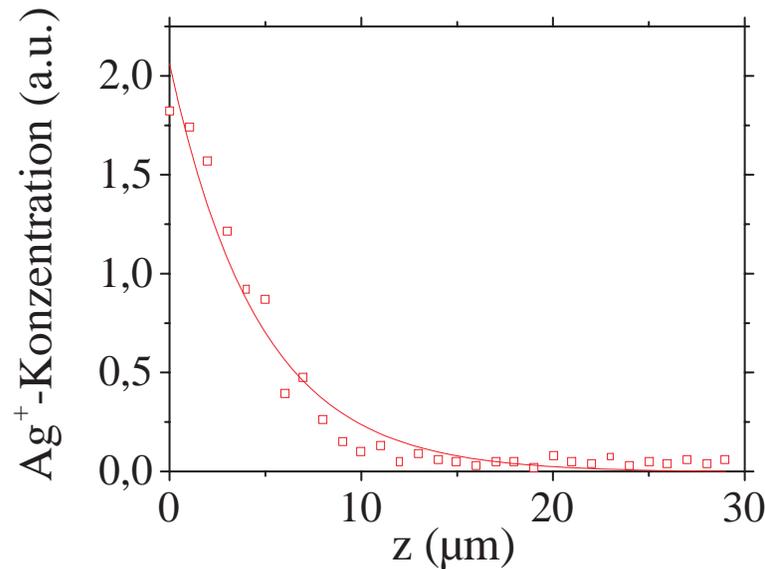


Abbildung 4.1.: Silberionenkonzentration vs. Ortskoordinate z nach Tieftemperaturionenaustausch (330°C, 30 min, 5% AgNO_3)

erwähnten Flachglas noch Glas verwendet, das mit Hilfe des Floatglasprozesses [Nöl97] hergestellt wurde. Diese sogenannten Floatgläser besitzen im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung, zeichnen sich jedoch dadurch aus, daß sie in einer oberflächennahen Schicht einer Seite eine sehr hohe Konzentration an ionischem Zinn ($\approx 1,5\text{Gew.}\%$) in Form von Sn^{2+} bzw. Sn^{4+} enthalten (siehe dazu z.B. [CCJ⁺80]). Die Schichtdicke der zinnreichen Schicht, die im allgemeinen als Badseite³ bezeichnet wird, beträgt $\approx 30\ \mu\text{m}$. Zinn in Form von Sn^{2+} wirkt als starkes Reduktionsmittel bei der Reduktion der Silberionen [SV82]. Die Badseite wird deshalb bei der Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung als Glas mit hoher Konzentration an Reduktionsmittel verwendet.

Nach der Präparation existieren also drei unterschiedliche Arten von Proben.

- **Proben der Bezeichnung A;** Diese Proben enthalten nur Silberionen und sind durch Tieftemperaturionenaustausch hergestellt worden.
- **Proben der Bezeichnung B;** Diese Proben wurden nach dem Tieftemperaturionenaustausch noch der beschriebenen Temperung unterzogen. Das in ihnen enthaltene ionische Silber wurde also zum Teil schon reduziert, so daß sie sowohl Silberionen als auch atomares Silber enthalten.
- **Proben der Bezeichnung C;** Bei diesen Proben handelt es sich um Floatgläser, die einem Tieftemperaturionenaustausch unterzogen wurden. Sie enthalten im wesentlichen nur Silberionen, da im Gegensatz zu A und B eine Austauschzeit von nur 5 min verwendet wurde. Damit konnte eine vorzeitige Reduktion der Silberionen durch das im Bereich der Badseite des Glases in hoher Konzentration vorliegende Reduktionsmittel während des Ionenaustausches verhindert werden.

Die folgende Tabelle enthält die Bezeichnungen der unterschiedlich präparierten Proben und die Angabe der Konzentration an Silbernitrat in der Salzschmelze während des Tieftemperaturionenaustausches. Weiterhin ist die Konzentration an ionischem Silber in der unmittelbaren Oberfläche des Glases angegeben. Sie wurde unter Berücksichtigung der in Tabelle 2.2.2.3 enthaltenen Austauschraten berechnet. Die Konzentrationsangaben stellen damit die maximale Konzentration an ionischem Silber nach Tieftemperaustausch in der Glasoberfläche dar, in die Tiefe des Glases hinein existiert wie schon erwähnt ein Konzentrationsgradient.

³Der Begriff bezeichnet die Seite des Glases, die beim Herstellungsprozeß auf einem Bad aus flüssigem Zinn floß. Die ihr gegenüberliegende Seite wird dementsprechend als Luftseite bezeichnet.

c_{AgNO_3} (Gew.%)	0,2	1,0	2	5
c_{Ag^+} ($10^{27} m^{-3}$)	0,84	3,88	4,97	5,6
A Ionenaustausch	T5I44	T12I01	T5I60	T5I72
B Temperung	T5I44T	T12I01T	T5I60T	T5I73
C Floatglas			T11I12	

Tabelle 4.1.: Probenbezeichnungen der erzeugten unterschiedlichen experimentellen Ausgangssituationen

4.2.2. Durchführung der Bestrahlungsexperimente

Nach der Präparation wurden die Proben mit CO₂-Laserstrahlung lokal erwärmt. Dabei wurde das in Kapitel 3 ermittelte Feld an Bestrahlungsparametern verwendet, das eine Bestrahlung ohne Zerstörung der Glasoberfläche erlaubt. Ziel war es zu untersuchen, bei welchen Bestrahlungsparametern Laserleistung, Bestrahlungsdauer und Laserstrahldurchmesser eine für die Silberpartikelbildung ausreichende Erwärmung des silberionenhaltigen Glasbereichs stattfindet. Dazu erfolgte die Bestrahlung der Glasoberfläche unter Variation der Laserleistung ($P = 1,0 W - 2,1 W$; $\Delta P = 0,1 W$) und der Bestrahlungsdauer ($t = 0,01 s, 0,1 s, 0,5 s, 1 s - 10 s$; $\Delta t = 1 s$) bei leicht fokussiertem Laserstrahl ($\omega = 390 \mu m$). Die Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Anordnung der Bestrahlungsorte auf der Probe. Die Bestrahlungsorte (gelb gekennzeichnet) wurden in einem Abstand von 5 mm voneinander angeordnet und innerhalb einer Zeile durch Bestrahlung mit konstanter Laserleistung und innerhalb einer Spalte mit konstanter Bestrahlungsdauer erzeugt. Am Beginn jeder Zeile wurde durch Bestrahlung mit einer hohen Laserleistung ($P = 3 W, t = 2 s$) ein sichtbarer Bestrahlungsort (braun gekennzeichnet) erzeugt. In diesem Bereich ist die Glasoberfläche aufgeschmolzen und dieser Bestrahlungsort dient als Markierungspunkt für die nachfolgende spektralphotometrische Untersuchung. Damit wurden je Probe 143 Bestrahlungsorte für die Untersuchung der Silberpartikelbildung erzeugt, also insgesamt 1287.

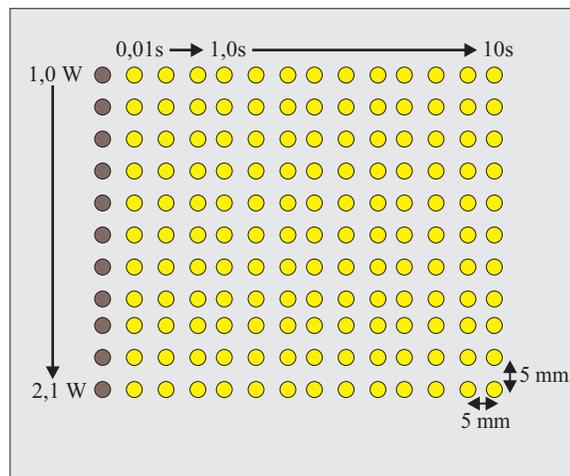


Abbildung 4.2.: Anordnung der Bestrahlungsorte auf einer Probe, eingezeichnet sind verwendete Laserleistung und Bestrahlungsdauer je Bestrahlungsort

4.3. Spektralphotometrische Untersuchung

Die Existenz von Silberpartikeln in einem Glas führt zu einer Gelbfärbung des Glases, die durch eine typische Absorptionsbande gekennzeichnet ist (siehe Kapitel 2). Ziel der Untersuchung war es, die Existenz dieser Absorptionsbande durch spektralphotometrischen Messung im Bereich des Bestrahlungsortes nachzuweisen und somit zu schlußfolgern, ob in diesem Bereich eine Bildung von Silberpartikeln zu beobachten ist. Das Problem bei der Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung ist, daß eine spektralphotometrische Untersuchung im üblichen Sinne aus mehreren Gründen nicht möglich ist:

1. Die Größe der Bestrahlungsorte (typische Durchmesser $d = 100 - 800 \mu m$) ist für übliche spektralphotometrische Untersuchungen zu gering.
2. Ist eine laserstrahlinduzierte Silberpartikelbildung zu beobachten, so ist auf Grund des verwendeten gaußförmigen Intensitätsprofils des Laserstrahls eine ortsabhängige Partikelgröße und -konzentration zu erwarten.

Aus diesen Gründen wurde für die optische Untersuchung der Bestrahlungsorte die für solche Untersuchungen selten eingesetzte Methode der Mikroskopspektralphotometrie verwendet. Die Untersuchungen wurden dazu an einem Mikroskopspektralphotometer MPM 800 D/UV der Firma Zeiss durchgeführt. Diese Methode erlaubt die spektralphotometrische Untersuchung mit geometrisch sehr kleinen Meßfeldern (minimale Größe des Meßfeldes $1 \times 1 \mu m^2$). So ist z.B. auch eine ortsabhängige Untersuchung im Bereich des Bestrahlungsortes möglich.

Nach der Bestrahlung wurden die unbestrahlten Rückseiten der Proben bis auf eine Probendicke von $300 \mu m$ abgeschliffen, um bei den spektralphotometrischen Messungen die Meßgenauigkeit im UV - Bereich zu erhöhen. Alle Bestrahlungsorte wurden jeweils im Zentrum des Bestrahlungsortes untersucht, also in dem Bereich, der nach Kapitel 3 keine örtlichen Temperaturgradienten während der Bestrahlung besitzt. Schematisch ist die dabei verwendete Meßgeometrie im linken Teil der Abbildung 4.3 als Messung I dargestellt. Das Meßlicht I trifft im Zentrum des Bestrahlungsortes mit der Intensität I_0 auf die Probe und die durch Absorption und Reflexion verringerte Intensität I wird gemessen. Die Bestimmung der Zentrums-lage der Bestrahlungsorte erfolgt spannungsoptisch mit Hilfe des Markierungsbestrahlungsortes. Dazu wurde der Schnittpunkt der zueinander senkrechten Isoklinen im spannungsoptischen Bild des Markierungsbestrahlungsortes ermittelt und als Zentrums-lage festgelegt (siehe Kapitel 3). Durch die definierte Probenbewegung während des Bestrahlungsexperimentes zwischen den einzelnen Bestrahlungen war die Orientierung der einzelnen Bestrahlungsorte zueinander genau bekannt. Mit Hilfe des motorisierten Probentisches des Mikroskopspektralphotometers konnten so nach Festlegung der Koordinaten der Zentrums-lage eines Markierungsortes alle anderen Bestrahlungsorte in ihrem Zentrum untersucht werden. Folgende Untersuchungsbedingungen wurden dazu gewählt :

- Objektiv : 10
- Meßfeldgröße [μm^2]: 20×20
- Monochromatorspalt [μm]: 2,5
- Wellenlängenbereich : 230 - 800 nm aller 2 nm

Um nur die laserstrahlinduzierte Veränderung der Optischen Dichte im Bestrahlungsort zu erfassen, erfolgte die Messung des Standardspektrums⁴ auf einem unbestrahlten Teil der Probe. Somit wurden also Differenzspektren gemessen, die nur Aussagen über laserstrahlinduzierte Änderungen geben können. Damit die unbestrahlte

⁴Darunter wird die Messung der spektralen Ausgangsintensität $I_0(\lambda)$ verstanden.

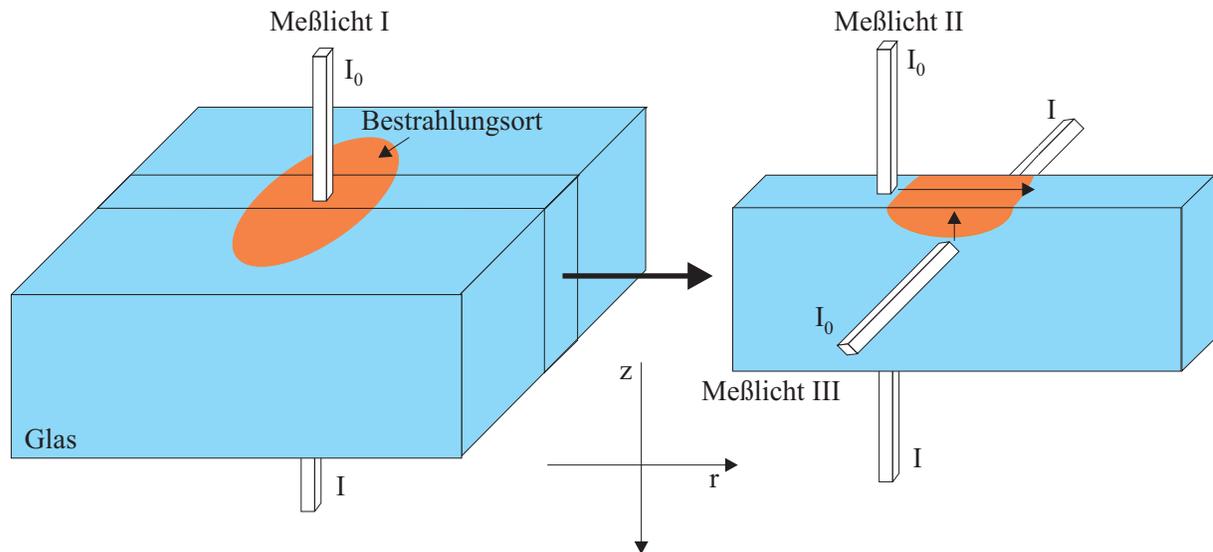


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der verwendeten Meßgeometrie bei der Untersuchung der Bestrahlungsorte mit Hilfe des Mikrospektralphotometers

Probe ebenfalls charakterisiert werden konnte, wurde der unbestrahlte Bereich der Proben unter gleichen Bedingungen auch spektralphotometrisch untersucht, allerdings wurde das Standardspektrum dann neben der Probe gemessen. An ausgewählten Bestrahlungsorten wurde die Abhängigkeit der laserstrahlinduzierten Bildung von Silberpartikeln in $(r, 0)$ -Richtung⁵ und in $(0, z)$ -Richtung untersucht (siehe dazu Messung II und III in Abbildung 4.3). Die Untersuchung in $(r, 0)$ -Richtung erfolgte, indem mit Hilfe des Meßlichts II ortsabhängig quer über den Bestrahlungsort gemessen wurde. Um die Untersuchung in $(0, z)$ -Richtung durchzuführen, ist die Anfertigung eines Querschnittspräparats, das den zentralen Teil des Bestrahlungsortes enthält (siehe rechter Teil der Abbildung 4.3), notwendig. An diesem Querschnittspräparat⁶ ist durch Verwendung des Meßlichtes III die ortsabhängige Messung in $(0, z)$ -Richtung möglich.

4.4. Ergebnisse

4.4.1. Überblick

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung dargestellt und diskutiert. Im ersten Abschnitt 4.4.2 wird die 1. Frage des Abschnittes 4.1 nach der Möglichkeit einer laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung beantwortet. Der Einfluß der Bestrahlungsbedingungen auf die Partikelbildung wird daran anschließend in Abhängigkeit von der Konzentration an ionischem (Proben der Bezeichnung A), atomarem Silber (B) und entsprechenden Reduktionsmitteln (C) im Abschnitt 4.4.3 erläutert. Mit Hilfe der Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchung wird die Partikelgröße und -konzentration nach laserstrahlinduzierter Partikelbildung ermittelt. In den Abschnitten 4.4.4.1 und 4.4.4.2 werden damit die 2. und 3. Frage des Abschnittes 4.1 nach der Abhängigkeit dieser Größen von unterschiedlichen experimentellen Ausgangssituationen und den Bestrahlungsbedingungen beantwortet. Aussagen zur Kinetik der Partikelbildung werden in Abschnitt 4.4.4 getroffen. Eine zusammenfassende Darstellung der wesentlichen Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 4.4.5.

⁵Dies entspricht der Abhängigkeit von der ortsabhängigen Intensität des CO₂-Laserstrahls.

⁶Die Dicke des Querschnittspräparates beträgt üblicherweise 30 – 50 μm .

4.4.2. Möglichkeit der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung

Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchung der Bestrahlungsorte mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) zeigten, daß sich die optischen Eigenschaften des Bestrahlungsortes im Vergleich zum unbestrahlten Teil des Glases durch die Bestrahlung mit CO₂-Laserstrahlung unter bestimmten Bedingungen änderten. Am Beispiel der Bestrahlung der Probe T5I60 (Probe der Bezeichnung A) mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s soll dies näher erläutert werden. Die Abbildung 4.4 zeigt das Ergebnis der Messung, dargestellt ist die Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen an der Probe T5I60 im Zentrum eines Bestrahlungsortes (schwarze Kurve) nach Bestrahlung und im unbestrahlten Bereich (rote Kurve). Im Zentrum des Bestrahlungsortes ist eine lorentzförmige Absorptionsbande zu beobachten mit einer

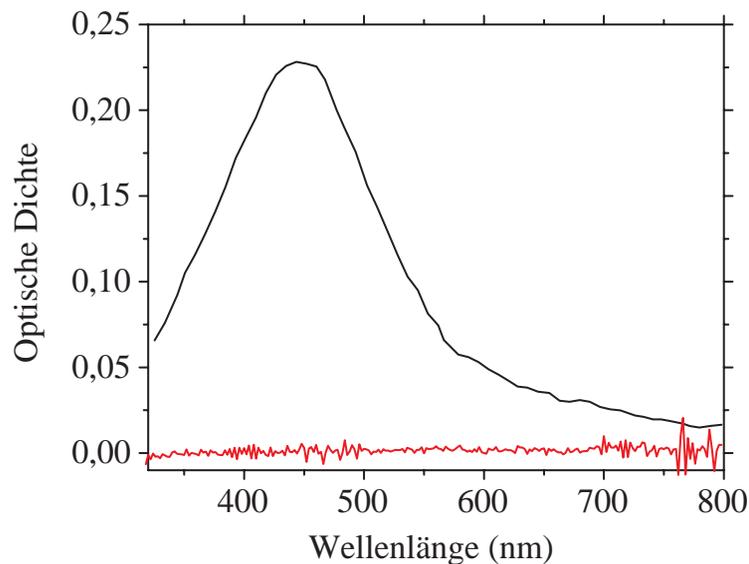


Abbildung 4.4.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen an der Probe T5I60 im Zentrum eines Bestrahlungsortes (schwarze Kurve) nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s ($\omega = 390\mu m$) und im unbestrahlten Bereich (rote Kurve)

Maximumslage bei 445 nm, während im unbestrahlten Teil keine Absorption festgestellt werden kann⁷. Die lorentzförmige Absorptionsbande ist nach Kapitel 2 typisch für die Existenz von sphärischen Silberpartikeln im Glas. Damit kann eindeutig geschlußfolgert werden, daß sich im untersuchten Bereich des Glases Silberpartikel befinden. Diese wichtige Beobachtung läßt den Schluß zu, daß prinzipiell eine Bildung von Silberpartikeln in einem silberionenhaltigem Glas mittels lokaler Erwärmung durch Absorption von CO₂-Laserstrahlung möglich ist. Die laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases ist also ausreichend, die Elementarprozesse der Silberpartikelbildung zu stimulieren. Die dazu notwendigen Bestrahlungsparameter werden bei der Darstellung der verschiedenen experimentellen Ausgangssituationen im Abschnitt 4.4.3 beschrieben. Mit der positiven Beantwortung der Frage, ob eine laserstrahlinduzierte Silberpartikelbildung möglich ist, ist eine wesentliche Fragestellung dieser Arbeit beantwortet. Für die weitere Untersuchung der Kinetik der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung ist die Beantwortung folgender Fragen notwendig:

1. Ist es möglich, aus den Untersuchungsergebnissen der Mikroskopsspektralphotometrie an dem im Kapitel 3 ermittelten Bereich des Bestrahlungsortes Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Silberpartikel (Partikelgröße bzw. -konzentration) zu ziehen?

⁷Die durch die Glasmatrix verursachte Absorptionskante im ultravioletten Spektralbereich ist nicht sichtbar, da, wie schon in Abschnitt 4.3 erwähnt, es sich bei den gemessenen Spektren um Differenzspektren handelt.

2. Wie wirken sich die Intensitätsverteilung des CO₂-Laserstrahles und damit der ortsabhängige Temperaturverlauf auf die Bildung der Silberpartikel aus? Existiert eine ortsabhängige Verteilung der Partikelgröße bzw. -konzentration?

Es ist also zu klären, wie homogen Partikelgröße und -konzentration in dem bestrahlten Bereich, der bei Messung mit der Meßgeometrie (Meßlicht I) erfaßt wird, sind. Existiert in diesem Bereich eine große Partikelgrößenverteilung und eine starke Schwankung der Partikelkonzentration, ist es nicht möglich, die Absorptionsspektren bezüglich dieser Größen auszuwerten und damit Aussagen über den Prozeß der Silberpartikelbildung zu treffen. Aus diesem Grund wurde eine Anzahl ausgewählter Bestrahlungsorte ortsabhängig spektralphotometrisch untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung soll am Beispiel des oben schon erwähnten Bestrahlungsortes in den zwei folgenden Abschnitten dargelegt werden.

Abhängigkeit der Partikelgröße und -konzentration in (r,0)-Richtung

Bereits in Kapitel 3 wurde gezeigt, daß in (r,0)-Richtung der Temperaturverlauf durch das gaußförmige Intensitätsprofil des CO₂-Laserstrahles geprägt wird. Da die Elementarprozesse der Silberpartikelbildung temperaturabhängig sind, ist zu erwarten, daß sich diese Ortsabhängigkeit der Intensität ebenfalls auf die Eigenschaften der laserstrahlinduzierten Silberpartikel auswirkt. Daher wurden die Bestrahlungsorte ortsabhängig mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht II), also quer über den Durchmesser des kreisförmigen Bestrahlungsortes, untersucht. Das Ergebnis der Untersuchung ist für den Fall einer Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s in Abbildung 4.5 dargestellt. Aufgetragen ist die

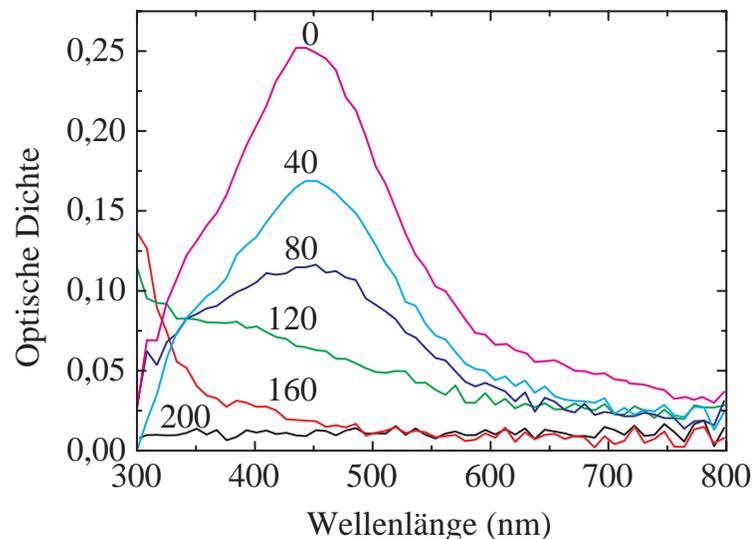


Abbildung 4.5.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge ortsabhängig gemessen an einem Bestrahlungsort ($P = 1,4 \text{ W}$, $t = 10 \text{ s}$, $\omega = 390 \text{ }\mu\text{m}$) der Probe T5160 vom Zentrum des Bestrahlungsortes ($0 \text{ }\mu\text{m}$, $0 \text{ }\mu\text{m}$) zum Rand ($200 \text{ }\mu\text{m}$, $0 \text{ }\mu\text{m}$); Parameter ist die Ortskoordinate r in μm

Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge, die Messung erfolgte vom Mittelpunkt des Bestrahlungsortes ausgehend aller $40 \text{ }\mu\text{m}$ zum Rand des Bestrahlungsortes. Der Parameter der Kurven ist die Ortskoordinate r in μm , also die Entfernung vom Mittelpunkt des Bestrahlungsortes. In einem Abstand von $200 \text{ }\mu\text{m}$ vom Mittelpunkt ist keine Absorption zu beobachten. Mit Annäherung an den Mittelpunkt ist bei $200 - 160 \text{ }\mu\text{m}$ eine Erhöhung der Optischen Dichte im Wellenlängenbereich von $300 - 500 \text{ nm}$ zu beobachten. Ursache dieses Effektes ist die Entstehung einer Absorptionsbanden, die von atomarem Silber verursacht wird. Das bedeutet, daß die Temperatur in diesen Randbereichen und die zur Verfügung stehende Zeit nur für die Reduktion der Silberionen zu -atomen ausreichend war. Im Bereich $160 - 120 \text{ }\mu\text{m}$ findet eine Überlagerung der von atomarem Silber und der von Silberpartikeln verursachten Absorptionsbanden statt, d.h. in diesen Bereichen liegen bereits

Silberpartikel vor. Die maximale Optische Dichte der von Silberpartikeln verursachten Absorptionsbande wächst zum Bestrahlungsmittelpunkt hin an und ist dort maximal. Die von Silberatomen verursachte Bande sinkt parallel dazu, da das atomare Silber in zunehmenden Maße in Partikelform ausgeschieden wird. Die beschriebene Ortsabhängigkeit ist vollkommen symmetrisch zum Mittelpunkt des Bestrahlungsortes, wie bei Verwendung eines Laserstrahls mit kreisförmigen Strahlquerschnitt zu erwarten ist⁸. Nach Kapitel 2 ist es möglich, aus den Absorptionsspektren die Partikelgröße und -konzentration zu ermitteln. Der Partikelradius kann mit Hilfe der $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve ermittelt werden. In Abbildung 4.6 sind die experimentellen Werte in die $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve eingetragen, aufgetragen ist die Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition der Absorptionsbanden. Die Zahlenwerte an der berechneten Kurve (schwarz) stellen den Radius der Silberpartikel in nm dar, die Angaben an der experimentellen Kurve (rot) sind Entfernungsangaben zum Mittelpunkt des Bestrahlungsortes. Es ist zu erkennen, daß die experimentell ermittelte Kurve mit der berechneten Kurve nicht übereinstimmt, sondern sich im Bereich größerer Halbwertsbreiten befindet. In diesem Bereich ist eine Berechnung von Absorptionsspektren, dies entspräche einer Berechnung von Absorptionsspektren von Silberpartikeln mit Radius $R < 0,4 \text{ nm}$, auf Basis der Mieschen Theorie nicht mehr möglich. Unter der Voraussetzung, daß sich der Verlauf der berechneten Kurve für Partikel mit $R < 0,4 \text{ nm}$ nicht ändert, kann jedoch geschlußfolgert werden, daß die experimentell ermittelten Absorptionsspektren von Silberpartikeln einer Größe $R < 0,4 \text{ nm}$ verursacht werden. Da eine quantitative Bestimmung der Partikelgröße nicht mit Hilfe der $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve möglich erscheint, wird die Partikelgröße im folgenden als reziproke Halbwertsbreite in relativen Einheiten dargestellt (siehe Kapitel 2). Die Parameter der Absorptionsbanden Halbwertsbreite, Maximumsposition, maximale Optische Dichte und Flächeninhalt unter der Absorptionsbande werden durch numerische Anpassung einer Lorentzkurve an die Absorptionsbande bestimmt. Die Anpassung findet in einem Wellenlängenbereich von $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ statt. In Abbildung 4.7 ist der

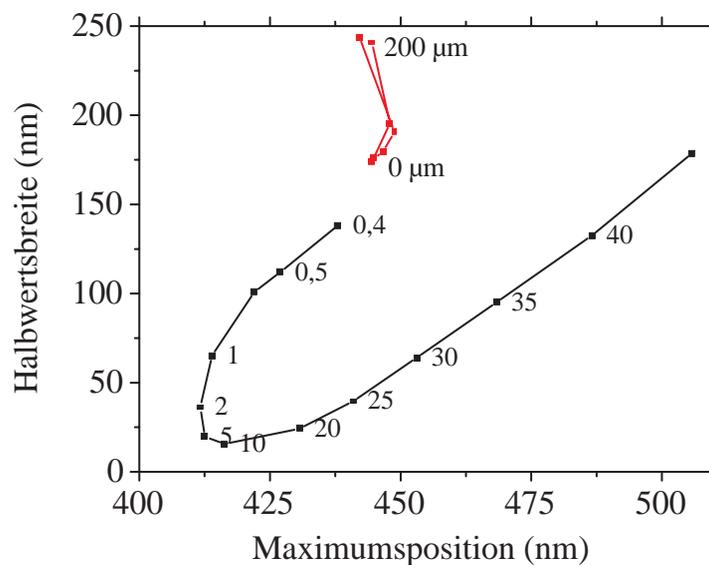


Abbildung 4.6.: Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition bestimmt an berechneten (schwarze Kurve - $HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve) und experimentell ermittelten (rote Kurve) Absorptionsspektren; die Zahlenwerte an der berechneten Kurve stellen den Radius der Silberpartikel in nm dar, die Angaben an der experimentellen Kurve (rot) sind Entfernungsangaben zum Mittelpunkt des Bestrahlungsortes

so ermittelte Partikelradius als Funktion der Ortskoordinate r dargestellt (quadratische Symbole). Es ist zu erkennen, daß der Partikelradius eine Ortsabhängigkeit besitzt, die sich mit Hilfe einer Gaußkurve beschreiben läßt. Die durchgezogene Linie entspricht einer numerischen Anpassung einer Gaußkurve an die experimentell ermittelten Werte. Die Form der Ortsabhängigkeit des Partikelradius wird, wie erwartet, durch die gaußfö-

⁸Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 4.5 nur ein Teil der Ortsabhängigkeit dargestellt.

mige Intensitätsverteilung des Laserstrahles verursacht und zeigt, daß die Größe der laserstrahlinduzierten Silberpartikel von der Temperatur bzw. der Laserintensität abhängig ist. In Abbildung 4.7 ist zusätzlich der nach Kapitel 3 berechnete Temperaturverlauf $T(r, 0)$ als schwarze Kurve eingezeichnet. Der Vergleich von berechneten Temperaturverlauf und experimentell ermittelter Ortsabhängigkeit der Partikelgröße legt nahe, daß der Partikelradius linear von der während der Partikelbildung herrschenden Temperatur abhängt. Es ist jedoch zu beachten, daß die Wärmeleitung im Glas während der Bestrahlung die Ortsabhängigkeit der Partikelgröße ebenfalls beeinflusst. Um eine davon unabhängige Aussage zur Abhängigkeit der Partikelgröße von der Temperatur zu erhalten, ist eine Untersuchung an verschiedenen Bestrahlungsorten mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) notwendig (siehe Abschnitt 4.4.4.1). In dem durch zwei parallele Linien in Abbildung 4.7 gekennzeichneten Bereich erfolgt dann die Messung mit Hilfe dieser Meßgeometrie. Es ist in der Abbildung 4.7 zu erkennen, daß in diesem Bereich die Variation der Partikelgröße gering ist. Dies ist für die Auswertung der mit der Meßgeometrie (Meßlicht I) ermittelten Spektren eine wesentliche Aussage. Damit kann davon ausgegangen werden, daß bei dieser Messung in der Ebene $(r, 0)$ des untersuchten Bereiches die Partikelgröße nur von der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung⁹ geprägt ist und nicht durch die Partikelgrößenverteilung, die durch den beim Tieftemperaturionenaustausch entstehenden tiefenabhängigen Konzentrationsgradienten der Silberionen verursacht wird. Die spektralphotometrische Messung mittelt also über die wachstumsbedingte Partikelgrößenverteilung. Es treten also keine von Temperaturgradienten bedingten ortsabhängigen Größenverteilungen im untersuchten Bereich auf. Die Abbildung 4.8 enthält die

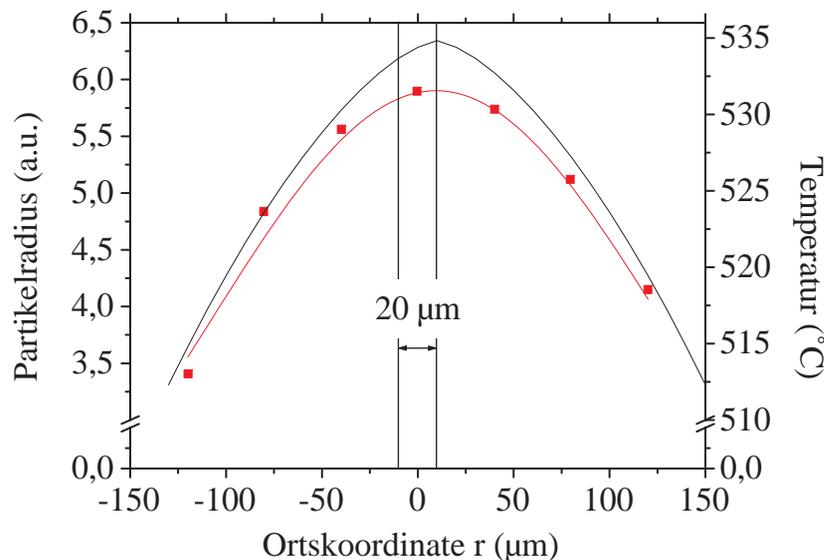


Abbildung 4.7.: Partikelradius als Funktion der Ortskoordinate r (quadratische Symbole) ermittelt aus Absorptionsspektren der Abbildung 4.5; Die durchgezogene Linie entspricht einer numerischen Anpassung einer Gaußkurve an die experimentell ermittelten Werte.

Konzentration des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers, im folgenden als Partikelkonzentration bezeichnet, in relativen Einheiten (quadratische Symbole), ermittelt durch Bestimmung der Flächeninhalte unter den Absorptionsspektren der Abbildung 4.5, als Funktion der Ortskoordinate r . Es ist ebenfalls eine gaußförmige Ortsabhängigkeit (durchgezogene Linie entspricht einer numerischen Anpassung einer Gaußkurve an die experimentellen Daten) der Konzentration des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers zu beobachten, die aber in ihrer Form von der Ortsabhängigkeit der Partikelgröße abweicht. Als schwarze Linie ist wieder der berechnete Temperaturverlauf eingezeichnet. Der Vergleich zwischen der Orts- bzw. Temperaturabhängigkeit der Partikelgröße (siehe Abbildung 4.7) und Partikelkonzentration zeigt, daß beide einen gaußförmigen Verlauf zeigen, der sich aber in der Form der Kurve unterscheidet. Auch in diesem Fall ist zur Ermittlung

⁹Unter dem Begriff einer wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung wird die während des Wachstumsprozesses sich ausbildende statistische Größenverteilung der Partikel verstanden (siehe dazu Kapitel 5).

der Temperaturabhängigkeit der Partikelkonzentration die Untersuchung von verschiedenen Bestrahlungsorten mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) notwendig. Der dazu zu untersuchende Bereich (gekennzeichnet durch zwei parallele Linien in Abbildung 4.8) zeigt eine leichte Variation der Partikelkonzentration. Es kann jedoch für die Auswertung der nach Meßgeometrie Meßlicht I gemessenen Spektren von einer konstanten Partikelkonzentration in der $(r, 0)$ -Ebene ausgegangen werden.

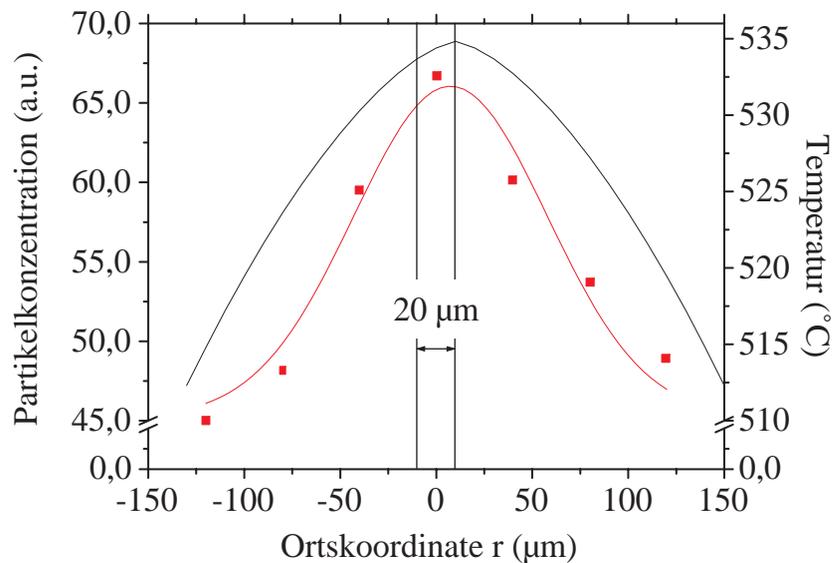


Abbildung 4.8.: Konzentration des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers als Funktion der Ortskoordinate r ermittelt durch Bestimmung der Flächeninhalte unter den Absorptionsspektren der Abbildung 4.5 (quadratische Symbole) und numerische Anpassung einer Gaußkurve an die experimentellen Daten (durchgezogene Linie)

Abhängigkeit der Partikelgröße und -konzentration in $(0,z)$ -Richtung

Die Ortsabhängigkeit der Partikelgröße und -konzentration in $(0,z)$ -Richtung wurde mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht III) ermittelt. Dazu erfolgte die Präparation von in Abbildung 4.3 dargestellten Querschnittspräparaten einer Dicke von $\approx 20\mu\text{m}$. Diese Präparation ist sehr aufwendig. Insbesondere ist es schwierig, die Lage des Zentrums des Bestrahlungsortes innerhalb des Präparates zu gewährleisten. Die Abbildung 4.9 zeigt eine Mikrofotographie von einem Querschnittspräparat eines Bestrahlungsortes, der durch Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s erzeugt wurde. Die ursprüngliche Glasoberfläche ist in der Mikrofotographie des Querschnittspräparates als Kante (schwarze Linie) sichtbar. Während der Bestrahlung kam es zum lokalen Schmelzen der Glasoberfläche, wie an ihrer veränderten Form zu erkennen ist. Der bestrahlte Bereich ist auf Grund der Existenz von Silberpartikeln gelb gefärbt. Die Strukturen links und rechts des bestrahlten Bereiches sind Mikrorisse, die durch die Präparation entstanden. Das zusätzlich eingeblendete weiße Rechteck dient als Maßstab, die Kantenlänge der langen Seiten beträgt $100\mu\text{m}$. An diesem Querschnittspräparat wurden Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Entfernung zur ursprünglichen Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes in $(0,z)$ -Richtung in einem Abstand von $1\mu\text{m}$ mit einer Meßfeldgröße von $1 \times 20\mu\text{m}^2$ gemessen. Die langen Kanten des Meßfeldes sind dabei parallel zur ursprünglichen Glasoberfläche orientiert. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Aufgetragen ist die Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge, der Parameter an den Kurven entspricht dem Abstand z von der ursprünglichen Glasoberfläche in μm . Es ist zu erkennen, daß unmittelbar an der Oberfläche des Glases ($0\mu\text{m}$) eine Absorptionsbande mit einer maximalen Optischen Dichte von $\approx 0,9$ bei einer Maximumsposition von 410 nm beobachtet werden kann. Die Form und Lage der in Abständen bis zu $19\mu\text{m}$ von der Glasoberfläche gemessenen Absorptionsbanden ist mit der unmittelbar an der Oberfläche gemessenen nahezu identisch. Lediglich im Bereich von $z = 5 - 20\mu\text{m}$ vergrößert sich die Halbwertsbreite

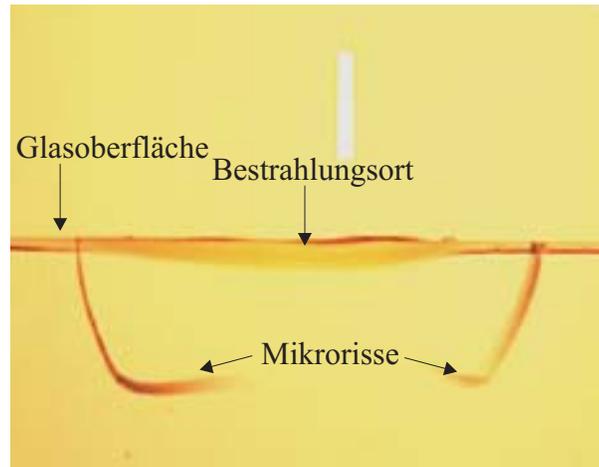


Abbildung 4.9.: Mikrofotografie von einem Querschnittspräparat eines Bestrahlungsortes, der durch Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,4 W und einer Bestrahlungsdauer von 10 s erzeugt wurde

der Absorptionsbanden um maximal 28 nm. Erst ab einem Abstand von $z = 20 \mu\text{m}$ sinkt die maximale Optische Dichte der Absorptionsspektren, aber Form und Lage bleiben konstant. In einem Abstand von $z = 26 \mu\text{m}$ ist keine Absorptionsbande mehr nachweisbar, in diesem Bereich existieren also keine Silberpartikel. Die Dicke der silberpartikelhaltigen Schicht beträgt damit $26 \mu\text{m}$. Die Dicke der silberionenhaltigen Schicht nach dem Ionenaustausch betrug jedoch nur $5 \mu\text{m}$. Es ist festzustellen, daß während der laserstrahlinduzierten Erwärmung der Glasoberfläche eine Diffusion von Silberionen in das Innere des Glases stattgefunden haben muß. Der Vergleich mit Ergebnissen anderer Bestrahlungsexperimente zeigt, daß die Tiefe dieser Diffusion von den Bestrahlungsparametern Laserleistung und Bestrahlungsdauer abhängt. Bei konstanter Laserleistung besitzt beispielsweise die Abhängigkeit der Dicke der silberpartikelhaltigen Schicht von der Bestrahlungsdauer im Bereich $3 \text{ s} \leq t \leq 10 \text{ s}$ folgende lineare Form :

$$d_{Ag^P} = 1,83 \cdot t + 13 \quad (4.1)$$

Für Bestrahlungszeiten $t < 3 \text{ s}$ ist eine nichtlineare Abhängigkeit zu erwarten. Die Auswertung der in Abbildung 4.10 dargestellten Spektren liefert die Halbwertsbreite und Maximumsposition der experimentell ermittelten Absorptionsbanden, so daß ein Vergleich mit theoretisch berechneten Werten ($\text{HW}, \lambda_{max}(R)$ -Kurve) möglich ist. In Abbildung 4.11 ist die Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition aufgetragen und eingezeichnet sind die berechnete $\text{HW}, \lambda_{max}(R)$ -Kurve (schwarz) und die in Meßgeometrie (Meßlicht II) (rot) bzw. (Meßlicht III) (blau) ermittelten Bandenparameter. Es ist zu erkennen, daß die in Meßgeometrie (Meßlicht III) experimentell ermittelte Kurve sehr gut mit der berechneten $\text{HW}, \lambda_{max}(R)$ -Kurve übereinstimmen, aber entgegen der Erwartungen nicht mit der experimentell in Meßgeometrie (Meßlicht II) ermittelten Kurve ermittelten. Dieses voneinander abweichende Verhalten der experimentell ermittelten Kurven kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen weist die in Meßgeometrie (Meßlicht I) ermittelte größere Halbwertsbreite auf die Möglichkeit einer Ortsabhängigkeit der Partikelgröße in $(0, z)$ -Richtung hin, über die bei dieser Messung gemittelt wird, während bei der Messung in Meßgeometrie (Meßlicht III) bei einer Probendicke von $20 \mu\text{m}$ eine nahezu konstante Partikelgröße vorliegt und damit keine Mittelung erfolgt. Zum anderen spricht die starke langwellige Verschiebung der Maximumspositionen der in Meßgeometrie (Meßlicht I) ermittelten Werte im Vergleich zu denen in Meßgeometrie (Meßlicht II) ermittelten dafür, daß nicht exakt die identischen Bereiche des Bestrahlungsortes untersucht wurden. Dies ist möglich, denn bei der Präparation des Querschnittspräparates kann nicht vollständig gewährleistet werden, daß der zentrale Bereich ($r = 0, z = 0$) vom Präparat erfaßt wird. Die Überprüfung, welche Ursache die genannte Beobachtung bedingt, ist jedoch nur im ersten Falle möglich. Dazu wurde die reziproke Halbwertsbreite als Partikelradius in Abhängigkeit von der Ortskoordinate z in

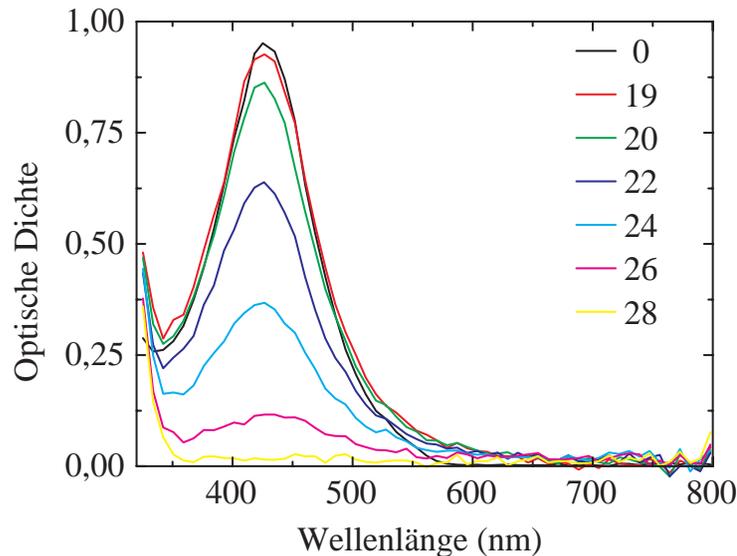


Abbildung 4.10.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge, gemessen an einem Querschnittspräparat, das den zentralen Bereich eines Bestrahlungsortes ($P = 1,4 W, t = 10 s, \omega = 390 \mu m$) enthält; Parameter an den Kurven ist der Abstand z von der ursprünglichen Glasoberfläche in μm

Abbildung 4.12 dargestellt. Die experimentell ermittelte Ortsabhängigkeit des Partikelradius ist als rote Kurve und zum Vergleich ist zusätzlich der berechnete Temperaturverlauf in $(0, z)$ -Richtung eingezeichnet. Die Ortsabhängigkeit des Partikelradius besitzt zwei Maxima bei $z = 0 \mu m$ bzw. $z = 22 \mu m$. Das bedeutet, daß in die Tiefe des Glases eine Partikelgrößenverteilung existiert. Die gezeigte Ortsabhängigkeit des Partikelradius in das Innere des Glases ist typisch auch für andere Bestrahlungsparameter, es variiert nur die maximale Dicke der partikelhaltigen Schicht. Insbesondere ist die Abnahme des Partikelradius bei $z = 5 \mu m$ in allen Fällen konstant, dies deutet auf den Einfluß des Konzentrationsprofils der Silberionen nach dem Ionenaustausch hin. Die Abweichung vom mittleren Partikelradius (grüne Kurve) beträgt maximal 9%. Nach Abbildung 4.11 besitzen die Silberpartikel damit einen Radius im Bereich $0,4 nm \leq R \leq 0,6 nm$. Aufgrund der geringen absoluten Variation des Partikelradius ($\pm 0,1 nm$) kann der Partikelradius für die Auswertung von Spektren, die in der Meßgeometrie (Meßlicht I) ermittelt werden, als konstant angesehen werden. Durch die laserstrahlinduzierte Erwärmung der Glasoberfläche wurde eine nahezu konstante Konzentration an Silberpartikeln in Abhängigkeit von der Ortskoordinate z erzeugt. In Abbildung 4.13 ist die Partikelkonzentration als Funktion der Ortskoordinate z aufgetragen, zusätzlich eingezeichnet ist der berechnete Temperaturverlauf in $(0, z)$ -Richtung. Die Form des Konzentrationsprofils in einem ionenausgetauschten Glas nach einer Temperaturbehandlung des Glases nahe der Transformationstemperatur T_g ist der vom Diffusionsprofil geprägten Form der Ortsabhängigkeit der Silberionenkonzentration ähnlich. Das nach laserstrahlinduzierter Erwärmung des Glases beobachtete nahezu kastenförmige Konzentrationsprofil der Silberpartikel weicht von dieser Form stark ab. Damit kann bei der Auswertung der in Meßgeometrie (Meßlicht I) gemessenen Spektren von einer konstanten Konzentration an Silberpartikeln im untersuchten Bereich ausgegangen werden. Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die Eigenschaften der laserstrahlinduzierten Silberpartikel bezüglich Größe und Konzentration im zu untersuchenden Bereich ($-10 \mu m \leq r \leq +10 \mu m, z = 0 \mu m$) nahezu homogen sind. Dieses Ergebnis ist Grundlage der Diskussion und der Auswertung der folgenden Abschnitte.

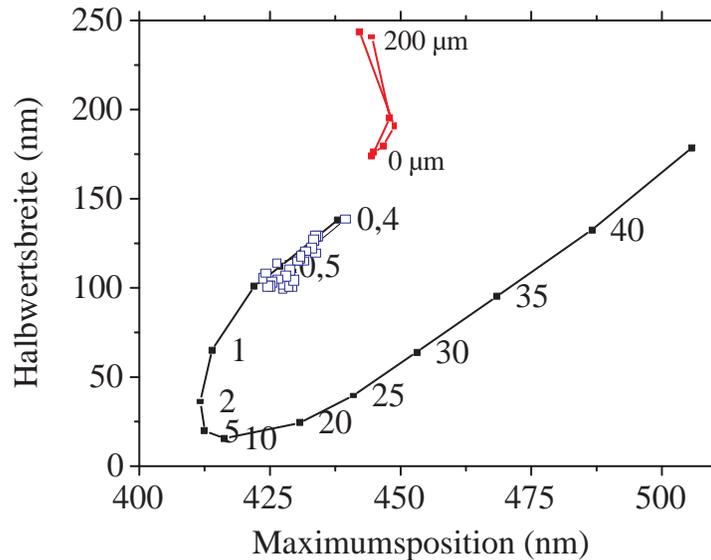


Abbildung 4.11.: Halbwegsweite als Funktion der Maximumsposition; eingezeichnet sind die berechnete $HW_{\lambda_{max}}(R)$ -Kurve (schwarz) und die in Meßgeometrie (Meßlicht II) (rot) bzw. (Meßlicht III) (blau) ermittelten Bandenparameter

4.4.3. Abhängigkeit der Silberpartikelbildung von der experimentellen Ausgangssituation und den Bestrahlungsbedingungen

Nachdem in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, daß die Methode der Mikrospektrophotometrie unter Verwendung der Meßgeometrie (Meßlicht I) prinzipiell für die Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung geeignet ist, soll in diesem Abschnitt mit Hilfe dieser Methode die Abhängigkeit der Silberpartikelbildung von der experimentellen Ausgangssituation im Glas und den Bestrahlungsbedingungen untersucht und anschließend diskutiert werden. Die Bestrahlungsexperimente wurden mit Proben der Bezeichnung A, B, C unter den in Abschnitt 4.2.2 genannten Bedingungen durchgeführt. Die Abbildung 4.14 zeigt jeweils das Feld an Bestrahlungsparametern, in dem eine laserstrahlinduzierte Partikelbildung im Falle unterschiedlicher experimenteller Ausgangssituationen im Glas beobachtet werden kann. Es ist die Bestrahlungsdauer als Funktion der Laserleistung dargestellt. Der Parameter an den Kurven entspricht der Ausgangskonzentration an ionischem Silber¹⁰ vor der Bestrahlung. Die eingetragenen Meßwerte stellen jeweils das Paar an Bestrahlungsparametern ($P_{Schwelle}$, $t_{Schwelle}$) dar, bei dem gerade eine Bildung von Silberpartikeln beobachtet werden kann. Der Nachweis der Partikelbildung erfolgte mit Hilfe spektralphotometrischer Messung in Meßgeometrie (Meßlicht I) durch Ermittlung der für Silberpartikel typischen Absorptionsbande, die bei den jeweils kleinsten Werten der Bestrahlungsparameter beobachtet werden konnte. Das Ergebnis der Untersuchung der laserstrahlinduzierten Partikelbildung der Proben A ist in Abbildung 4.14 durch gefüllte Symbole für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen an ionischem Silber im Glas vor der Bestrahlung dargestellt. Die schwarze Kurve in Abbildung 4.14 wurde durch numerische Anpassung einer Exponentialfunktion an die experimentellen Daten erzeugt und stellt eine untere Grenze der Bestrahlungsparameter für die Silberpartikelbildung für den Probenotyp A dar. In dem Bereich oberhalb der Kurve ist die laserstrahlinduzierte Bildung von Silberpartikeln immer zu beobachten (hellgrau schraffierter Bereich). Es ist zu erkennen, daß die experimentell ermittelten Werte im Rahmen des Meßfehlers für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen nicht voneinander verschieden sind. Damit kann geschlußfolgert werden, daß das Einsetzen der laserstrahlinduzierten Partikelbil-

¹⁰Die Konzentration an ionischem Silber in Glas wird im folgenden äquivalent als Konzentration des Silbernitrats während des Tieftemperaturionenaustausches angegeben, da die Konzentration an ionische Silber nach dem Tieftemperaturionenaustausch ortsabhängig ist (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Konzentration an ionischem Silber unmittelbar in der Oberfläche des Glases ($r = 0 \mu m$, $z = 0 \mu m$) ist in Tabelle 4.2.1 angegeben.

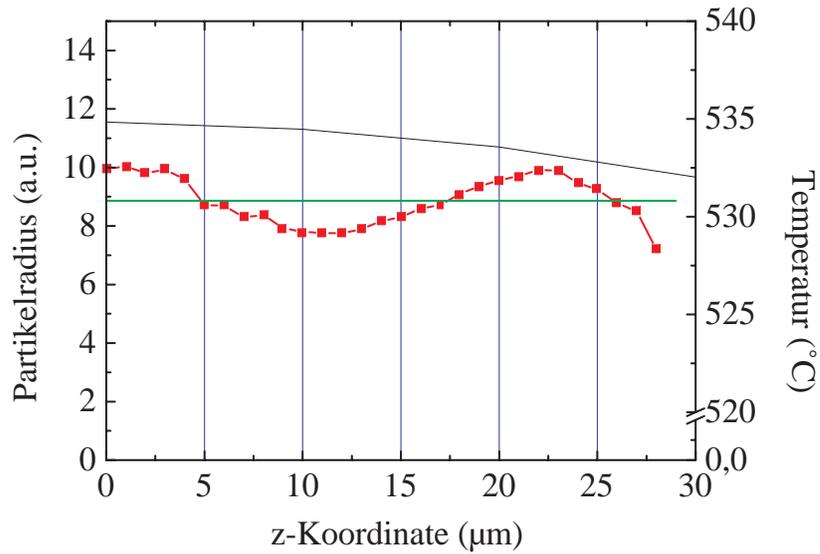


Abbildung 4.12.: Partikelradius als Funktion der Ortskoordinate z ; rot: experimentell ermittelte Ortsabhängigkeit des Partikelradius; schwarz: berechneter Temperaturverlauf in $(0, z)$ -Richtung

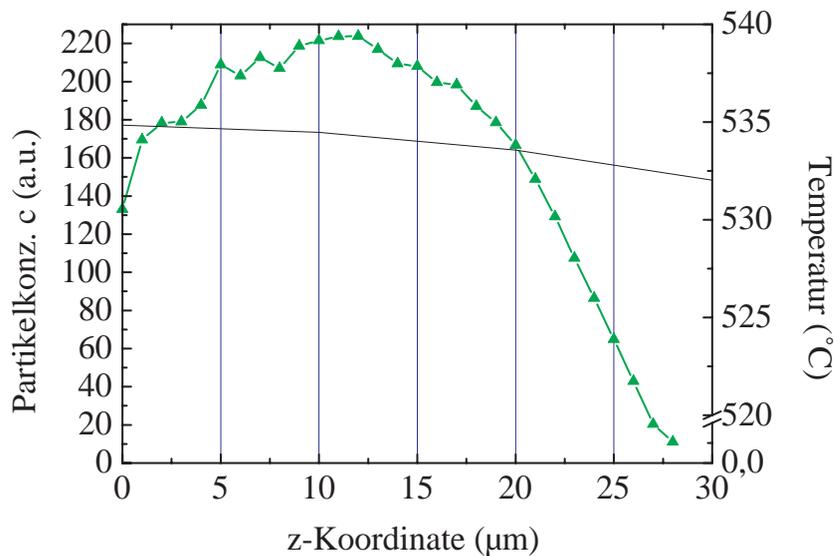


Abbildung 4.13.: Konzentration des in Partikeln ausgeschiedenen Silbers als Funktion der Ortskoordinate z ; zusätzlich eingezeichnet ist der berechnete Temperaturverlauf in $(0, z)$ -Richtung (schwarz)

dung von der absoluten Silberionenkonzentration im untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig ist. Die laserstrahlinduzierte Bildung von Silberpartikeln konnte für alle Ausgangskonzentrationen an Silberionen im Glas nachgewiesen werden, bis auf die Konzentration von 0,2 %. Es ist wahrscheinlich, daß auch in diesem Fall eine Partikelbildung stattfindet, die aber auf Grund der geringen Konzentration an gebildeten Silberpartikeln nicht mehr mit Hilfe der Mikroskopspektralphotometrie nachgewiesen werden kann. Weiterhin kann festgestellt werden, daß die Bildung der Silberpartikel in Abhängigkeit von den Bestrahlungsparametern ein Schwellverhalten zeigt. Das bedeutet, daß bei konstanter Laserleistung die Bildung der Partikel erst nach einer gewissen Zeit, im folgenden als Inkubationszeit bezeichnet, einsetzt. Die Schwellparameter der Silberpartikelbildung sind durch eine exponentielle Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer von der Laserleistung gekenn-

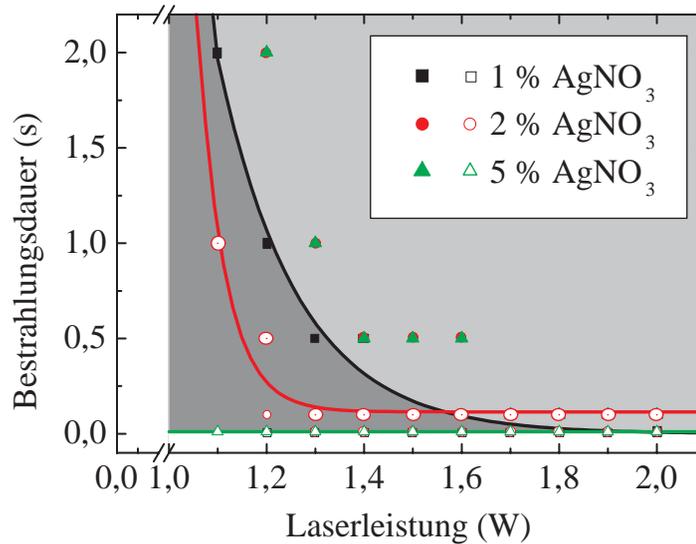


Abbildung 4.14.: Bestrahlungsdauer als Funktion der Laserleistung; Die experimentell ermittelten Werte kennzeichnen die Schwellparameter der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung; schwarze Kurve, gefüllte Symbole: Probenotyp A, grüne Kurve, offene Symbole: Probenotyp B, rote Kurve: Probenotyp C

zeichnet. Dieses Schwellverhalten ist in der Literatur bisher nicht erwähnt und kann verschiedene Ursachen haben:

1. Es ist denkbar, daß das Schwellverhalten durch den Prozeß der laserstrahlinduzierten Erwärmung bedingt ist. Die Abbildung 3.19 zeigt, daß die Erwärmung der bestrahlten Glasoberfläche zwar sehr schnell erfolgt, aber doch in endlichen Zeiten. Es ist also möglich, daß die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsprozesses der Silberionen dieses Schwellverhalten verursacht.
2. Das Schwellverhalten kann jedoch auch durch die Natur des Bildungsprozesses der Silberpartikel hervorgerufen werden. Daß es bisher nicht beobachtet wurde, könnte daran liegen, daß bisher noch keine Untersuchungen zur Silberpartikelbildung in so kurzen Zeiten durchgeführt wurden.

Anhand eines Beispiels der zeitlichen Entwicklung der gemessenen Absorptionsspektren bei einer konstanten Laserleistung ($P = 1,5 \text{ W}$) sollen mögliche Ursachen des Schwellverhaltens diskutiert werden. In Abbildung 4.15 ist die Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer ($t = 0,01\text{s}, 0,1\text{s}, 0,5\text{s}, 1\text{s} - 10\text{s}$) dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bis zu einer Bestrahlungsdauer von 0,1 s die Kurven mit der Kurve, die am unbestrahlten Bereich gemessen wurde (schwarz gekennzeichnet), übereinstimmen. Erst ab einer Bestrahlungsdauer von 0,5 s ist ein Ansteigen der Optischen Dichte im Bereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ zu beobachten. Ursache dieses Verhaltens ist die einsetzende Reduktion des ionischen Silbers zu atomarem Silber und damit dem Ausprägen der für atomares Silber typischen Absorptionsbande, im folgenden Silberatombande¹¹ genannt (siehe Abschnitt 2.1.2). Erst nach einer Bestrahlungsdauer von $t = 1\text{s}$ ist das Entstehen der für die Existenz von Silberpartikeln typischen Absorptionsbande zu beobachten, diese wird im folgenden als Silberpartikelbande bezeichnet. Dieses zeitlich nacheinander Ausprägen der Silberatom- und Silberpartikelbande wird in allen Bestrahlungsexperimente am Probenotyp A (außer bei 0,2 % AgNO_3) beobachtet. Insbesondere ist festzustellen, daß in allen Fällen die Entstehung der Silberpartikelbande erst auftritt, wenn der langwellige Teil der Silberatombande bei einer Wellenlänge von 300 nm einen Wert der Optische Dichte

¹¹Aufgrund des begrenzten Meßbereiches des Mikroskopspektralphotometers im ultravioletten Spektralbereich ist nur ein langwelliger Teil dieser Bande meßbar.

von 0,3 überschreitet. Es ist daher zu vermuten, daß die Partikel- bzw. Keimbildung erst ab einer bestimmten Schwellkonzentration von Silberatomen im Glas eintritt. Die Zeit bis zum Erreichen der Schwellkonzentration entspräche dann der Inkubationszeit. Die Abhängigkeit der Inkubationszeit von der Laserleistung, also der Temperatur des Bestrahlungsortes, könnte dann mit einer Temperaturabhängigkeit der Reduktion der Silberionen zu Atomen begründet werden. Eine endgültige Aussage zur Ursache des Schwellverhaltens ist jedoch nur durch Simulation des Partikelbildungsprozesses möglich. In Kapitel 5 ist daher diese Problemstellung Gegenstand der Untersuchungen. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer ($t \geq 0,5 \text{ s}$) ist ein Abbau der Silberatombande und ein Ansteigen der Silberpartikelbande zu beobachten. Das bedeutet, daß in zunehmenden Maße atomares Silber in Form von Silberpartikeln ausgeschieden wird. Dieser Vorgang erfolgt scheinbar in kürzeren Zeiten, als die Reduktion des ionischen Silbers atomares Silber produzieren kann, da eine stetige Abnahme der Silberatombande zu beobachten ist. Ab einer Bestrahlungsdauer von $t = 4 \text{ s}$ ist eine beginnende Erschöpfung des Reservoirs an ionischem Silber zu erkennen, da die Optische Dichte im Bereich $\lambda \leq 350 \text{ nm}$ negativ ist. Der Umwandlungsprozeß von atomarem Silber zu Silberpartikeln ist durch das Entstehen eines isobestrischen Punktes bei einer Wellenlänge von $\lambda \approx 330 \text{ nm}$ gekennzeichnet.

Die Untersuchung der laserstrahlinduzierten Partikelbildung am Probenotyp B zeigt im Gegensatz zum Verhalten des Probenotyps A kein Schwellverhalten der Partikelbildung (grüne Kurve und offene Symbole in Abbildung 4.14). In diesem Fall ist bereits bei einer Bestrahlung der Dauer von 10 ms eine Partikelbildung unabhängig von der verwendeten Laserleistung zu beobachten. Der dunkelgrau gekennzeichnete Bereich oberhalb der grünen Kurve charakterisiert damit das Feld der Bestrahlungsparameter, in dem eine Partikelbildung stimuliert werden kann. Auch in diesem Fall existiert, wie im Fall des Probenotyps A, keine Abhängigkeit des Einsetzens der laserstrahlinduzierten Partikelbildung von der absoluten Silberionen bzw. -atomkonzentration. Anhand der zeitlichen Entwicklung der gemessenen Absorptionsspektren bei einer konstanten Laserleistung ($P = 1,5 \text{ W}$) sollen mögliche Ursachen dieses Verhaltens diskutiert werden. In Abbildung 4.16 ist die Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp B (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer ($t = 0,01 \text{ s}, 0,1 \text{ s}, 0,5 \text{ s}, 1 \text{ s} - 10 \text{ s}$) dargestellt. Es ist zu erkennen, daß im gesamten untersuchten Zeitintervall der Bestrahlungsdauer die Existenz der Silberpartikelbande nachgewiesen werden kann. Für $t \leq 0,5 \text{ s}$ überlagern sich Silberatombande und Silberpartikelbande. Die Silberatombande ist jedoch wesentlich weniger stark ausgeprägt als beim Probenotyp A (siehe Abbildung 4.15). Die Ursache dieses Effektes ist, daß die Reduktion der Silberionen durch die thermische Vorbehandlung der Proben vom Typ B im Vergleich zu Typ A bereits teilweise erfolgte. Da in Abbildung 4.16 Differenzspektren dargestellt sind, ist die durch thermische Vorbehandlung erzeugte Silberatombande nicht sichtbar (siehe Abschnitt 4.3). Durch die laserstrahlinduzierte Erwärmung kann damit nur der Teil an Silberionen reduziert werden, der nach der thermischen Vorbehandlung noch existiert. Es ist zu schlußfolgern, daß durch die thermische Vorbehandlung eine Silberatomkonzentration im Glas erzeugt wurde, die größer ist als die für die Partikelbildung notwendige Schwellkonzentration. So ist zu erklären, daß in jedem Bestrahlungsexperiment eine Partikelbildung beobachtet wird. Diese Schlußfolgerung ist ein weiteres Indiz für die Existenz einer für die Partikelbildung notwendigen Schwellkonzentration an Silberatomen. Am Probenotyp C kann ein ähnliches exponentielles Schwellverhalten der laserstrahlinduzierten Partikelbildung festgestellt werden (rote Kurve in Abbildung 4.14) wie am Probenotyp A. Die Partikelbildung kann jedoch schon bei niedrigeren Werten der Laserleistung als beim Probenotyp A beobachtet werden. Dies liegt vermutlich daran, daß auf Grund der stark erhöhten Konzentration an Reduktionsmitteln im Glas im Vergleich zu Probenotyp A die Reduktion der Silberionen in höherem Maße ablaufen kann und damit die Schwellkonzentration bereits bei Bestrahlung mit niedrigen Bestrahlungsbedingungen überschritten wird. Die zeitliche Abhängigkeit der Absorptionsspektren zeigt (siehe Abbildung 4.17), daß ähnlich wie beim Probenotyp A eine zeitliche Aufeinanderfolge beim Entstehen der Silberatom- bzw. Silberpartikelbande auftritt. Es werden jedoch verursacht durch die stark erhöhte Konzentration an Reduktionsmitteln höhere Konzentrationen an Silberatomen erzeugt. Dementsprechend tritt der Abbau der Silberatombande durch Partikelbildung erst bei höherer Bestrahlungsdauer auf.

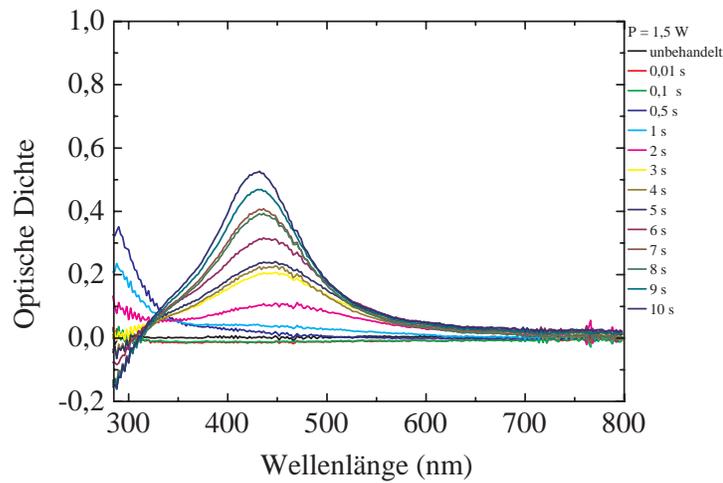


Abbildung 4.15.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer

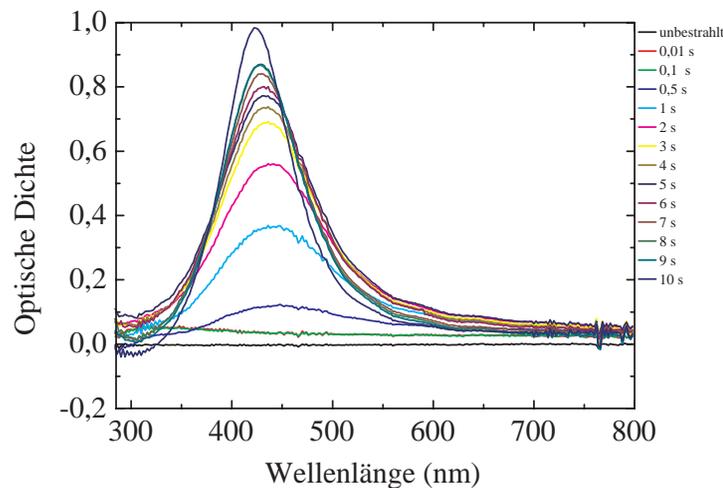


Abbildung 4.16.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp B (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer

4.4.4. Kinetik der Partikelbildung

Im folgenden Abschnitt wird die mit Hilfe der Ergebnisse der spektralphotometrischen Untersuchung aus Abschnitt 4.4.3 ermittelte Partikelgröße und -konzentration in Abhängigkeit von den Bestrahlungsparametern Laserleistung und Bestrahlungsdauer, also letztlich der Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung, und der experimentellen Ausgangssituation dargelegt und diskutiert. Die Untersuchung dieser Abhängigkeiten erfolgt mit dem Ziel, neue Erkenntnisse über die Kinetik der Bildung von Silberpartikeln in Glas zu gewinnen und diese für eine Strukturierung des Systems Silberpartikel in Glas auszunutzen. In der Literatur existieren nur einige wenige theoretische (z.B. [Kre76], [Mau58]) bzw. experimentelle Untersuchungen (z.B. [Kle86])

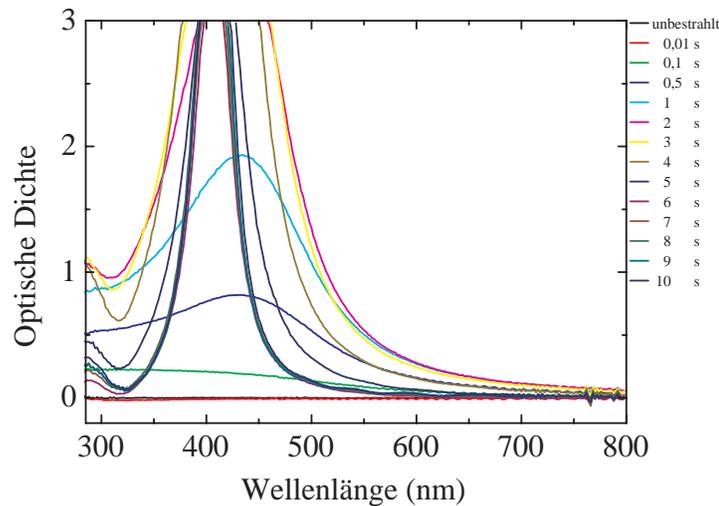


Abbildung 4.17.: Optische Dichte als Funktion der Wellenlänge gemessen mit Hilfe der Meßgeometrie (Meßlicht I) an verschiedenen Bestrahlungsorten am Probenotyp C (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Dauer

zur Kinetik der Silberpartikelbildung in Glas. Diese Untersuchungen wurden ausschließlich mit Hilfe einer stationären isothermen Temperaturbehandlung des silberionenhaltigen Glases durchgeführt. Es ist zu erwarten, daß sich die Ergebnisse der laserstrahlinduzierten Partikelbildung erheblich von diesen unterscheiden. Da im Fall der laserstrahlinduzierten Partikelbildung die Temperaturbehandlung durch die Dynamik der instationären, laserstrahlinduzierten Erwärmung der Glasoberfläche geprägt ist.

4.4.4.1. Partikelgröße

Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt aus den bereits in Abschnitt 4.4.2 angeführten Gründen aus dem Reziproken der Halbwertsbreite der gemessenen Silberpartikelbanden. Der erste Teil dieses Abschnitts beinhaltet die Diskussion der Abhängigkeit der Partikelgröße von den verwendeten Bestrahlungsbedingungen und der folgende Teil die Untersuchung der Abhängigkeit der Partikelgröße von verschiedenen experimentellen Ausgangssituationen.

Abhängigkeit der Partikelgröße von den Bestrahlungsbedingungen

Die Bestimmung der Partikelgröße aus den Silberpartikelbanden zeigt, daß bei jeweils verschiedener experimenteller Ausgangssituation eine qualitativ ähnliche Abhängigkeit der Partikelgröße von den Bestrahlungsbedingungen existiert. Aus diesem Grund erfolgt die Diskussion dieser Abhängigkeit beispielhaft am Fall eines Bestrahlungsexperimentes, das an einer Probe des Typs A (2% AgNO_3) durchgeführt wurde. Da in der folgenden Diskussion die Partikelgröße in relativen Einheiten angegeben wird, soll zuerst qualitativ gezeigt werden, in welchem Größenbereich sich die absoluten Radien der gebildeten Partikel befinden. Dazu wurde in Abbildung 4.18 die aus den Silberpartikelbanden ermittelten Werte der Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition der Banden aufgetragen (rote Kurve). Die Silberpartikelbanden wurden an verschiedenen Bestrahlungsorten nach einer Bestrahlung der Dauer 5 s mit jeweils unterschiedlicher Laserleistung ($P = 1,4 \text{ W} - 2, 1 \text{ W}$) gemessen. Die Parameter an den einzelnen Meßwerten entsprechen der Laserleistung und in Klammern ist die entsprechend berechnete Oberflächentemperatur des Bestrahlungsortes angegeben (siehe Abbildung 3.20). Zum Vergleich ist die $\text{HW}_{\lambda_{max}}(R)$ -Kurve eingetragen, deren Parameter der Partikelradius

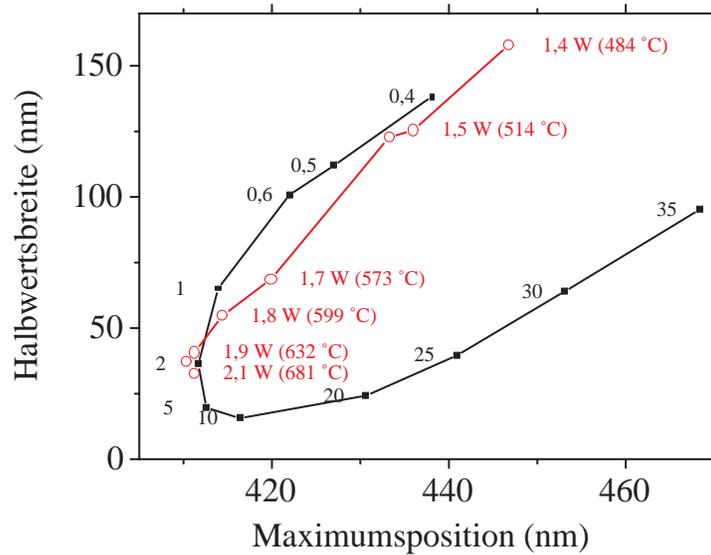


Abbildung 4.18.: Halbwertsbreite als Funktion der Maximumsposition ermittelt aus Silberpartikelbanden, die an verschiedenen Bestrahlungsorten nach einer Bestrahlung der Dauer 5 s mit jeweils unterschiedlicher Laserleistung ($P = 1,4 \text{ W} - 2,1 \text{ W}$) an einer Probe vom Typ A ($2\% \text{ AgNO}_3$) gemessen wurden

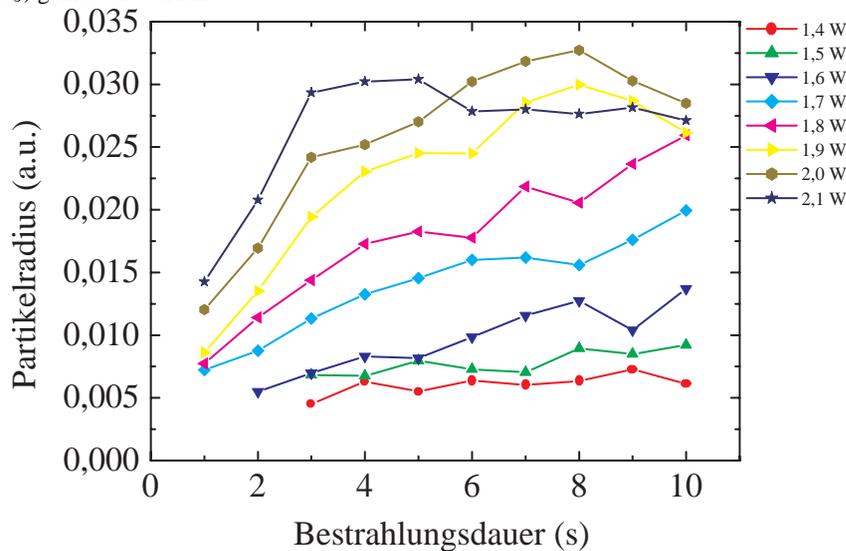


Abbildung 4.19.: Partikelradius als Funktion der Bestrahlungsdauer bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A ($2\% \text{ AgNO}_3$) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Laserleistung; Kurvenparameter ist die Laserleistung in W

in nm ist. Wie schon in Abschnitt 4.4.2 diskutiert, weichen experimentell ermittelte und berechnete Werte relativ stark voneinander ab. Es kann jedoch festgestellt werden, daß die gebildeten Partikel einen Radius besitzen, der in einem Größenbereich von $R \leq 5 \text{ nm}$ liegt. Weiterhin ist zu erkennen, daß bei konstanter Bestrahlungsdauer mit zunehmender Laserleistung bzw. Temperatur der Radius der gebildeten Silberpartikel zunimmt. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, ist die zeitliche Abhängigkeit des Partikelradius, also Partikelradius als Funktion der Bestrahlungsdauer, bei jeweils konstanter Laserleistung in Abbildung 4.19 dargestellt. Es ist zu beobachten, daß der Partikelradius mit zunehmender Bestrahlungsdauer bei jeweils konstanter Laserleistung $P \leq 1,8 \text{ W}$ wächst und einem Sättigungswert zustrebt. Dieses Verhalten entspricht der in der Literatur (z.B. [Kle86], [Mau58]) beschriebenen isothermen Zeitabhängigkeit des Wachstums von Silberpartikeln in Glas qualitativ. Das hier beobachtete Ergebnis unterscheidet sich jedoch in der für die Bildung und das Wachstum der Silberpartikel benötigten Dauer der thermischen Behandlung. Während

die Ergebnisse in der Literatur zeigen, daß dazu eine thermische Behandlung bei typischerweise 550°C der Dauer von mehreren hundert Stunden notwendig ist, wird bei der laserstrahlinduzierten Erwärmung eine Partikelbildung und ein Sättigungsverhalten des Partikelwachstums bereits nach wenigen Sekunden beobachtet. Die Ursache dieses Verhaltens ist in der laserstrahlinduzierten Erwärmung der Glasoberfläche begründet. Zum einen ist der Energieeintrag der Laserstrahlung in das Glas sehr effektiv und bedingt damit die starke Erwärmung der Glasoberfläche in sehr kurzen Zeiten, so daß die für die Partikelbildung notwendige Temperatur des Glases sehr schnell erreicht ist. Zum anderen ist es durch die kurzzeitige, lokale Erwärmung der Glasoberfläche möglich, sehr hohe Temperaturen ($T > 600^{\circ}\text{C}$) zu realisieren, ohne das Glas dabei in seiner Form zu ändern. Bei diesen Temperaturen läuft der Partikelbildungsprozeß in höherem Maße und damit mit höherer Geschwindigkeit ab. Diese Merkmale der laserstrahlinduzierten Erwärmung der Glasoberfläche sind mit der herkömmlichen thermischen Behandlung von Glas z.B. in elektrischen Widerstandsöfen nicht zu verwirklichen, so daß das beschriebene Partikelwachstum bisher nicht beobachtet werden konnte. Die Abbildung 3.19 macht weiterhin deutlich, daß es sich bei der laserstrahlinduzierten Erwärmung im Unterschied zur herkömmlichen isothermen Temperaturbehandlung um einen nichtstationären Prozeß ($T \neq \text{konstant}$) handelt. Damit ist zu erwarten, daß die Dynamik der Erwärmung die zeitliche Entwicklung des Partikelwachstums beeinflusst. Durch die Verwendung verschiedener Laserleistungen ist es möglich, den Einfluß unterschiedlicher Temperaturregime auf die Zeitabhängigkeit des Partikelwachstums zu untersuchen. Es stellt sich überraschenderweise bei Betrachtung der Abbildung 4.19 heraus, daß die Größe der Partikel nach abgeschlossener Wachstumsphase nahezu linear von der Laserleistung bzw. der Temperatur des Glases abhängt. Ab einer Laserleistung von $P > 1,8\text{ W}$ ist sogar zu beobachten, daß bei einer Bestrahlungsdauer $t \geq 5\text{ s}$ sich dem Partikelwachstum eine Verringerung des Partikelradius anschließt. Da dieser Effekt in allen Fällen bei Bestrahlungsbedingungen auftritt, die Temperaturen von $T \geq 650^{\circ}\text{C}$ nach Kapitel 3 entsprechen, ist zu vermuten, daß es zu einer Verkleinerung der Partikel durch thermisches Abdampfen von Silber aus dem Glas in die Umgebung kommt. Die Abhängigkeit des Partikelradius von der Temperatur der Glasoberfläche ist für unterschiedliche Temperaturregime (Laserleistungen) in Abbildung 4.20 dargestellt. Diese Abbildung wurde erzeugt, in dem aus den Bestrahlungsparametern der Abbildung 4.19 die entsprechende Oberflächentemperatur aus Abbildung 3.19 bestimmt wurde und dem jeweiligen Partikelradius zugeordnet wurde. Es ist zu erkennen, daß die Temperaturabhängigkeit des Partikelradius stark vom jeweils erzeugten Temperaturregime abhängt.

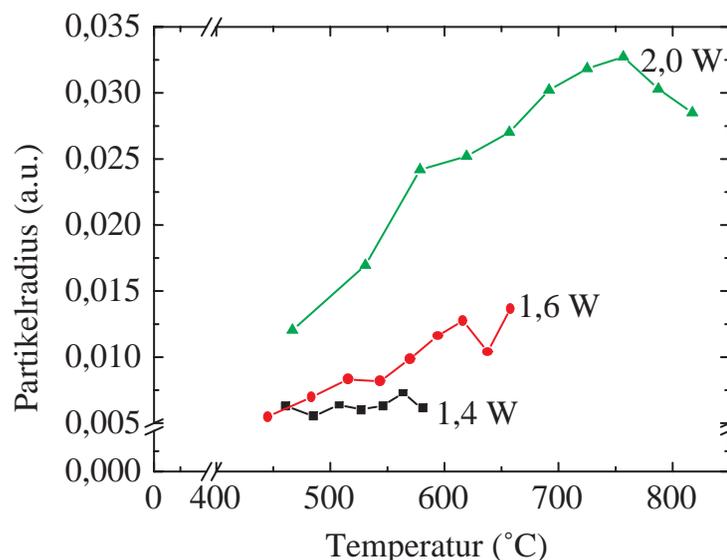


Abbildung 4.20.: Partikelradius als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit verschiedener Laserleistung

Abhängigkeit der Partikelgröße von der experimentellen Ausgangssituation

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der experimentellen Ausgangssituation, also der Ausgangskonzentration an ionischem und atomarem Silber sowie des Reduktionsmittels vor der Bestrahlung des Glases, zeigt bei Bestrahlung mit verschiedenen Laserleistungen (verschiedene Temperaturregime) einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Aus diesem Grund soll sie im folgenden am Beispiel einer Bestrahlung von Gläsern der Typen A, B und C mit einer Laserleistung von 1,6 W diskutiert werden. In der Abbildung 4.21 ist der Partikelradius als Funktion der Glasoberflächentemperatur, berechnet in Kapitel 3, für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen an ionischem (links) und atomarem Silber (rechts) aufgetragen. Es ist im linken Teil der Abbildung zu erkennen, daß die Kurven für verschiedene Ausgangskonzentrationen an ionischem Silber nahezu identisch sind. Es ist also keine Abhängigkeit des Partikelradius von verschiedenen Ausgangskonzentrationen an ionischem Silber im Glas festzustellen. Der rechte Teil der Abbildung zeigt, daß im Falle unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen an atomarem Silber Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven zu erkennen sind. Diese sind aber gering und besitzen auch keine systematische Abhängigkeit von der Konzentration an atomarem Silber, so daß auch in diesem Fall keine Abhängigkeit der Partikelgröße von verschiedenen Ausgangskonzentrationen an atomarem Silber beobachtet werden kann. Der Einfluß der verschiedenen

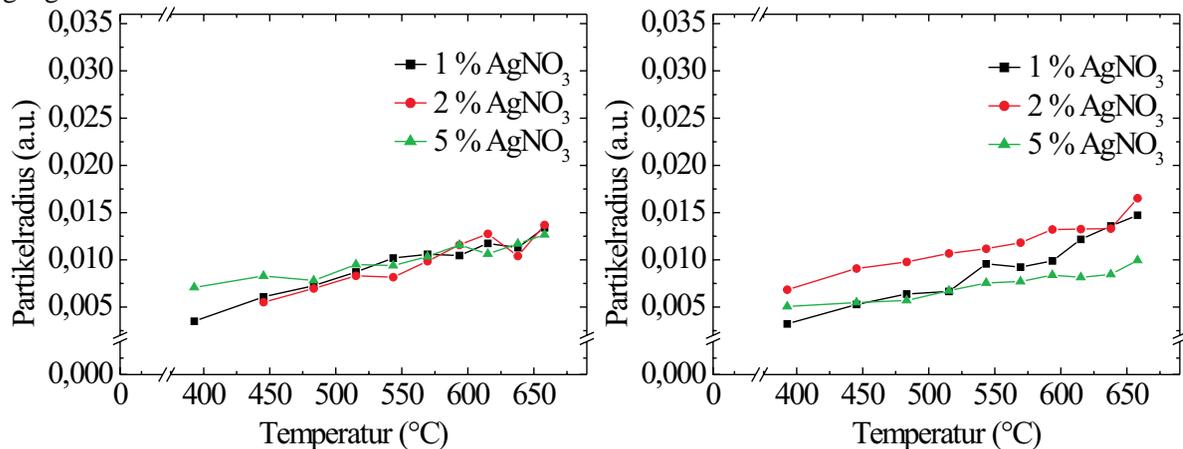


Abbildung 4.21.: Partikelradius als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (links) und des Typs B (rechts) für jeweils verschiedene Ausgangskonzentrationen an ionischem bzw. atomarem Silber im Glas

experimentellen Ausgangssituationen A, B und C (bei gleichem Gehalt an AgNO₃ während der Dotierung des Glases) auf das Partikelwachstum soll nun mit Hilfe der Abbildung 4.22 diskutiert werden. Es ist die Partikelgröße als Funktion der Oberflächentemperatur des Glases im Zentrum des Bestrahlungsortes für die Bestrahlung von drei verschiedenen Gläsern A, B und C mit einer Laserleistung von 1,6 W dargestellt. Das Glas A enthält nur ionisches Silber, B sowohl ionisches als auch atomares Silber und C besitzt eine sehr hohe Konzentration an Reduktionsmittel. Es ist festzustellen, daß in allen Fällen mit zunehmender Temperatur der Partikelradius wächst. Das Wachstum der Partikel ist jedoch stark abhängig von der jeweiligen experimentellen Ausgangssituation. Die schwächste Abhängigkeit des Partikelradius von der Temperatur des Glases ist an Proben des Typs A zu beobachten, die kein atomares Silber enthalten. Mit der Existenz von atomarem Silber im Glas (B) vor der Bestrahlung wächst der Partikelradius im Vergleich zu A. Am stärksten ist der Einfluß der Konzentration des Reduktionsmittels einzuschätzen. Die Erhöhung der Ausgangskonzentration an Reduktionsmittel führt zu größeren Partikelradien als im Falle A bzw. B.

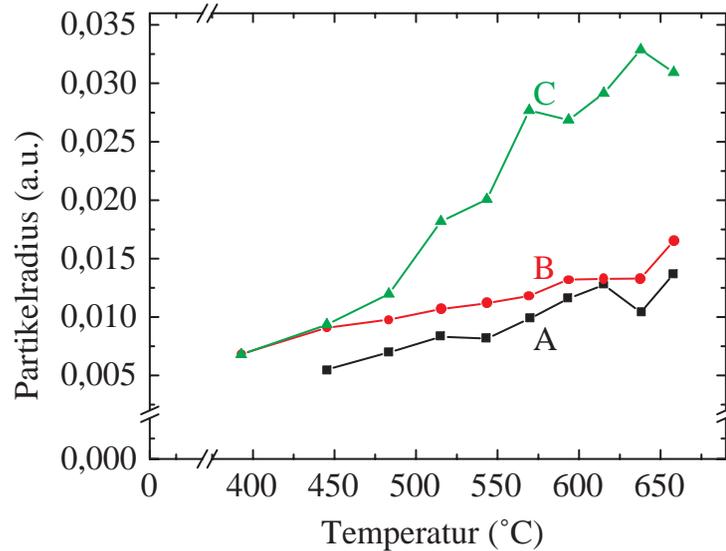


Abbildung 4.22.: Partikelradius als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs (2 % AgNO₃) A, B und C nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,6 W

4.4.4.2. Partikelkonzentration

Die Bestimmung der Partikelkonzentration als Funktion der Bestrahlungsbedingungen und der experimentellen Ausgangssituation erfolgte durch Auswertung des Flächeninhaltes unter den Silberpartikelbanden (siehe Kapitel 2). Daher wird die Partikelkonzentration im Folgenden in relativen Einheiten dargestellt. Der erste Teil dieses Abschnitt beinhaltet die Diskussion der Abhängigkeit der Partikelkonzentration von den verwendeten Bestrahlungsbedingungen und der folgende Teil die Untersuchung der Abhängigkeit der Partikelkonzentration von verschiedenen experimentellen Ausgangssituationen.

Abhängigkeit der Partikelkonzentration von den Bestrahlungsbedingungen

Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit der Partikelkonzentration von den Bestrahlungsbedingungen für

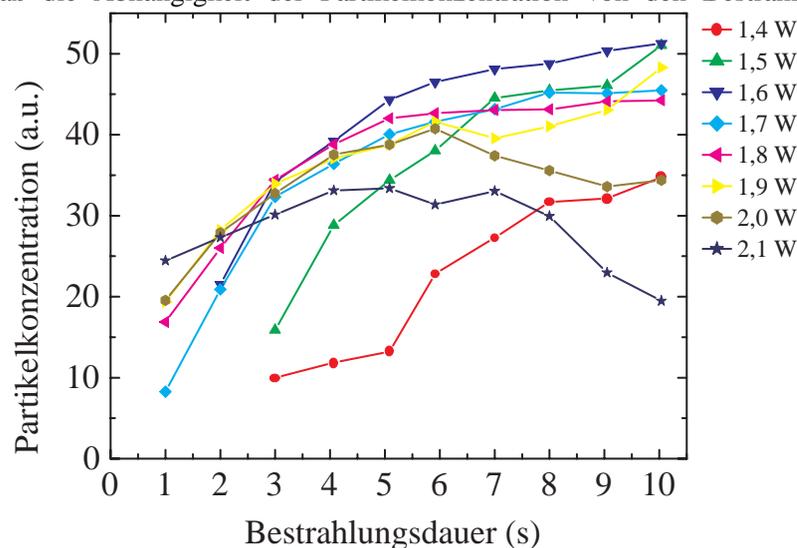


Abbildung 4.23.: Partikelkonzentration als Funktion der Bestrahlungsdauer bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO₃) nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Laserleistung; Kurvenparameter ist die Laserleistung in W

verschiedene experimentelle Ausgangssituationen qualitativ ähnlich ist. Daher erfolgt ihre Diskussion,

analog Abschnitt 4.4.4.1, am Beispiel der Bestrahlung einer Probe vom Typ (2% AgNO_3). Die Abbildung 4.23 enthält die Darstellung der Partikelkonzentration als Funktion der Bestrahlungsdauer, der Parameter der Kurven entspricht der Laserleistung in W. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Bestrahlungsdauer die Partikelkonzentration wächst und ähnlich dem Partikelradius einem Sättigungswert zustrebt. Im Unterschied zur Abhängigkeit des Partikelradius von den Bestrahlungsbedingungen hängt dieser Sättigungswert jedoch nicht von der verwendeten Laserleistung (Temperaturregime) ab¹². Das bedeutet, daß die Bildung und das Wachstum der Silberpartikel nach einer Laserbestrahlung der Dauer $t = 10$ s unabhängig vom verwendeten Temperaturregime abgeschlossen sind. Für Laserleistungen $P \geq 2,0$ W ist ab $t = 6$ s eine Abnahme der Partikelkonzentration zu beobachten, dies wird mit der bereits oben beschriebenen teilweisen Zerstörung der gebildeten Partikel interpretiert. Die Darstellung der Partikelkonzentration als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche für unterschiedliche Temperaturregime (Laserleistungen) zeigt jedoch, daß die Partikelkonzentration von der Geschwindigkeit der Erwärmung des Glases abhängt (siehe Abbildung 4.24). Die Geschwindigkeit, mit der sich das Glas erwärmt, ist nach Abbildung 3.20 linear abhängig von der Laserleistung. Es ist zu beobachten, daß für Laserleistungen $P < 2,0$ W ein ähnliches Verhalten wie bei der Temperaturabhängigkeit des Partikelradius beobachtet werden kann. Für $P \geq 2,0$ W ist festzustellen, daß die Partikelkonzentration im Vergleich zu $P < 2,0$ W durch Einsetzen der Partikelzerstörung geringer ist, bei jeweils konstanter Temperatur.

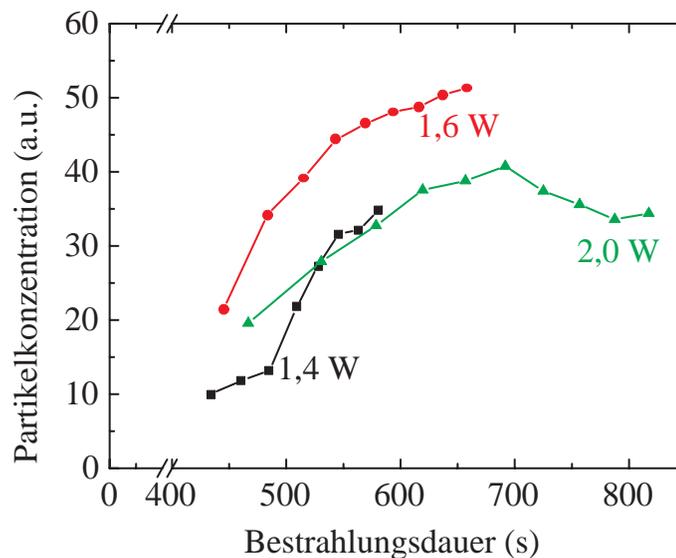


Abbildung 4.24.: Partikelkonzentration als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (2 % AgNO_3) nach Bestrahlung mit verschiedener Laserleistung

Abhängigkeit der Partikelkonzentration von der experimentellen Ausgangssituation

Die Abhängigkeit der Partikelkonzentration von der experimentellen Ausgangssituation zeigt bei Bestrahlung mit verschiedenen Laserleistungen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Aus diesem Grund soll sie analog zu Abschnitt 4.4.4.1 am Beispiel einer Bestrahlung von Gläsern der Typen A, B und C mit einer Laserleistung von 1,6 W diskutiert werden. In der Abbildung 4.25 ist die Partikelkonzentration als Funktion der Glasoberflächentemperatur für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen an ionischem (links) und atomarem Silber (rechts) aufgetragen. Es ist im linken Teil der Abbildung zu erkennen, daß die Partikelkonzentration mit zunehmender Temperatur wächst. Eine Ausnahme bildet der Fall 1% AgNO_3 , hier wird eine leichte Verringerung der Partikelkonzentration beobachtet. Da die Unterschiede zwischen den Kurven jedoch gering sind, wird geschlußfolgert, daß verschiedene Ausgangskonzentrationen an ionischem Silber keinen signifikanten Einfluß

¹²Es wird vermutet, daß die Partikelkonzentration für den Fall $P = 1,4$ W ebenfalls nach größerer Bestrahlungsdauer ($t > 10$ s) diesem Sättigungswert zustrebt.

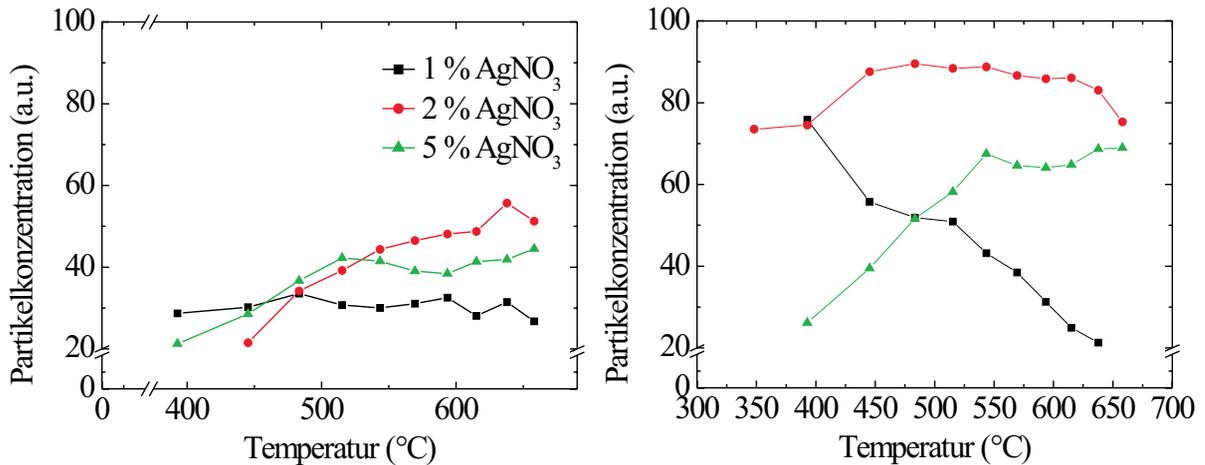


Abbildung 4.25.: Partikelkonzentration als Funktion Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A (links) und des Typs B (rechts) für jeweils verschiedene Ausgangskonzentrationen an ionischem bzw. atomarem Silber im Glas

auf die Konzentration der Silberpartikel besitzen. Im Gegensatz dazu zeigt der rechte Teil der Abbildung, daß verschiedene Ausgangskonzentrationen an atomaren Silber die Partikelkonzentration stark beeinflussen. Im Fall 1 % AgNO_3 ist die Abnahme der Partikelkonzentration mit zunehmender Temperatur ausgeprägt. Für 2% und 5% AgNO_3 nimmt dagegen die Partikelkonzentration mit zunehmender Temperatur zu. Dabei ist die Konzentration der Partikel bei 2% AgNO_3 wesentlich höher als bei 5 % AgNO_3 . Der Einfluß der

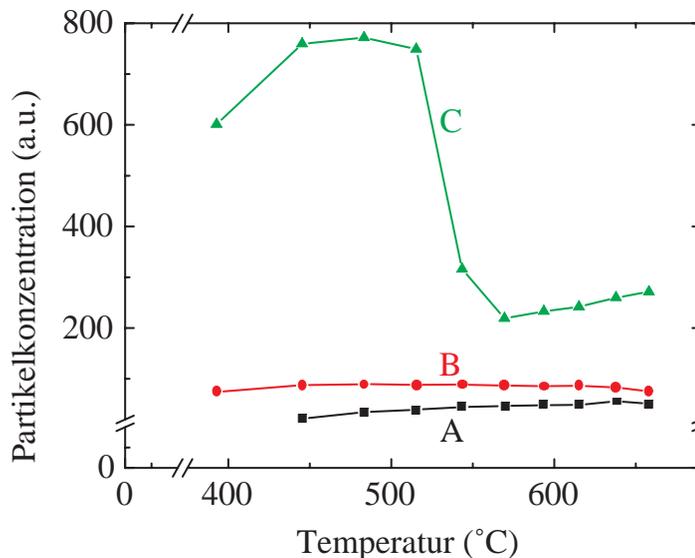


Abbildung 4.26.: Partikelkonzentration als Funktion der Temperatur der Glasoberfläche im Zentrum des Bestrahlungsortes bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs (2 % AgNO_3) A, B und C nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,6 W

verschiedenen experimentellen Ausgangssituationen A, B und C auf die Partikelkonzentration soll nun, analog Abbildung 4.22, mit Hilfe der Abbildung 4.26 diskutiert werden. Es ist die Partikelkonzentration als Funktion der Oberflächentemperatur des Glases für die Bestrahlung der drei verschiedenen Gläsern A, B und C mit einer Laserleistung von 1,6 W dargestellt. Es ist zu erkennen, daß in allen Fällen die Partikelkonzentration mit steigender Temperatur wächst. Die Abhängigkeit der Partikelkonzentration von der Temperatur ist im Fall A und B relativ schwach, während sie für den Fall C stark ausgeprägt ist. Im Fall C erhöht sich die Partikelkonzentration im Vergleich zu A und B nahezu um das achtfache. Das bedeutet, daß wie schon bei

der Abhängigkeit des Partikelradius beobachtet, die Konzentration des Reduktionsmittels offensichtlich eine entscheidende Rolle im Prozeß der Partikelbildung spielt. Ab $T \geq 500^\circ C$ tritt für den Fall C zusätzlich eine Abnahme der Partikelkonzentration auf. Dies wird mit der einsetzenden Partikelzerstörung interpretiert, die auf Grund der stark erhöhten Partikelkonzentration im Vergleich zu A und B eher beobachtet werden kann.

Bei der Kinetik des Partikelwachstums werden nach Kapitel 2 zwei verschiedene Wachstumsarten, homogenes bzw. heterogenes Wachstum, unterschieden. Um zu ermitteln, welchem Wachstumstyp durch die laserstrahlinduzierte Erwärmung eines silberionenhaltigen Glases bei jeweils verschiedenen experimentellen Ausgangssituation zugeordnet werden kann, wird die Abbildung 4.27 benutzt. Es ist entsprechend Abbildung 2.6 die Partikelkonzentration als Funktion des Partikelradius aufgetragen für verschiedene experimentelle Ausgangssituationen. Der Vergleich der Kurven der Abbildung 4.27 mit denen der Abbildung 2.6 zeigt, daß in allen Fällen das Partikelwachstum homogen ist. Das bedeutet, Keimbildung und Partikelwachstum laufen zeitlich parallel ab. Zusätzlich ist zu erkennen, daß sich nach dem Umlösungsprozeß noch ein weiterer Vorgang anschließt, in dem die Partikel weiter wachsen, ihre Konzentration jedoch drastisch sinkt.

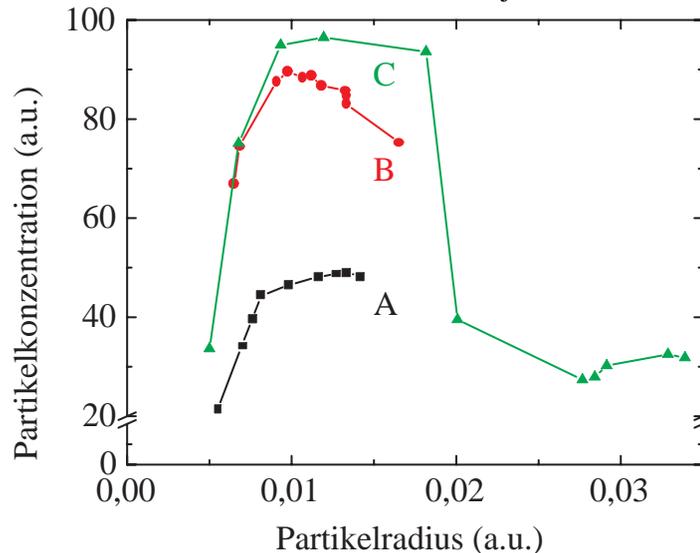


Abbildung 4.27.: Partikelkonzentration als Funktion des Partikelradius bestimmt mit Hilfe spektralphotometrischer Messung an Proben des Typs A, B und C (2% $AgNO_3$) nach Bestrahlung mit einer Laserleistung von 1,6 W

4.4.5. Zusammenfassung wesentlicher Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Glas kurz zusammengefaßt. Folgende Erkenntnisse wurden gewonnen:

1. Es erfolgte der Nachweis der laserstrahlinduzierten Bildung von Silberpartikeln in Glas.
2. Durch Bestimmung der Orts- bzw. Intensitätsabhängigkeit der Partikelgröße und -konzentration konnte gezeigt werden, daß die Methode der Mikroskopspektralphotometrie für den Nachweis der gebildeten Silberpartikel geeignet ist. Insbesondere ist festzustellen, daß die Existenz des durch Berechnung des laserstrahlinduzierten Temperaturverlaufes bestimmten Untersuchungsgebietes innerhalb eines Bestrahlungsortes bestätigt werden konnte.
3. Die Ermittlung der Bestrahlungsbedingungen für die laserstrahlinduzierte Partikelbildung in Abhängigkeit von verschiedenen experimentellen Ausgangssituation erlaubte es, Rückschlüsse auf den Partikelbildungsprozeß zu ziehen. Es wurde ein Schwellverhalten der Partikelbildung bei den Probentypen A und

C beobachtet. Dieses Verhalten wird durch die Annahme der Notwendigkeit einer Schwellkonzentration an Silberatomen im Glas für die Partikelbildung begründet. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Partikelbildung im Vergleich zur Reduktion der Silberionen mit höherer Geschwindigkeit stattfindet. Diese Interpretation ist durch Simulation des Partikelbildungsprozesses zu prüfen.

4. Es konnte gezeigt werden, daß durch starke Erhöhung der Konzentration an Reduktionsmitteln im Glas eine höhere Konzentration an Silberatomen und damit auch an Silberpartikeln erzielt werden kann. Das läßt den Schluß zu, daß im wesentlichen die Konzentration an Reduktionsmitteln im Glas entscheidend für die Konzentration an Silberpartikeln ist.

4.5. Technologische Anwendungsmöglichkeiten - Die farbige Innenbeschriftung

Nach der Diskussion der Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Glas soll anhand eines Beispiels ihr technologisches Anwendungspotential dargestellt werden. Die laserstrahlinduzierte Silberpartikelbildung erlaubt z.B. durch computergesteuerte Anordnung der partikelhaltigen Bereiche eine zerstörungsfreie Farbstrukturierung des Glases. Das dazu entwickelte Verfahren wird als *Farbige Innenbeschriftung* bezeichnet [BRB98], [RBG99], [Rai00]. Das Verfahren stellt eine Kombination von Tieftemperaturionenaustausch und lokal begrenzter, zerstörungsfreier Erwärmung der Glasoberfläche durch einen fokussierten CO₂-Laserstrahl dar und nutzt die herstellungsbedingte Eigenschaft des Floatglases aus, an der sogenannten Badseite eine extrem hohe Konzentration an reduzierend wirkenden Si²⁺-Ionen zu enthalten. Dadurch lassen sich in farblosem Glas farbige Pixel mit minimalem Durchmesser um 100 µm und weniger als 1 µm Tiefenausdehnung unmittelbar unter der Glasoberfläche erzeugen. Schrift- und Bildvorlagen können durch computergesteuerte Anordnung dieser Pixel im Glas reproduziert werden. Die auf diese Weise hergestellten Beschriftungen bzw. Dekorationen sind absolut kratzfest, chemisch so beständig wie das Floatglas selbst und temperaturbeständig bis dicht unterhalb T_g. Die Abbildung 4.28 enthält Fotografien von beschrifteten Gläsern. Hinsichtlich der Farbtöne ist man beschränkt auf Gelb bis Braun. Die Erzeugung anderer Farben erfordern die Partikelbildung aus anderen Metallen, die aber mit dieser Methode nach augenblicklichem Kenntnisstand nur noch mit Kupfer praktikabel ist. Sie führt dann zu einem roten Farbton (Struktur links unten in Abbildung 4.28).



Abbildung 4.28.: Durch CO₂-Laserbestrahlung erzeugte Farbstrukturen in ionenausgetauschtem Floatglas. Originalbreite der Glasstreifen : 20 mm

5. Simulation der Silberpartikelbildung in Glas

5.1. Motivation

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Glas bestätigen, daß es sich bei diesem Prozeß um einen sehr komplexen Vorgang handelt. Er besteht nach Kapitel 2 aus mehreren Teilprozessen, die zeitlich parallel und unter gegenseitiger Beeinflußung ablaufen. Damit ist zu verstehen, daß eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 4 nur sehr begrenzt möglich ist. Weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der Silberpartikelbildung könnten durch eine Simulation des Bildungsprozesses von Silberpartikeln in Glas erwartet werden. In der Literatur existieren zu Keimbildung bzw. Partikelwachstum von Silber- bzw. Goldpartikeln in verschiedenen Medien bereits einige theoretische Arbeiten (z.B. [Mau58], [Kre76], [PM98], [Ham58]). Sie können jedoch für den speziellen Fall der Ausscheidung von Silberpartikeln in einem silberionenhaltigen Glas nach Tieftemperaturionenaustausch nicht ohne Einschränkungen angewendet werden. Desweiteren ist ihre Erweiterung für den hier diskutierten Fall der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung nicht möglich. Aus diesen Gründen wird im folgenden Kapitel für den Fall der Ausscheidung von Silberpartikeln in einem silberionenhaltigen Glas nach Tieftemperaturionenaustausch unter isothermen Bedingungen ein mathematisches Modell der Silberpartikelbildung in Glas entwickelt, mit dem, nach entsprechender Erweiterung auf anisotherme Bedingungen, die laserstrahlinduzierte Silberpartikelbildung beschrieben werden kann. Der erste Abschnitt ist der Erläuterung des mathematischen Modells gewidmet. In den folgenden Abschnitten 5.3 bis 5.5 werden die berücksichtigten Teilprozesse der Partikelbildung und ihre Einbindung in das Modell dargelegt. Die numerische Umsetzung des mathematischen Modells erfolgt in Abschnitt 5.6. Anhand eines Beispiels werden in Abschnitt 5.7 Ergebnisse der Simulation unter isothermen Bedingungen und in Abschnitt 5.8 Ergebnisse der Simulation bei laserstrahlinduzierter Erwärmung vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden wesentliche Erkenntnisse kurz zusammenfassend in Abschnitt 5.9 aufgeführt.

5.2. Mathematisches Modell

Das mathematische Modell zur Ausscheidung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas berücksichtigt folgende zum Teil zeitlich parallel ablaufende Teilprozesse der Partikelbildung und deren gegenseitige Wechselwirkung:

1. die Reduktion von Silberionen zu Silberatomen,
2. die Bildung von Silberkeimen und
3. das Wachstum der Silberpartikel.

Die sich durch den Prozeß der nachträglichen Dotierung des Glases mittels Tieftemperaturionenaustausch ergebende Ortsabhängigkeit der Ausgangskonzentration an ionischem Silber wird nicht berücksichtigt. Es wird

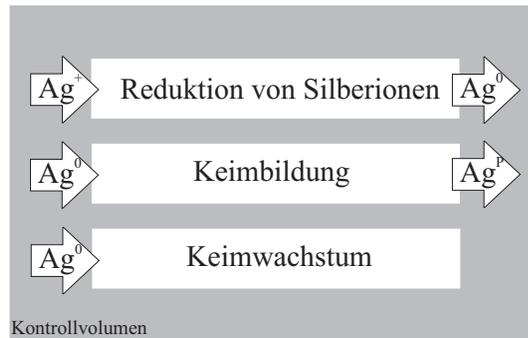


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der gegenseitigen Wechselwirkung der Teilprozesse während der Ausscheidung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas

vielmehr ein Kontrollvolumen im Glas betrachtet, das je nach experimenteller Ausgangssituation eine bestimmte Ausgangskonzentration¹ an homogen verteilten Silberionen, -atomen und reduzierend wirkenden bzw. bereits oxydierten Ionen enthält. Es wird angenommen, daß dieses Kontrollvolumen für den Fall der Partikelbildung unter isothermen Bedingungen eine konstante Temperatur besitzt bzw. im Fall der laserstrahlinduzierten Partikelbildung entsprechend der in Kapitel 3 berechneten zeitlichen Temperaturverläufe erwärmt wird. Dadurch erfolgt die Stimulation der oben angegebenen, thermisch aktivierbaren Teilprozesse. Die Wechselwirkung der Prozesse wird vermittelt durch die zeit- und temperaturabhängige Konzentration an ionischem und atomarem Silber sowie an reduzierend wirkenden und bereits oxydierten Ionen. In Abbildung 5.1 ist schematisch die gegenseitige Wechselwirkung der Teilprozesse veranschaulicht. Durch das Ablaufen der Reduktion wird die Konzentration an ionischem Silber c_{Ag^+} im Kontrollvolumen erniedrigt und gleichzeitig die Konzentration an atomarem Silber c_{Ag^0} erhöht. Der Prozeß der Keimbildung ist abhängig von der Konzentration an atomarem Silber, deren Wert durch das Ablaufen der Reduktion von Silberionen bestimmt ist, und verringert diese durch Zusammenlagerung von mehreren Silberatomen (Keimbildung). Das Reaktionsgleichgewicht der Reduktion wird somit durch den Prozeß der Keimbildung beeinflusst. Durch die Keimbildung wächst die Konzentration c_{Ag^p} an atomarem Silber, das in Form von Silberkeimen bzw. -partikeln ausgeschieden ist. Das weitere Wachstum der Silberpartikel durch Anlagerung von Silberatomen an bereits existierende Partikel verringert ebenfalls die Konzentration an atomarem Silber im Kontrollvolumen und beeinflusst damit das Ablaufen der Reduktion. Gleichzeitig wirkt das Wachstum der Partikel als Konkurrenzprozeß zur zeitlich parallel ablaufenden Keimbildung, da in beiden Vorgängen verfügbare Silberatome dem Gesamtsystem entzogen werden. Ziel der Simulation der Partikelbildung ist es, die zeitabhängige Veränderung der Konzentration an Silberionen und -atomen sowie der reduzierend wirkenden bzw. bereits oxydierten Ionen zu ermitteln. Mit dem Kenntnis dieser Vorgänge sollen die Wechselwirkungsmechanismen der einzelnen Teilprozesse der Partikelbildung geklärt werden. In Abschnitt 5.7.3 wird weiterhin geprüft, in welchem Maße aus den Ergebnissen der Simulation Schlußfolgerungen auf die optischen Eigenschaften von silberpartikelhaltigen Gläsern getroffen werden können.

¹Die Werte dieser Größen beziehen sich dabei auf die experimentell ermittelten Konzentration unmittelbar in der Glasoberfläche ($r = 0, z = 0$).

5.3. Reduktion der Silberionen

In Kapitel 2 wurden verschiedene Methoden für eine definierte Stimulation der Reduktion von Silberionen in einem Glas als ein Teilprozeß der Bildung von Silberpartikeln diskutiert. Der im Kapitel 4 untersuchte Fall der Reduktion der Silberionen durch glaseigene Reduktionsmittel ist in der Literatur mit Ausnahme einer Arbeit [Kle86] nicht untersucht. Diese beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung einer unter isothermen Bedingungen ablaufenden Reduktion von Silberionen durch glaseigene Reduktionsmittel innerhalb großer Beobachtungszeiträume (mehrere hundert Stunden) und einer einfachen Anpassung der experimentellen Ergebnisse durch ein Zeitgesetz. Sie dient als Anregung für die Simulation der Reaktionskinetik der laserstrahlinduzierten Reduktion von in Glas enthaltenen Silberionen, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden soll. Ziel dieser Simulation ist die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration an ionischem und atomarem Silber, aber auch an Ionen des Reduktionsmittels im Glas als erster Teilschritt im Prozeß der Silberpartikelabscheidung.

5.3.1. Differentialgleichungen

Die Reduktion von Silberionen im Glas durch glaseigene Reduktionsmittel, zweiwertige im Glas enthaltene Metallionen z.B. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} nach Kapitel 2, erfolgt thermisch aktiviert. Die reduzierend auf Silberionen wirkenden Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen sind zu 0,13 Gew.% als Fe_2O_3 bzw. MnO dem im Kapitel 4 verwendeten Gläsern A und B zugesetzt, während im untersuchten Bereich des Glases C Sr^{2+} -Ionen einer Konzentration von $\approx 1,5 \text{ Gew.}\%$ vorliegen. In [Kle86] wurde gezeigt, daß für Gläser des Typs A und B die Reduktion der Silberionen in Form einer Parallelreaktion erfolgt, d.h. sowohl Fe^{2+} - als auch Mn^{2+} -Ionen als Reduktionsmittel eine Rolle spielen². Dieses Ergebnis wurde unter der Annahme gewonnen, daß sich die beiden Teilreaktionen nicht gegenseitig beeinflussen und jeweils nur die Hinreaktion berücksichtigt wird. Dies kann jedoch für die mathematische Beschreibung der Reduktion als Teilprozeß der Silberpartikelbildung nicht angenommen werden, da die so berechnete Konzentration an atomarem Silber zu höheren Werten verfälscht würde. Daher soll im folgenden die zeitliche Änderung der Konzentration an Silberionen im Glas durch die Berechnung der Reaktionskinetik zweier zeitlich parallel ablaufender, sich wechselseitig beeinflussender Gleichgewichtsreaktionen unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit von Hin- und Rückreaktionen beschrieben werden. Für die chemischen Reaktionen der Gleichung 2.12 werden die entsprechenden Differentialgleichungen angegeben. Zusätzlich wird die zeitliche Änderung der Konzentration der Reaktionspartner durch Nukleation von Silberkeimen einer kritischen Größe, also der Einfluß der Keimbildung auf die Reduktion, berücksichtigt. Um zu prüfen, ob die Annahme einer Parallelreaktion auch in diesem Fall korrekt ist, wird neben der Annahme, daß zwei Reduktionsmittel für die Reduktion der Silberionen im Glas zu Verfügung stehen, auch die Reduktion durch ein Reduktionsmittel für das Beispiel der Fe^{2+} -Ionen betrachtet und beide Fälle mit experimentellen Daten verglichen. Zusätzlich kann die Berechnung der Einzelreaktions-Reduktion auch zur Simulation der Silberionenreduktion an Glas des Typs C benutzt werden. Für diesen Fall wird nämlich angenommen, daß die Reduktion der Silberionen nahezu ausschließlich durch Sr^{2+} -Ionen erfolgt, d.h. eine einzelne Reaktion stattfindet. Die Reaktionsgleichung ist in diesem Fall als letzte Gleichung in Beziehung 2.12 angegeben. Um die zeitliche Änderung der Silberionenkonzentration c_{Ag^+} in Abhängigkeit von der Konzentration der Pro- und Edukte für die Einzel- bzw. Parallelreaktion berechnen zu können, wurden folgende Differentialgleichungen formuliert:

²Während die reduzierende Wirkung von Fe^{2+} -Ionen auf Silberionen in der Literatur bestätigt ist, liegen für die Annahme von Mn^{2+} -Ionen als Reduktionsmittel außer der zitierten Arbeit keine weiteren Erkenntnisse vor. Es existieren jedoch Hinweise darauf, daß diese Annahme begründet ist. Zum einen liegt Mangan in den erforderlichen Wertigkeitsstufen im Glas vor (Mn^{2+} bzw. Mn^{3+}) [Wey51, Sch88, Vog92] und zum anderen wurde auch die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den Wertigkeitsstufen ähnlich wie beim Eisen beobachtet [Vog92].

a) für den Fall der Reduktion der Silberionen durch Fe^{2+} - Ionen :

$$\frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial t} = -k_{\text{Reduktion-Fe}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} + k_{\text{Oxydation-Fe}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^0} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}} \quad (5.1)$$

b) für den Fall der Reduktion der Silberionen durch Fe^{2+} - und Mn^{2+} - Ionen :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial t} = & -k_{\text{Reduktion-Fe}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} - k_{\text{Reduktion-Mn}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Mn}^{2+}} \\ & + k_{\text{Oxydation-Fe}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^0} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}} + k_{\text{Oxydation-Mn}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^0} \cdot c_{\text{Mn}^{3+}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

und :

$$\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = -k_{\text{Reduktion-Fe}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} + k_{\text{Oxydation-Fe}}(T) \cdot c_{\text{Ag}^0} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}} \quad (5.3)$$

Die Größen $k_{\text{Oxydation-x}}(T)$ bzw. $k_{\text{Reduktion-x}}(T)$ entsprechen den temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Teilreaktionen. Im Fall b sind zwei Differentialgleichungen zur Berechnung der zeitlichen Änderung der Silberionenkonzentration notwendig, da sonst das Problem unterbestimmt ist.

5.3.2. Lösung der Differentialgleichung

Die Lösung der Differentialgleichungen für den Fall a und den Fall b erfolgt numerisch unter Berücksichtigung der Annahme, daß sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen Oxydation und Reduktion der Silberionen bzw. der Ionen des Reduktionsmittels einstellen kann. Weiterhin wird die Temperaturabhängigkeit der beiden Teilreaktionen berücksichtigt durch Verwendung temperaturabhängiger Geschwindigkeitskonstanten. Zur Lösung der Differentialgleichungen 5.1 , 5.2, 5.3 werden alle unbekannt physikalischen Größen ($k_{\text{Oxydation-x}}(T)$, c_{Ag}^0 , $c_{\text{Fe}^{2+}}^0$, $c_{\text{Fe}^{3+}}^0$, $c_{\text{Mn}^{2+}}^0$, $c_{\text{Mn}^{3+}}^0$) aus den Gleichungen eliminiert und die Gleichungen diskretisiert. Die Eliminierung der unbekannt Größen erfolgt mit Hilfe der bekannten Ausgangskonzentrationen zum Zeitpunkt $t = 0$ ($c_{\text{Ag}^+}^0$, $c_{\text{Ag}^0}^0$, $c_{\text{Fe}^{2+}}^0$, $c_{\text{Fe}^{3+}}^0$, $c_{\text{Mn}^{2+}}^0$, $c_{\text{Mn}^{3+}}^0$) und folgenden Beziehungen:

a) für den Fall der Reduktion der Silberionen durch Fe^{2+} - Ionen :

1. Berücksichtigung der Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes zwischen Pro- und Edukten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes [MS00]:

$$\frac{c_{\text{Ag}^+}^* \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}^*}{c_{\text{Ag}^0}^* \cdot c_{\text{Fe}^{3+}}^*} = \frac{k_{\text{Oxydation-Fe}}}{k_{\text{Reduktion-Fe}}} = e^{\left(\frac{\Delta G_{\text{Fe}}}{RT}\right)} \quad (5.4)$$

Die Konzentrationen $c_{\text{Ag}^+}^*$, $c_{\text{Ag}^0}^*$, $c_{\text{Fe}^{2+}}^*$ und $c_{\text{Fe}^{3+}}^*$ entsprechen den Gleichgewichtswerten der jeweiligen Spezies bei Einstellung eines temperaturabhängigen chemischen Gleichgewichtes. ΔG_{Fe} ist die freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion, T die Temperatur und R die universelle Gaskonstante. Mit Hilfe der Beziehung 5.4 kann die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante für die Oxydation $k_{\text{Oxydation-Fe}}$ eliminiert werden :

$$k_{\text{Oxydation-Fe}} = k_{\text{Reduktion-Fe}} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G_{\text{Fe}}}{RT}\right)} \quad (5.5)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion $k_{\text{Reduktion-Fe}}$ wird durch einen Arrhenius-Ansatz ausgedrückt.

$$k_{\text{Reduktion-Fe}} = k_{\text{Fe}}^0(T_0) \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right)} \quad (5.6)$$

k_{Fe}^0 entspricht einer Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion bei einer konstanten Temperatur T^3 . Es wird vereinfachend angenommen, daß die Aktivierungsenergie der Reduktion der Silberionen von ihrer Diffusion zu nichtdiffundierenden Ionen des Reduktionsmittels bestimmt wird (siehe Abschnitt 5.3.3). Daher wird für die Aktivierungsenergie die Aktivierungsenergie E_A der Diffusion von Silberionen in einem Glas gesetzt. Ein typischer Wert dieser Aktivierungsenergie ist $E_A = 1,307 \cdot 10^{-19} J$ nach [Por99].

2. Die Konstanz der Gesamtkonzentration an Silber, das in ionischer, atomarer oder in Form von Partikeln im Glas vorliegt, ist während des Prozesses der Silberpartikelbildung (Reduktion, Keimbildung, Keimwachstum) gegeben.

$$c_{Ag^+} + c_{Ag^0} + c_{Ag^P} = c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 \quad (5.7)$$

c_i^0 entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Spezies zum Zeitpunkt $t = 0$, während $c_i = c_i(t > 0)$. Mit Hilfe der Beziehung 5.7 kann die Größe c_{Ag^0} eliminiert werden.

$$c_{Ag^0} = c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^+} - c_{Ag^P} \quad (5.8)$$

3. Die Konstanz der Gesamtkonzentration an Eisen, in Form von Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen, soll während der Silberpartikelbildung gegeben sein.

$$c_{Fe^{2+}} + c_{Fe^{3+}} = c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{3+}}^0 \quad (5.9)$$

Mit Beziehung 5.9 kann die Größe $c_{Fe^{2+}}$ eliminiert werden.

$$c_{Fe^{2+}} = c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{3+}}^0 - c_{Fe^{3+}} \quad (5.10)$$

4. Mit der Annahme eines gleichwertigen Umsatzes von Ag^0 in Fe^{3+} und umgekehrt (Ladungsneutralität) unter Beachtung der Tatsache, daß bei einsetzender Keimbildung ein Anteil der Gesamtkonzentration an atomarem Silber in Partikelform vorliegt, kann die Größe $c_{Fe^{3+}}$ eliminiert werden.

$$(c_{Ag^0} + c_{Ag^P}) - (c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0) = c_{Fe^{3+}} - c_{Fe^{3+}}^0 \quad (5.11)$$

$$c_{Fe^{3+}} = (c_{Ag^0} + c_{Ag^P}) - (c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0) + c_{Fe^{3+}}^0 \quad (5.12)$$

Unter Berücksichtigung der oben genannten Beziehungen 5.5, 5.6, 5.8, 5.10, 5.12 erhält die Differentialgleichung 5.1 folgende Form

$$\frac{\partial c_{Ag^+}}{\partial t} = k_{Fe}^0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \left\{ \left(-1 + e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot c_{Ag^+}^2 + \left(-A + B e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot c_{Ag^+} + C e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right\} \quad (5.13)$$

mit

$$A = c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Ag^+}^0 \quad (5.14)$$

$$B = -2 \cdot c_{Ag^+}^0 - c_{Ag^0}^0 - c_{Ag^P}^0 - c_{Fe^{3+}}^0 + c_{Ag^P} \quad (5.15)$$

$$C = \left(c_{Ag^+}^0 \right)^2 + c_{Ag^+}^0 \cdot \left(c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^P} \right) + c_{Fe^{3+}}^0 \cdot \left(c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^P} \right) \quad (5.16)$$

³Die Größe k_{Fe}^0 wurde mit Hilfe der experimentellen Daten aus [Kle86] für eine Temperatur von 380 °C zu einem Wert von $3,506 \cdot 10^{-26}$ bestimmt.

Die Diskretisierung der Differentialgleichung 5.1 mit der Beziehung

$$\frac{dc_{Ag^+}}{dt} = \frac{c_j^{Ag^+} - c_{j-1}^{Ag^+}}{\Delta t} \quad (5.17)$$

führt bei Verwendung des impliziten Diskretisierungsverfahrens [Bor95], [Nol93] auf die Differenzgleichung.

$$c_j^{Ag^+} = \frac{\Delta t \cdot k_{Fe}^0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \left\{ \left(-1 + e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot \left(c_j^{Ag^+} \right)^2 + C e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right\} + c_{j-1}^{Ag^+}}{\left\{ 1 - \Delta t \cdot k_{Fe}^0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \left(-A + B e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \right\}} \quad (5.18)$$

b) für den Fall der Reduktion der Silberionen durch Fe^{2+} - und Mn^{2+} - Ionen

1. Berücksichtigung der Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes zwischen Pro- und Edukten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{c_{Ag^+}^* \cdot c_{Fe^{2+}}^*}{c_{Ag^0}^* \cdot c_{Fe^{3+}}^*} = \frac{k_{Oxydation-Fe}}{k_{Reduktion-Fe}} = e^{\left(\frac{\Delta G_{Fe}}{RT} \right)} \quad (5.19)$$

$$\frac{c_{Ag^+}^* \cdot c_{Mn^{2+}}^*}{c_{Ag^0}^* \cdot c_{Mn^{3+}}^*} = \frac{k_{Oxydation-Mn}}{k_{Reduktion-Mn}} = e^{\left(\frac{\Delta G_{Mn}}{RT} \right)}$$

Die Konzentrationen c_i^* entsprechen den Gleichgewichtswerten der jeweiligen Spezies bei Einstellung eines temperaturabhängigen chemischen Gleichgewichtes. ΔG_i ist die freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion, T die Temperatur und R die universelle Gaskonstante. Mit Hilfe der Beziehungen 5.19 können die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die Oxydation $k_{Oxydation-i}$ eliminiert werden :

$$k_{Oxydation-Fe} = k_{Reduktion-Fe} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G_{Fe}}{RT} \right)} \quad (5.20)$$

$$k_{Oxydation-Mn} = k_{Reduktion-Mn} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G_{Mn}}{RT} \right)} \quad (5.21)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion $k_{Reduktion-i}$ wird durch einen Arrhenius-Ansatz ausgedrückt.

$$k_{Reduktion-Fe} = k_{Fe}^0(T_0) \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right)} \quad (5.22)$$

$$k_{Reduktion-Mn} = k_{Mn}^0(T_0) \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right)} \quad (5.23)$$

k_i^0 entsprechen Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Spezies i für die Reduktion bei einer konstanten Temperatur T_0 ⁴. Wie im Fall a wird die Aktivierungsenergie E_A der Geschwindigkeitskonstante gleich der Aktivierungsenergie E_A der Diffusion von Silberionen in einem Glas gesetzt.

2. Die Konstanz der Gesamtkonzentration an Silber, das in ionischer, atomarer oder in Form von Partikeln im Glas vorliegt, ist während des Prozesses der Silberpartikelbildung (Reduktion, Keimbildung, Keimwachstum) gegeben.

$$c_{Ag^+} + c_{Ag^0} + c_{Ag^P} = c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 \quad (5.24)$$

⁴Die Größen k_{Fe}^0 und k_{Mn}^0 wurde mit Hilfe der experimentellen Daten aus [Kle86] für eine Temperatur von 380 °C zu $3,506 \cdot 10^{-26}$ und $3,035 \cdot 10^{-27}$ bestimmt.

c_i^0 entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Spezies zum Zeitpunkt $t = 0$, während $c_i = c_i(t > 0)$. Mit Hilfe der Beziehung 5.24 kann die c_{Ag^0} eliminiert werden.

$$c_{Ag^0} = c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^+} - c_{Ag^P} \quad (5.25)$$

3. Die Konstanz der Gesamtkonzentration an Eisen, in Form von Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen, soll während der Silberpartikelbildung gegeben sein.

$$c_{Fe^{2+}} + c_{Fe^{3+}} = c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{3+}}^0 \quad (5.26)$$

Mit Beziehung 5.26 kann die Größe $c_{Fe^{3+}}$ berechnet werden.

$$c_{Fe^{3+}} = c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{3+}}^0 - c_{Fe^{2+}} \quad (5.27)$$

Die Konzentration an Fe^{2+} -Ionen wird durch Lösen der Differentialgleichungen 5.2 und 5.3 bestimmt.

4. Die Konstanz der Gesamtkonzentration an Mangan, in Form von Mn^{2+} - bzw. Mn^{3+} -Ionen, soll während der Silberpartikelbildung gegeben sein.

$$c_{Mn^{2+}} + c_{Mn^{3+}} = c_{Mn^{2+}}^0 + c_{Mn^{3+}}^0 \quad (5.28)$$

Mit Beziehung 5.28 kann die Größe $c_{Mn^{2+}}$ berechnet werden.

$$c_{Mn^{2+}} = c_{Mn^{2+}}^0 + c_{Mn^{3+}}^0 - c_{Mn^{3+}} \quad (5.29)$$

5. Mit der Annahme eines gleichwertigen Umsatzes von Ag^0 in Fe^{3+} bzw. Mn^{3+} und umgekehrt, kann die unbekannte Größe $c_{Mn^{3+}}$ eliminiert werden.

$$(c_{Ag^0} + c_{Ag^P}) - (c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0) = c_{Fe^{3+}} - c_{Fe^{3+}}^0 + c_{Mn^{3+}} - c_{Mn^{3+}}^0 \quad (5.30)$$

$$c_{Mn^{3+}} = (c_{Ag^0} + c_{Ag^P}) - (c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0) - c_{Fe^{3+}} + c_{Fe^{3+}}^0 + c_{Mn^{3+}}^0 \quad (5.31)$$

Unter Berücksichtigung der oben genannten Beziehung 5.20, 5.22, 5.8, 5.10, 5.29, 5.31 erhalten die Differentialgleichungen 5.2 bzw. 5.3 folgende Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{Ag^+}}{\partial t} &= c_{Ag^+}^2 \left\{ \left(-1 + e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \cdot k_{Mn}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\} \\ &+ c_{Ag^+} \left\{ \left(-A + C e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} + \left(-B + E e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \cdot k_{Mn}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\} \\ &+ e^{-\frac{E_A}{RT}} \left(k_{Fe}^0 D e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} + k_{Mn}^0 F e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \end{aligned} \quad (5.32)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} &= c_{Fe^{2+}} \left\{ \left(-c_{Ag^+} + G e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\} \\ &+ \left\{ (c_{Ag^+} H + I) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A + \Delta G_{Fe}}{RT}} \right\} \end{aligned} \quad (5.33)$$

mit

$$A = c_{Fe^{2+}}(t) \quad (5.34)$$

$$B = -c_{Ag^+}^0 - c_{Fe^{2+}}(t) + c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Mn^{2+}}^0 \quad (5.35)$$

$$C = -c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Fe^{3+}}^0 + c_{Fe^{2+}}(t) \quad (5.36)$$

$$D = \left(c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^P} \right) \quad (5.37)$$

$$\cdot \left(c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{3+}}^0 - c_{Fe^{2+}}(t) \right)$$

$$E = -2c_{Ag^+}^0 - c_{Ag^0}^0 - c_{Ag^P}^0 + c_{Ag^P} \quad (5.38)$$

$$+ c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Fe^{2+}}(t) - c_{Mn^{3+}}^0$$

$$F = \left(c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^P} \right) \quad (5.39)$$

$$\cdot \left(c_{Ag^+}^0 - c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{2+}}(t) + c_{Mn^{3+}}^0 \right)$$

$$G = -c_{Ag^+}^0 - c_{Ag^0}^0 - c_{Ag^P}^0 + c_{Ag^+} + c_{Ag^P} \quad (5.40)$$

$$H = -c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Fe^{3+}}^0 \quad (5.41)$$

$$I = \left(c_{Ag^+}^0 + c_{Ag^0}^0 + c_{Ag^P}^0 - c_{Ag^P} \right) \quad (5.42)$$

$$\cdot \left(c_{Fe^{2+}}^0 + c_{Fe^{3+}}^0 \right)$$

Die Diskretisierung der Differentialgleichung 5.2 mit der Beziehung

$$\frac{dc_{Ag^+}}{dt} = \frac{c_{Ag^+}^j - c_{Ag^+}^{j-1}}{\Delta t} \quad (5.43)$$

$$\frac{dc_{Fe^{2+}}}{dt} = \frac{c_{Fe^{2+}}^j - c_{Fe^{2+}}^{j-1}}{\Delta t} \quad (5.44)$$

führt auf die Differenzgleichungen.

$$c_{Ag^+}^j = \frac{\left(c_{Ag^+}^j \right)^2 \cdot \left\{ \left(-1 + e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \cdot k_{Mn}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\} \cdot \Delta t}{1 - \Delta t \cdot \left\{ \left(-A + C e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} + \left(-B + E e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \cdot k_{Mn}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\}} \quad (5.45)$$

$$+ \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \left\{ k_{Fe}^0 D e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} + k_{Mn}^0 F e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right\} \cdot \Delta t}{1 - \Delta t \cdot \left\{ \left(-A + C e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} + \left(-B + E e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \cdot k_{Mn}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\}}$$

$$+ \frac{c_{Ag^+}^{j-1}}{1 - \Delta t \cdot \left\{ \left(-A + C e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} + \left(-B + E e^{\frac{\Delta G_{Mn}}{RT}} \right) \cdot k_{Mn}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\}}$$

und

$$c_{Fe^{2+}}^j = \frac{\left\{ \left(c_{Ag^+} H + I \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A + \Delta G_{Fe}}{RT}} \right\} \cdot \Delta t}{1 - \Delta t \cdot \left\{ \left(-c_{Ag^+} + G e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\}} \quad (5.46)$$

$$+ \frac{c_{Fe^{2+}}^{j-1}}{1 - \Delta t \cdot \left\{ \left(-c_{Ag^+} + G e^{\frac{\Delta G_{Fe}}{RT}} \right) \cdot k_{Fe}^0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \right\}}$$

Bei der numerischen Lösung der Differenzgleichungen 5.45 und 5.46 wird die Gleichung 5.46 vor 5.45 unter Berücksichtigung einer Näherung gelöst. Es wird $c_{Ag^+}^j$ in 5.46 näherungsweise gleich $c_{Ag^+}^{j-1}$ eingesetzt, wobei $c_{Ag^+}^{j=1} = c_{Ag^+}^0$ ist. Die Lösung von 5.46, d.h. die berechnete Konzentration an Fe^{2+} -Ionen je Zeitschritt, wird dann zur Berechnung der Konzentration an Ag^+ -Ionen in 5.45 eingesetzt. Das exakte Vorgehen beim Lösen der Differenzgleichung erfordert ein Einsetzen von 5.46 in die Differentialgleichung 5.32 mit anschließender Diskretisierung der Gleichung. Da dies den Aufwand beim numerischen Lösungsverfahren erheblich komplizierter gestalten würde, wurde darauf verzichtet.

5.3.3. Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie

Die Reduktion von Silberionen innerhalb einer Glasmatrix durch glaseigene Reduktionsmittel ist eine chemische Festkörperreaktion. Die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G_{298}^0$ kennzeichnet die Wärmeenergie, die bei einer chemischen Reaktion abgegeben bzw. zugeführt wird [GNS93]. Mit der Bestimmung dieser Größe ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten der Oxydationsreaktionen in den Beziehungen 5.1 und 5.2 durch Einsetzen der Größe in die Beziehungen 5.5 und 5.20 zu eliminieren. Die freie Standardreaktionsenthalpie ist unter der Annahme, daß die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{298}^0$ und die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S_{298}^0$ temperaturabhängig und die molare Wärmekapazität $\Delta_R C_{p298}$ temperaturunabhängig sind, wie folgt definiert:

$$\Delta_R G_{298}^0 = \Delta_R H_{298}^0 - (T \cdot \Delta_R S_{298}^0) - \left\{ (\Delta_R C_{p298} \cdot T) \cdot \left(\ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \right) \right\} \quad (5.47)$$

Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{298}^0$ wird berechnet aus der Summe der Standardbildungsenthalpien der Edukte A, B und Produkte C, D mit den Stöchiometriefaktoren ν_i .

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta_B H^0 = -\nu_A \Delta_B H_A^0 - \nu_B \Delta_B H_B^0 + \nu_C \Delta_B H_C^0 + \nu_D \Delta_B H_D^0 \quad (5.48)$$

Die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S_{298}^0$ wird berechnet aus der Summe der Standardbildungsentropien der Edukte A, B und Produkte C, D mit den Stöchiometriefaktoren ν_i .

$$\Delta_R S_{298}^0 = \sum \nu_i S^0 = -\nu_A S_A^0 - \nu_B S_B^0 + \nu_C S_C^0 + \nu_D S_D^0 \quad (5.49)$$

Die Berechnung der Größen $\Delta_R H_{298}^0$ und $\Delta_R S_{298}^0$ erfolgt unter Verwendung von Literaturwerten für die Standardbildungsenthalpie und -bildungsentropien [Beg76] und unter der Annahme, daß ihre Definitionen nur für Gasphasenreaktionen exakt gültig sind und für Flüssigkeitsreaktionen⁵ nur eine Näherung darstellen. Da die Standardbildungsenthalpien und Standardbildungsentropien nicht für einzelne Ionen bestimmbar sind, wurden jeweils entsprechende Festkörperreaktionen unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn der beteiligten Ionen innerhalb der Glasmatrix angenommen⁶:

1. Reduktion durch Fe^{2+} -Ionen:



Die Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie nach Beziehung 5.47 unter Berücksichtigung der Beziehungen 5.48 und 5.49 zeigt, daß $\Delta_R G_{298}^0 < 0$ ist. Das bedeutet, daß die Reduktion der Ag^+ -Ionen durch Fe^{2+} -Ionen gegenüber der Oxydation der Ag^0 -Ionen durch Fe^{3+} -Ionen bei konstanter Temperatur bevorzugt abläuft und das Gleichgewicht dieser Gleichgewichtsreaktion auf Seite der Produkte liegt.

⁵Glas wird hierbei als unterkühlte Flüssigkeit betrachtet.

⁶Die Annahme, daß Silberionen in der Glasmatrix mit ihren nächsten Nachbarn eine dem Ag_2O ähnliche Verbindung bilden ist z.B. in [Tim97] erwähnt.

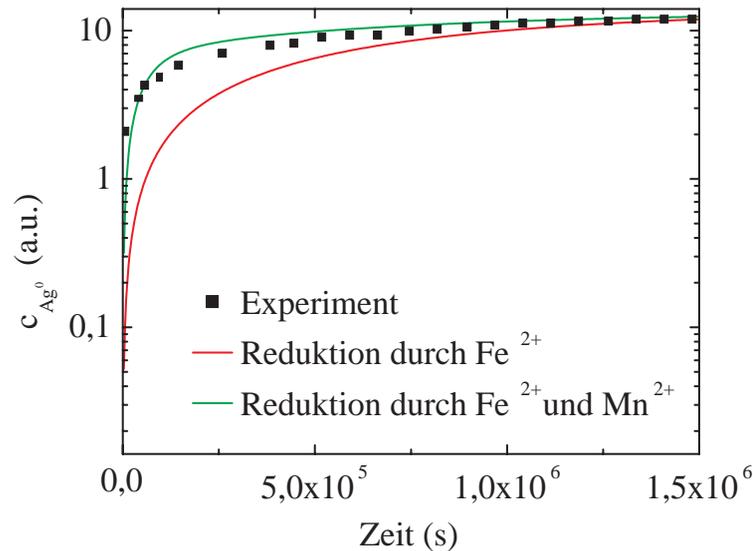
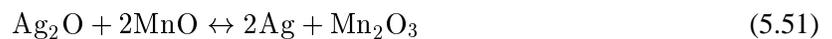


Abbildung 5.2.: Konzentration an atomarem Silber als Funktion der Zeit; Symbole: experimentell ermittelte Daten aus [Kle86]; rote Kurve: berechnete Kurve unter der Annahme einer Einzelreaktion grüne Kurve: berechnete Kurve unter der Annahme einer Parallelreaktion

Die Reduktion (Hinreaktion) ist eine exotherme Reaktion, d.h. bei wachsender Temperaturerhöhung im chemischen Gleichgewicht wird zunehmend die Oxydation (Rückreaktion) begünstigt. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß bei Temperaturerhöhung eine geringere Konzentration an atomarem Silber im Glas entsteht.

2. Reduktion durch Mn^{2+} :



Auch im Fall der Reduktion von Ag^+ -Ionen durch Mn^{2+} -Ionen ergibt die Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie nach Beziehung 5.47 einen negativen Wert, so daß die gleichen Schlußfolgerungen wie im oben geschilderten Fall gezogen werden können.

5.3.4. Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Ergebnissen

Die Überprüfung der berechneten Zeitabhängigkeiten der Konzentration an ionischem und atomarem Silber sowie an reduzierend bzw. oxydierend wirkenden Ionen soll am Beispiel des zeitlichen Verlaufs der Konzentration an atomarem Silber erfolgen. Für diesen Fall werden die in [Kle86] experimentell ermittelten Daten mit denen der beschriebenen Berechnung unter der Annahme einer Einzelreaktion bzw. Parallelreaktion verglichen. In Abbildung 5.2 ist die Konzentration an im Glas durch die Reduktion von Silberionen gelösten Silberatomen als Funktion der Reaktionsdauer dargestellt. Die Symbole charakterisieren die experimentell ermittelten Daten, die rote Kurve die Einzelreaktion und die grüne die Parallelreaktion für den Fall der Reduktion von Silberionen nach einem Tieftemperaturionenaustausch (0,05 % $AgNO_3$, $T = 330^\circ C$) und anschließender Temperaturbehandlung bei $T = 380^\circ C$. Es ist zu erkennen, daß in allen drei Fällen die Konzentration mit zunehmender Reaktionsdauer einem Sättigungswert zustrebt, wobei die Kurve der Parallelreaktion den experimentellen Sachverhalt sehr gut beschreibt. Damit ist zu schlußfolgern, daß bei Berücksichtigung der Reaktionskinetik zweier zeitlich parallel ablaufender, sich wechselseitig beeinflussender Gleichgewichtsreaktionen mit temperaturabhängiger Reaktionsgeschwindigkeit von Hin- und Rückreaktionen die Annahme des Ablaufens einer Parallelreaktion notwendig ist. Es zeigt sich bei Berechnung der Zeitabhängigkeit der Konzentration der E- bzw. Produkte unter Verwendung experimentell gewonnener Ausgangskonzentrationen, daß der Sättigungswert der Silberatomkonzentration im wesentlichen von der Konzentration an reduzierend wirkenden

Ionen im Glas abhängt. D.h. es wird in der Regel im Experiment nur ein geringer Prozentsatz des ionischen Silber in atomares Silber umgesetzt. Erhöht man die Konzentration an reduzierend wirkenden Ionen, so erhöht sich die Konzentration an atomarem Silber drastisch, wie die Bestrahlungsexperimente an Glas des Typs C (siehe Kapitel 4) bestätigen. Diese Ergebnisse belegen, daß die formulierte Differentialgleichungen 5.1 und 5.2 die experimentell ermittelte Reaktionskinetik der Reduktion von Silberionen zu atomarem Silber gut beschreiben und damit der erste Teilprozeß der Silberpartikelabscheidung im Glas realisiert ist.

5.4. Keimbildung

Die experimentelle Untersuchung der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Kapitel 4 zeigt, daß dieser Prozeß durch ein Schwellverhalten des Einsetzens der Partikelbildung charakterisiert ist. Es wurde weiterhin festgestellt, daß diese Verhalten nicht durch die laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases verursacht wird, sondern in der Natur des Partikelbildungsprozesses begründet sein muß. So wurde beobachtet, daß der Beginn der Partikelbildung an das Erreichen einer bestimmten Konzentration an gelösten Silberatomen im Glas gebunden ist. Daher ist folgende Vorstellung Grundlage der Simulation des zweiten Teilprozesses der Partikelbildung, der Bildung von Silberkeimen. Es wird angenommen, daß sich das System Silberatome im Glas analog einer wässrigen Lösung verhält. Überschreitet die Konzentration der gelösten Spezies eine Sättigungskonzentration, so scheidet sich diese als festes Agglomerat aus. In der Literatur finden sich viele Hinweise darauf, daß diese Vorstellung der Realität nahe kommt (siehe dazu Abschnitt 2.2.4.1). Für die Betrachtung des Gesamtvorganges der Partikelbildung in einem silberionenhaltigem Glas heißt das, daß durch die Reduktion der Silberionen erst genügend Silberatome produziert werden müssen, ehe es zu einer Übersättigung des Glases mit gelösten Silberatomen kommt und eine Keimbildung stattfindet. Damit ist die Keimbildung in erster Linie abhängig vom Verlauf der Reduktion von Silberionen und ist somit auch durch die Diffusion der Silberionen und -atome bestimmt. Der Zeitpunkt der Übersättigung des Glases mit gelösten Silberatomen ist neben den Ausgangskonzentrationen der Edukte der Reduktion bestimmt durch die Ausgangskonzentration an Silberatomen zur Zeit $t = 0$ ab. Zusätzlich wird angenommen, daß die Sättigungskonzentration eine temperaturabhängige Größe ist. Für die Integration der genannten Annahmen zur Keimbildung in das mathematische Modell der Partikelbildung kommen mehrere theoretische Ansätze zur Bildung von metallischen Keimen in einem Medium in Frage (siehe z.B. [Mau58], [Ham58], [Kre76], [LD50], [PGPM98]). Da nur in dem thermodynamischen Modell der „schnellen Keimbildung“ (eng. burst nucleation) [LD50] explizit die Sättigungskonzentration der gelösten Spezies formuliert ist, wurde dieses Modell verwendet.

5.4.1. Thermodynamisches Modell der Keimbildung

Das Ziel des thermodynamischen Modells der „schnellen Keimbildung“ ist, wie bei allen theoretischen Ansätzen zur Keimbildung, die Bestimmung der kritischen Keimgröße r_{krit} und der dazugehörigen Keimbildungsarbeit ΔG_{krit} , um damit die Keimbildungsrate $\rho(t)$ zu berechnen. Mit Hilfe der Definition der freien Enthalpie (Beziehung 2.20) und der Berechnung der kritischen Anzahl von Silberatomen die einen Keim kritischer Größe bilden (Beziehung 2.21) folgt damit (siehe Abschnitt 2.2.4.1):

$$r_{krit} = a \cdot \frac{8\pi a^2 \sigma}{3kT \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)} \quad (5.52)$$

und

$$\Delta G_{krit} = \frac{256\pi^3 a^6 \sigma^3}{27 (kT)^2 \left[\ln\frac{c}{c_0}\right]^2} \quad (5.53)$$

Das thermodynamische Modell der „schnellen Keimbildung“ wird in der Literatur meist für isotherme Prozesse angewendet (siehe z.B. [PGPM98]), so daß die Sättigungskonzentration $c_0 = f(T) = \textit{konstant}$ ist. In dem hier betrachteten speziellen Fall der Bildung von Silberkeimen in einem silberionenhaltigem Glas durch laserstrahlinduzierte Erwärmung ist dies nicht möglich. Daher wird $c_0 = f(T)$ verwendet, wie im Abschnitt 5.4.3 beschrieben wird. Ähnliches gilt für die Diffusionskonstante $D_{Ag^0}(T)$ der Silberatome in Beziehung 5.55. Die berücksichtigte Temperaturabhängigkeit dieser Größe wird in Abschnitt 5.4.2 beschrieben. Für den Radius der Silberatome wird ein aus der Literatur entnommener Wert verwendet ($a = 1,59 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [Euc55]). Die Oberflächenspannung der Silberkeime wird entsprechend [PGPM98] als unabhängig vom Keimradius und unabhängig von der Temperatur angenommen. Es wird der Wert der Oberflächenspannung für Silber in makroskopischer Form verwendet ($\sigma = 0,8 \text{ Nm}$ nach [Euc55]). Die Keimbildungsrate⁷ des thermodynamischen Modells der „schnellen Keimbildung“ ist nach [LD50] wie folgt definiert

$$\rho(t) = 4\pi a n_{krit}^{1/3} D(T) c^2 e^{\frac{\Delta G_{krit}}{kt}} \quad (5.54)$$

und ergibt sich mit den Beziehungen 5.52 und 5.53 zu :

$$\rho(t) = \frac{32\pi^2 a^3 \sigma D(T) c^2}{3kT \left[\ln \frac{c}{c_0} \right]} e^{\left\{ -\frac{256\pi^3 a^6 \sigma^3}{27(kT)^3 \left[\ln \frac{c}{c_0} \right]^2} \right\}} \quad (5.55)$$

Aus Beziehung 5.55 kann die absolute Konzentration an gebildeten Keimen (absolute Keimkonzentration) durch Integration über die Zeit berechnet werden:

$$c_{Ag^{Keim}}(t) = \int \rho(t) dt \quad (5.56)$$

Die Konzentration an gebildeten Keimen je diskretem Zeitschritt (momentane Keimkonzentration) ist dann wie folgt definiert:

$$dc_{Ag^{Keim}}(t_i) = \rho(t_i) dt_i \quad (5.57)$$

Die Abnahme der Konzentration an atomarem Silber c_{Ag^0} im Glas durch Bildung kritischer Keime wird dann mit Hilfe der Beziehungen

$$\frac{dc_{Ag^0}}{dt} = -n_{krit} \rho(t) \quad (5.58)$$

und⁸

$$n_{krit} = \left[\frac{8\pi a^2 \sigma}{3kT \ln \left(\frac{c_{Ag^0}}{c_0} \right)} \right]^3 \quad (5.59)$$

zu

$$\frac{dc_{Ag^0}}{dt} = -\frac{16384\pi^5 a^9 \sigma^4 D c^2}{81 (kT)^4 \left[\ln \frac{c_{Ag^0}}{c_0} \right]^4} e^{\left\{ -\frac{256\pi^3 a^6 \sigma^3}{27(kT)^3 \left[\ln \frac{c_{Ag^0}}{c_0} \right]^2} \right\}} \quad (5.60)$$

⁷Die Keimbildungsrate gibt an, welche Konzentration an Keimen je Zeit gebildet wird.

⁸siehe dazu Beziehung 2.21 unter Berücksichtigung von Beziehung 2.20

berechnet. Die Diskretisierung der Gleichung 5.60 erfolgt mit Hilfe der Methode der Finiten Differenzen [Nol93] und den in Kapitel 3 angegebenen Diskretisierungsvorschriften 3.22. Daraus resultiert folgende Differenzengleichung

$$c_{Ag^0}(t) = c_{Ag^0}^j = t_{diskret} \left\{ - \frac{16384\pi^5 a^9 \sigma^4 D_{Ag^0} c_{j-1}^2 e^{\left\{ - \frac{256\pi^3 a^6 \sigma^3}{27(kT)^3 \left[\ln \frac{c_{Ag^0}^{j-1}}{c_0(T)} \right]^2} \right\}}}{81(kT)^4 \left[\ln \frac{c_{Ag^0}^{j-1}}{c_0(T)} \right]^4} \right\} + c_{Ag^0}^{j-1} \quad (5.61)$$

5.4.2. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des atomaren Silbers

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante der Silberatome D_{Ag^0} kann nach [BS92] wie folgt formuliert werden:

$$D_{Ag^0} = D_{Ag^0}^0 \cdot e^{\left(- \frac{E_{Ag^0}^{Diffusion}}{RT} \right)} \quad (5.62)$$

Die Größe $E_{Ag^0}^{Diffusion}$ entspricht dabei der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Silberatomen (z.B. $E_A = 161 kJ/mol$ nach [Euc55]). Die Größe $D_{Ag^0}^0$ beträgt $D_0 = 4,7 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{s}$ [Euc55]. R ist die universelle Gaskonstante.

5.4.3. Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von atomarem Silber im Glas

Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration kann nach [EW56] mit Hilfe folgender Differentialgleichung berechnet werden.

$$\frac{d \ln(c_0)}{dT} = \frac{\Delta_L H}{kT^2} \quad (5.63)$$

Die Lösung der Differentialgleichung 5.63 lautet dann:

$$c_0(T) = c_0(T = T_0) e^{\left[\Delta_L H \left(-\frac{1}{kT} + \frac{1}{kT_0} \right) \right]} \quad (5.64)$$

Die Größe $c_0(T = T_0)$ entspricht einem Wert der Sättigungskonzentration bei einer konstanten Temperatur T_0 . Die experimentelle Bestimmung einer solchen Größe ist bisher nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde für diese Größe der kleinste, bekannteste Wert der Konzentration an atomarem Silber in einem Glas eingesetzt, bei dem gerade noch eine Partikelbildung beobachtet werden kann. In [Bau98] wird so festgestellt, daß 0,00025 Gew.% atomares Silber im Glas genügen, um bei einer Temperatur von $T = 590^\circ C$ Silberkeime zu bilden. Daraus ergibt sich $c_0(T = 590^\circ C) = 3,49 \cdot 10^{22} m^{-3}$. Die Größe $\Delta_L H$ entspricht der Lösungsenthalpie, also der Wärme, die notwendig ist um 1 mol eines Stoffes zu lösen. Diese Größe wurde berechnet unter der Annahme, daß Silberatome durch Tieftemperaturionenaustausch der Silberionen gegen Natriumionen des Glases und anschließender Diffusion der Silberionen im Glas zu reduzierend wirkenden, nichtdiffundierenden Ionen und

dort stattfindender Reduktion in Lösung versetzt werden, also ist $\Delta_L H$ die Summe der dafür aufzubringenden Energien:

$$\Delta_L H = \left(E_{Na^+}^{Bindung} + E_{Na^+}^{Diffusion} + E_{Ag^+}^{Diffusion} + \Delta_R G \right) \quad (5.65)$$

Mit dieser Abschätzung und unter Berücksichtigung der entsprechenden Literaturwerte [Beg76] wurde die Lösungsenthalpie zu einem Wert von $\Delta_L H = 2,61462 \cdot 10^{-18} J$ bestimmt.

5.5. Partikelwachstum

Sphärische Silberkeime können bei Erreichen einer kritischen Größe durch weitere Anlagerung von Silberatomen wachsen (siehe Kapitel 2). Dieses Wachstum ist wesentlich durch die Diffusion der Silberatome im Glasnetzwerk bestimmt und wird deshalb auch als diffusionsbestimmtes Wachstum bezeichnet. Im Fall des diffusionsbestimmten Wachstums von Metallpartikeln (Kolloiden) in Suspensionen⁹ wurde das von Smoluchowski entwickelte Modell des Keimwachstums [Smo17] erfolgreich angewendet [PM98]. Da sich dieser Fall vom physikalischen Standpunkt nur durch die Viskosität der „Lösung“ vom Fall der mit Silberatomen übersättigten Glasmatrix unterscheidet, erscheint eine Anwendung dieses Modells auf den Fall des Wachstums von Silberkeimen in Glas aussichtsreich. Der wachsende Keim wird als Kugel mit Radius R angenommen. Wegen radialsymmetrischer Anordnung kann die Konzentration c_{Ag^0} der diffundierenden Silberatome um einen wachsenden Silberkeim mit Radius R als radialsymmetrisch angenommen werden. Sie wird durch Lösung der Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten

$$\frac{\partial c_{Ag^0}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{Ag^0} \frac{\partial c_{Ag^0}}{\partial r} \right) \quad (5.66)$$

mit folgender Anfangsbedingung

$$c_{Ag^0}(r, t = 0) = c_{Ag^0}^0 \quad (5.67)$$

und Randbedingung

$$c_{Ag^0}(r = R, t > 0) = 0 \quad (5.68)$$

berechnet. Die Größe $c_{Ag^0}^0$ ist die Ausgangskonzentration der Silberatome im Glasnetzwerk zum Zeitpunkt $t = 0$ und D_{Ag^0} die Diffusionskonstante der Silberatome im Glas. Die Randbedingung 5.68 entspricht einer Absorptionsbedingung, d.h. trifft ein Silberatom auf den Rand eines Keimes R , so erfolgt eine irreversible Anlagerung des Atoms. Die Lösung der Diffusionsgleichung besitzt die Form

$$c_{Ag^0} = c_{Ag^0}^0 \left(1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right) \quad (5.69)$$

Daraus kann der Strom von Silberatomen in einen Silberkeim

$$J dt = 4\pi D R^2 \left. \frac{\partial c_{Ag^0}}{\partial r} \right|_R dt = 4\pi D R c_{Ag^0}^0 \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] dt \quad (5.70)$$

⁹Darunter versteht man mit Metallatomen übersättigte wäßrige Lösungen.

und die gesamte bis zum Zeitpunkt t eingeströmte Menge

$$M = \int_0^t J dt = 4\pi D(T) R c_{Ag^0} \left(1 + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right) \quad (5.71)$$

berechnet werden. Dieser Zusammenhang wird für den Fall der Anlagerung von Silberatomen, die durch ihre Diffusionsbewegung auf einen Silberkeim mit Radius R stoßen, angewendet. Damit wird das Wachstum des Keimes zum Partikel quantitativ beschrieben. Der durch das Wachstum veränderte Partikelradius wird dann mit folgender Beziehung

$$r_{Partikel} = \sqrt[3]{\left(\frac{4}{3}\pi \cdot r_{krit}(t) \right) + \left(M(t) \cdot g_{Ag}^3 \right)} \quad (5.72)$$

unter Berücksichtigung des jeweiligen kritischen Keimradius r_{krit} (siehe Beziehung 5.52), der gesamten bis zum Zeitpunkt t in das Partikel eingeströmten Menge an Silberatomen M und der Gitterkonstante für Silber g_{Ag} bestimmt. Der Unterschied zu Smoluchowskis Theorie besteht darin, daß dort das Wachstum der Partikel durch Zusammenlagerung einzelner Partikel beschrieben wird und nicht durch Anlagerung einzelner Atome. Jedes Partikel ist deshalb mit einer attraktiven Sphäre des Radius R umgeben, auf deren Rand die Konzentration der Partikel gleich 0 ist. Somit werden alle Partikel, die sich nach der Brownschen Bewegung frei im Raum bewegen und auf eine solche Sphäre treffen, an das Partikel angelagert. Im Fall des Silberpartikelwachstums entspricht die Größe R nicht dem Radius einer attraktiven Sphäre, sondern dem Radius eines Silberkeimes bzw. -partikels.

5.6. Numerische Umsetzung des Mathematischen Modells

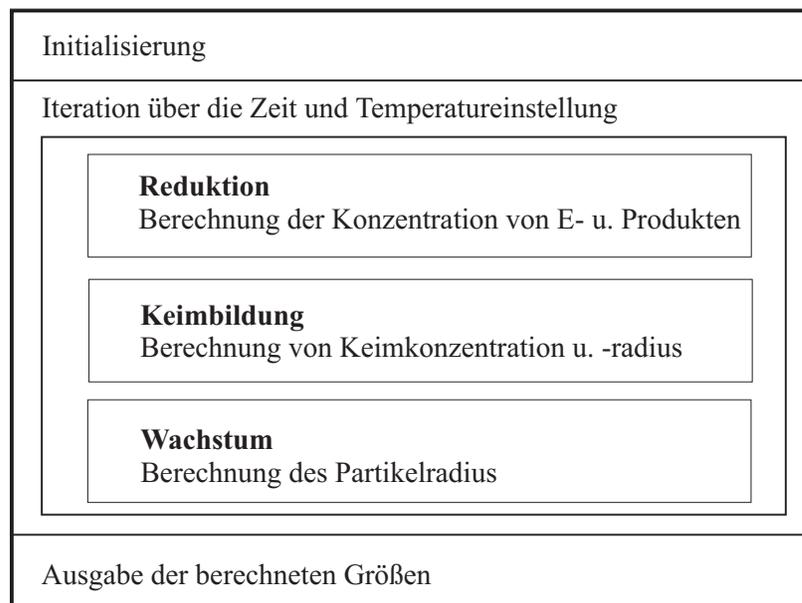


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der numerischen Umsetzung der Simulation der Bildung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas

Das mathematische Modell der Simulation der Bildung von Silberpartikeln in silberionenhaltigem Glas wurde mit Hilfe der Programmiersprache Borland Pascal 7.0¹⁰ umgesetzt. Die Berechnung erfolgte nach dem

¹⁰Copyright 1992 by Borland International, INC.

in Abbildung 5.3 schematisch dargestellten Ablauf. Im ersten Programmschritt erfolgt die Initialisierung aller für die Rechnung notwendiger Größen. Es ist möglich, die Simulation der Silberpartikelbildung unter isothermen Bedingungen bzw. unter dem Einfluß der lokalen Erwärmung durch Absorption von CO_2 -Laserstrahlung (anisotherme Bedingungen) durchzuführen. Dazu wird innerhalb der Iteration über die Zeit die Temperatur entweder als konstante Größe eingesetzt bzw. mit Hilfe eines nach Kapitel 3 berechneten zeitlichen Temperaturverlaufes erhöht. Die Teilprozesse der Partikelbildung werden zeitlich parallel berechnet. Die Bestimmung der Änderung der Konzentration von E- und Produkten erfolgt durch Berechnung der Reduktion der Silberionen zu -atomen. Zu jedem Zeitschritt wird die Keimkonzentration und der entsprechende Keimradius bestimmt und das Wachstum dieser Keime durch Ermittlung des Partikelradius je Zeitschritt dokumentiert. Die berechneten Größen werden nach Beendigung der Rechnung in tabellarischer Form ausgegeben.

5.7. Ergebnis der Simulation der Partikelbildung unter isothermen Bedingungen

Anhand eines Beispiels sollen die Ergebnisse der Simulation der Bildung von Silberpartikel in einem silberionenhaltigem Glas unter isothermen Bedingungen dargestellt und diskutiert werden. Ziel ist es, die Simulation unter Berücksichtigung experimenteller Randbedingungen durchzuführen und den Einfluß des Partikelbildungsprozesses auf die optischen Eigenschaften des Glases zu dokumentieren. Betrachtet wird dafür ein Glas nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2,0 \text{ Gew.}\%$) [Rai95]. Da nach diesem Prozeß im Glas ein ortsabhängiger Gradient der Silberionenkonzentration im Glas vorliegt (siehe Kapitel 2) und im Modell der Silberpartikelbildung diese Ortsabhängigkeit nicht berücksichtigt wird, beschränkt sich die Simulation auf ein Volumenelement in der unmittelbaren Glasoberfläche. In diesem Bereich ist die Ortsabhängigkeit der Silberionenkonzentration zu vernachlässigen. Die anschließende Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 50 \text{ h}$) des Glases, in der die Bildung von Silberpartikeln stattfindet, soll modelliert werden. Die Rechnung wurde mit einem Diskretisierungsintervall $\Delta t = 10 \text{ s}$ und den in Tabelle 5.7 aufgeführten Startgrößen durchgeführt. Die Zahlenwerte der Startgrößen ergeben sich dabei wie folgt. Die Konzentration der Silberio-

$c_{\text{Ag}^+}^0$	$4,97 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$
$c_{\text{Ag}^0}^0$	$0,0 \text{ m}^{-3}$
$c_{\text{Ag}^P}^0$	$0,0 \text{ m}^{-3}$
$c_{\text{Fe}^{2+}}^0$	$4,09 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$
$c_{\text{Fe}^{3+}}^0$	$2,00 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$
$c_{\text{Mn}^{2+}}^0$	$4,09 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$
$c_{\text{Mn}^{3+}}^0$	$2,00 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$
σ	$0,8 \frac{\text{N}}{\text{m}}$

Tabelle 5.1.: Startgrößen der Berechnung

nen $c_{\text{Ag}^+}^0$ im Glas nach dem Tieftemperaturionenaustausch wurde aus der Austauschrate [Kle86] berechnet. Es wird angenommen, daß während des Tieftemperaturionenaustausches noch keine Reduktion von Silberionen und keine Partikelbildung stattfindet, daher sind die Konzentrationen an atomarem Silber $c_{\text{Ag}^0}^0$ und Silber in Partikelform $c_{\text{Ag}^P}^0$ Null. Die Konzentrationsverhältnisse der Reduktionsmittel wurden als Verhältnis von 75% : 25% von oxydierend und reduzierend wirkenden Eisen- bzw. Manganionen angenommen. Der Wert der Oberflächenspannung des kompakten Materials für Silber entspricht, wie in [PGPM98] für den Fall der Bildung von Goldpartikeln in wässriger Lösung vorgeschlagen, dem in der Literatur angegebenen Wert $\sigma = 0,8 \frac{\text{N}}{\text{m}}$. Eine Variation dieses Wertes bei der Simulation der Silberpartikelbildung zeigte, daß die Silberpartikelbildung,

insbesondere der Elementarprozeß der Keimbildung, sehr empfindlich von dieser Größe abhängt, ähnlich wie in [PGPM98] beschrieben. Mit Hilfe der so bestimmten Materialgrößen wird die Kinetik der Partikelbildung modelliert und das Ergebnis ist in der Abbildung 5.4, welche die zeitliche Abhängigkeit der Silberatomkonzentration zeigt, enthalten. Es sind drei Zeitbereiche (Phasen) gekennzeichnet, die unterschiedliche Stadien der Partikelbildung charakterisieren. Im Zeitbereich I ist nur ein Teilprozeß der Partikelbildung zu beobachten, die Reduktion von Silberionen zu atomarem Silber. Wie anhand der Abbildung 5.2 bereits diskutiert, wächst die Konzentration der im Glas gelösten Silbertome schnell an und strebt einem Sättigungswert zu. Beim Erreichen des Sättigungswertes ist die Konzentration der reduzierend wirkenden Ionen auf den Wert 0 gesunken. Dieser Sättigungswert wird jedoch nicht in Phase I erreicht, da sich bereits nach 0,8 min die Phase II anschließt. Die geringe Dauer von I ist aber keinesfalls charakteristisch für diese Phase. Sie wird, wie die Simulation der Partikelbildung mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Edukte und verschiedenen Temperaturen zeigte, im wesentlichen von diesen Größen beeinflusst und kann auch mehrere Stunden betragen. Mit Beginn der Phase II setzt die Bildung von Silberkeimen ein. Die Reduktion läuft verglichen mit der Silberpartikelbildung so schnell ab, daß die Silberatomkonzentration zu diesem Zeitpunkt größer als die Sättigungskonzentration von atomarem Silber im Glas ist. Damit ist die Voraussetzung für das Einsetzen der Keimbildung gegeben. Mit der Existenz von Silberkeimen im Glas beginnt auch gleichzeitig ihr Wachstum durch weitere Anlagerung von Silberatomen an die Keime. Das heißt, es wird eine homogene Keimbildung beobachtet (siehe Kapitel 2). In der Phase II laufen also alle drei Prozesse der Partikelbildung zeitlich parallel ab und beeinflussen sich wechselseitig. Ein Ergebnis dieser Wechselwirkung ist, daß sich je diskreten Zeitschritt die thermodynamische Situation¹¹ für die Keimbildung ändert. Damit ist die kritische Keimgröße und -konzentration von Zeitschritt zu Zeitschritt verschieden und es entwickelt sich, ebenfalls beeinflusst durch das Partikelwachstum, eine Partikelgrößenverteilung. Sie ist abhängig von der Dauer der Phase II, da die Keimbildung nach Beendigung dieser Phase abgeschlossen ist. Ursache dafür ist, daß der Verbrauch der Konzentration von gelösten Silberatomen im Glas durch das zeitlich parallele Ablaufen von Keimbildung und Partikelwachstum ein Konkurrenzprozeß zur Produktion von Silberatomen im Glas durch die Reduktion von Silberionen darstellt. Mit zunehmender Zeit wird die Silberatomkonzentration stärker erniedrigt als sie durch die Reduktion erhöht wird. Der Zeitpunkt, an dem genausoviel atomares Silber produziert wie verbraucht wird, ist gekennzeichnet durch die Ausbildung eines Maximums der roten Kurve in Abbildung 5.4 bei $t = 3,5$ min. Nach 3,5 min dominieren Keimbildung und Partikelwachstum die zeitliche Entwicklung der Silberatomkonzentration. Am Ende der Phase II nach 5,5 min ist die Silberatomkonzentration so stark erniedrigt, daß ihr Wert kleiner ist als die Sättigungskonzentration. Damit ist die Voraussetzung für die Keimbildung nicht mehr gegeben. Die Partikelgrößenverteilung könnte somit durch Variation der Dauer der Phase II definiert beeinflusst werden. Eine Möglichkeit z.B. zur Erzeugung einer nahezu monodispersen Partikelgrößenverteilung besteht darin, die Phase II sehr kurz zu gestalten. In der Phase III ist die zeitliche Entwicklung der Silberatomkonzentration im wesentlichen nur noch durch das Partikelwachstum geprägt. Der Anteil der Reduktion von Silberionen ist verschwindend gering, da die Konzentration der reduzierend wirkenden Ionen bereits sehr klein ist. Die Phase III ist beendet, wenn durch das Partikelwachstum die Konzentration an gelösten Silberatomen im Glas verbraucht ist ($t \geq 3 h$).

¹¹Darunter ist zu verstehen, daß bedingt durch die Wechselwirkung der Elementarprozesse in jedem diskreten Zeitschritt die Übersättigung an atomarem Silber verschieden ist.

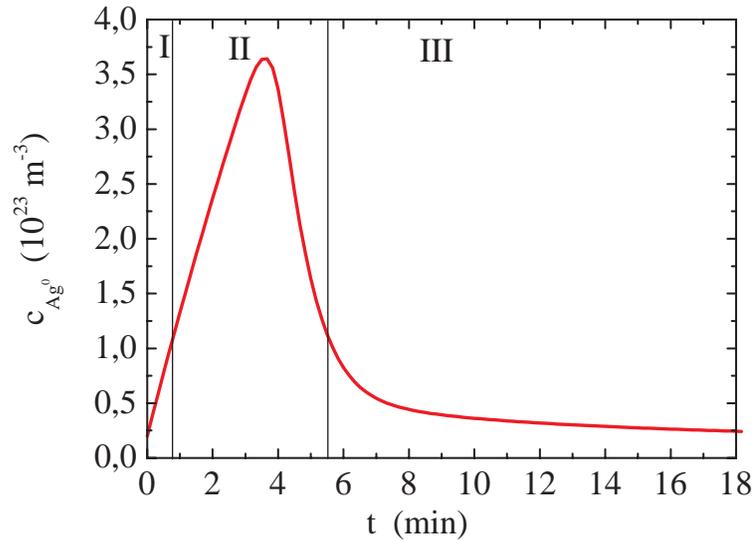


Abbildung 5.4.: Konzentration an im Glas gelösten Silberatomen als Funktion der Zeit, berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{AgNO_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$)

5.7.1. Keimgröße und -konzentration

In diesem Abschnitt soll die Phase II in bezug auf die Größe und Konzentration der gebildeten Silberkeime näher untersucht werden. Die Auswirkungen der bereits diskutierten Änderung der thermodynamischen Bedingungen während des Keimbildungsprozesses auf diese Größen können in Abbildung 5.5 beobachtet werden. Dort ist der kritische Keimradius (schwarze Kurve) sowie die momentane Konzentration der Keime (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Es ist zu erkennen, daß das Einsetzen der Keimbildung durch die Bildung sehr großer Keime ($d = 0,72 \text{ nm}$) einer geringen Konzentration gekennzeichnet ist. Mit zunehmender Zeit verringert sich die Keimgröße und die Keimkonzentration wächst, da die Übersättigung des Glases und damit die Konzentration an gelösten Silberatomen zunimmt (siehe Abbildung 5.4). Die größte Keimkonzentration wird erreicht, wenn die Silberatomkonzentration maximal ist ($t = 3,5 \text{ min}$, siehe Abbildung 5.4). Zu diesem Zeitpunkt ist der Keimradius minimal. Bei größeren Zeiten ($t \geq 3,5 \text{ min}$) verringert sich mit abnehmender Silberatomkonzentration auch die Keimkonzentration und der Keimradius wird größer. Am Ende der Phase II ist die Voraussetzung für die Keimbildung nicht mehr gegeben und es werden keine neuen Keime mehr gebildet. Der zeitabhängige Verlauf der summierten Partikelkonzentration, also der Konzentration aller Keime verschiedener Größe, ist in Abbildung 5.6 enthalten, aufgetragen ist die summierte Partikelkonzentration als Funktion der Zeit. Es ist zu beobachten, daß die summierte Partikelkonzentration nach Einsetzen der Keimbildung sehr schnell wächst und dann einem Endwert zustrebt. Dieser Wert hängt im wesentlichen von der Dauer der Keimbildungsphase (Phase II) ab.

5.7.2. Partikelgrößenverteilung

Nachdem im Abschnitt 5.7.1 die zeitliche Entwicklung der Keimgröße und -konzentration diskutiert wurde, sollen nun deren Auswirkungen auf die Größe der gebildeten Silberpartikel, speziell auf die Entstehung der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung, dargestellt werden. Die Ursache für die Entstehung einer Partikelgrößenverteilung liegt in der dynamischen Wechselwirkung der Teilprozesse der Partikelbildung, die zu einer homogenen Keimbildung führt. Experimentell ist die Existenz einer Partikelgrößenverteilung bestätigt (siehe Abschnitt 4.4.2). Bei der Simulation der Partikelbildung entstehen also je diskreten Zeitschritt verschieden große kritische Keime unterschiedlicher Konzentration, die natürlich auch mit verschiedenen größenabhängigen Wachstumsgeschwindigkeiten wachsen. Dementsprechend bilden sich zeitabhängig verschiedene Partikelgrößenverteilungen aus. Die zeitliche Entwicklung dieser Verteilungen ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

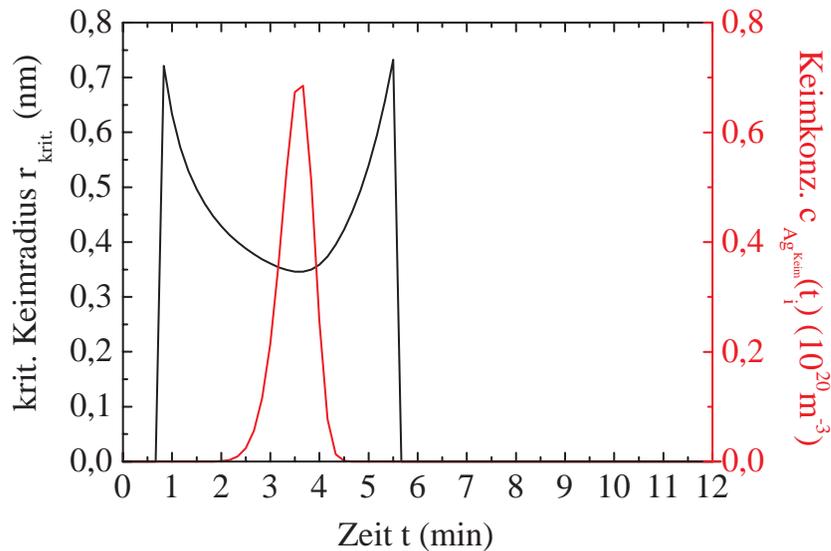


Abbildung 5.5.: Kritischer Keimradius (schwarze Kurve) bzw. momentane Keimkonzentration (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 50\text{h}$)

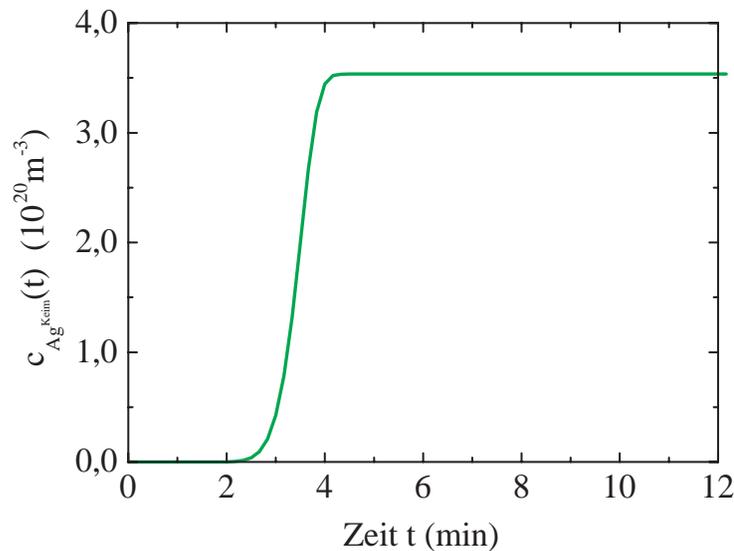


Abbildung 5.6.: Summierte Partikelkonzentration als Funktion der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 50\text{h}$)

Dargestellt ist die Partikelkonzentration in Abhängigkeit vom Partikelradius. Der Parameter an den Kurven ist die Zeit in min bzw. in h. Es ist zu erkennen, daß nach 3,0 min (schwarze Kurve), also zu Beginn der Phase II, die Form der Partikelgrößenverteilung einer inversen Boltzmannkurve entspricht. Das heißt, die größeren Partikel ($R \geq 1 \text{ nm}$) besitzen eine kleinere Konzentration als die kleineren. Mit zunehmender Zeit und damit zunehmender Konzentration an gelösten Silberatomen (siehe Abbildung 5.4) ändert sich die Form der Partikelgrößenverteilung bis zum Erreichen der maximalen Silberatomkonzentration (nach $t = 3,5 \text{ min}$ - rote Kurve) nicht. Die Kurve verschiebt sich aber zu größeren Partikelradien und -konzentrationen, bedingt durch fortschreitende Keimbildung und Partikelwachstum. Nach Erreichen der maximalen Silberatomkonzentration ($t \geq 3,5 \text{ min}$) ändert sich die Form der Partikelgrößenverteilung und sie wird mit zunehmender Zeit gaußförmig. Die Ursache dafür ist, daß aufgrund der Abnahme der Silberatomkonzentration nun wieder die Keimkonzentration sinkt (siehe Abbildung 5.5) und die bis dahin gebildeten Partikel weiter wachsen. Die vollständige Gaußform der Partikelgrößenverteilung ist ausgebildet nach Beendigung der Keimbildung (am Ende

der Phase II, $t = 5,5$ min). Danach verschiebt sich die Kurve durch das Wachstum der Partikel zu größeren Partikelradien. Ihre Form wird mit zunehmender Zeit unsymmetrisch, da die kleineren Partikel in stärkerem Maße wachsen als die größeren. Die Partikel sind bestrebt den den thermodynamischen Bedingungen entsprechenden Gleichgewichtswert der Partikelgröße zu erreichen, so daß mit zunehmender Zeit die Partikelgrößenverteilung enger wird. Die endgültige Lage und Form der Kurve ist erreicht mit der Beendigung des Partikelwachstums, in diesem Fall nach 2,7 h. Um das Wachstum der Silberkeime zu Partikeln diskutieren zu können, wurde in

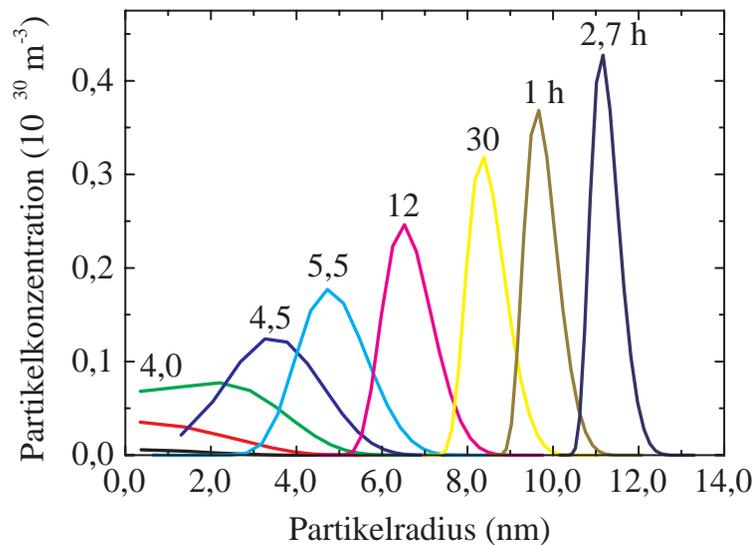


Abbildung 5.7.: Partikelkonzentration als Funktion des Partikelradius; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600^\circ\text{C}$); Parameter ist die Zeit der Temperaturbehandlung in min bzw. h

Abbildung 5.8 die zeitliche Abhängigkeit des Partikelradius dargestellt. Es sind beispielhaft Kurven für das Größenwachstum von Partikeln aufgezeichnet, die gerade zu den als Parameter angegebenen Zeiten die kritische Keimgröße erreicht hatten. Als strichlierte Kurve ist die Abhängigkeit des kritischen Keimradius von der Zeit eingezeichnet (siehe Abbildung 5.5). Der Verlauf der einzelnen Kurven zeigt ein schnelles Anwachsen des Partikelradius bis zu einem von der kritischen Keimgröße abhängigen Sättigungswert. Dieses Verhalten ist qualitativ der experimentell beobachteten Zeitabhängigkeit des Partikelradius ähnlich (siehe Abschnitt 4.4.4.1). Es ist zu erkennen, daß die am Ende der Phase II gebildeten Partikel (blaue Kurve) eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit besitzen, als die am Beginn der Phase II. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist offenbar abhängig vom kritischen Keimradius. Je größer dieser ist, desto größer die Wachstumsgeschwindigkeit. Außerdem ist sie abhängig von der momentanen Silberatomkonzentration c_{Ag^0} . Am Anfang von Phase II ist der kritische Keimradius groß (siehe Abbildung 5.5) und die Übersättigung groß dies führt zu einem schnellen Wachstum. In der Mitte der Phase II ist der kritische Keimradius klein und die Übersättigung klein, so daß ein mittleres Wachstum beobachtet wird. Am Ende der Phase II ist der kritische Keimradius wieder groß aber die Übersättigung klein. Es ist ein mittleres Wachstum zu verzeichnen, aber etwas schneller als im mittleren Bereich, wie grüne und blaue Kurve in Abbildung 5.8 zeigen. Dies führt zur Ausbildung der bereits diskutierten asymmetrischen Partikelgrößenverteilung in Phase III und zur Verengung der Partikelgrößenverteilung.

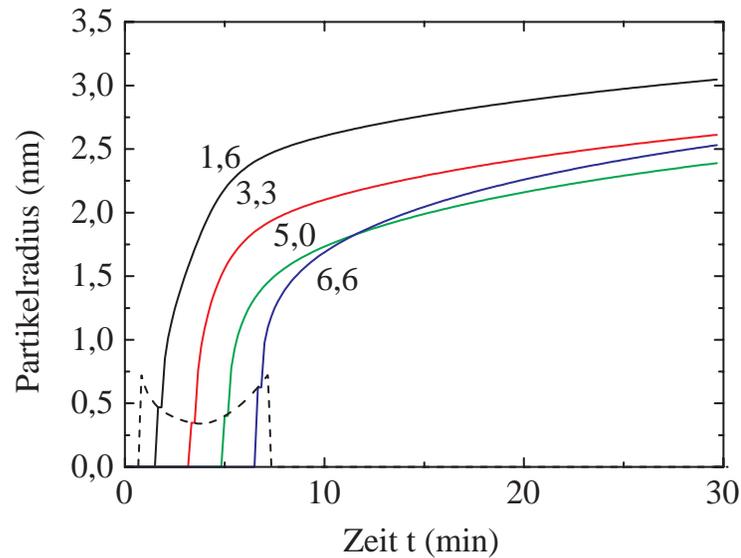


Abbildung 5.8.: Partikelradius als Funktion der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{AgNO_3} = 2\text{ Gew.}\%$) und anschließender Temperaturbehandlung ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$); Parameter ist die Zeit in min, nach der die Bildung eines kritischen Keims beobachtet wurde; strichlierte Kurve entspricht der Abhängigkeit des kritischen Keimradius von der Zeit

5.7.3. Optische Eigenschaften

Die Kinetik der Silberpartikelbildung in einer Glasmatrix läßt sich mit Hilfe experimenteller Untersuchungsmethoden, insbesondere spektroskopischer Untersuchungen, nur durch den Nachweis der Existenz von atomarem Silber bzw. Silberpartikeln und die Beobachtung ihres Wachstums darstellen. Es ist nicht möglich, auf diese Weise den Ablauf einzelner Elementarprozesse der Partikelbildung zu erfassen. Durch die Dotierung des Glases mit der Methode des Tieftemperaturionenaustausches ist die Konzentration der Silberionen abhängig von der Dotierungstiefe. Während der für die Partikelbildung notwendigen thermischen Nachbehandlung des Glases verändert sich diese Ortsabhängigkeit hinsichtlich ihrer Form und Tiefe durch Diffusion der Silberionen in das Innere des Glases und parallel dazu stattfindender Partikelbildung. Bedingt durch diese Ortsabhängigkeit der Silberionenkonzentration bildet sich neben der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung zusätzlich eine tiefenabhängige Verteilung aus. Letztere kann mit dem vorgestellten, ortsunabhängigen Modell der Partikelbildung nicht modelliert werden, so daß ein Vergleich zwischen experimentellen und Ergebnissen der Simulation nicht durchgeführt werden kann. Eine entsprechende Erweiterung des Modells ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Deshalb soll hier nur der Einfluß der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung auf die optischen Eigenschaften des Glases betrachtet werden. Dazu werden mit Hilfe der berechneten, wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilungen nach unterschiedlichen Beobachtungszeiträumen Extinktionsspektren auf der Basis der Mie'schen Theorie [Mie08] berechnet¹² und anschließend mit monodispers berechneten Extinktionsspektren verglichen. Die Abbildung 5.9 enthält das Ergebnis der Berechnungen unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.7.2 ermittelten wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilungen nach verschiedenen Beobachtungszeiträumen (Parameter der Kurven), aufgetragen ist der Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge. Nach 4,5 min (II. Phase), also zum Zeitpunkt der Ausprägung einer gaußförmigen Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 5.7) ist eine lorentzförmige Absorptionsbande mit einer Maximumsposition von 412 nm und einer Halbwertsbreite von 21 nm zu beobachten. Zum Ende der II.Phase verändert sich durch Keimbildung und Partikelwachstum nur die Höhe der Extinktionsbande während Lage und Halbwertsbreite unverändert bleiben. Nach Zeiten $t \geq 5,5$ min (III. Phase) ist bedingt durch das Wachstum der Partikel eine

¹²Für die Berechnung der von einer Verteilung unterschiedlich großer Silberpartikel in einer Glasmatrix verursachten Absorptionsbande nach der Theorie von Mie wurde ein von Dr. Jens Porstendorfer entwickeltes Programm verwendet. Ihm sei an dieser Stelle für die Möglichkeit, dieses Programm zu nutzen, gedankt.

langwellige Verschiebung der Banden bei abnehmender Halbwertbreite zu verzeichnen. Die Höhe der Banden wächst bis zum Zeitpunkt $t = 60$ min und bleibt für größere Zeiten konstant. Für $t > 60$ min verschiebt sich nur noch langwellig die Maximumposition der Banden und ihre Form ändert sich nicht mehr. Um den Einfluß der

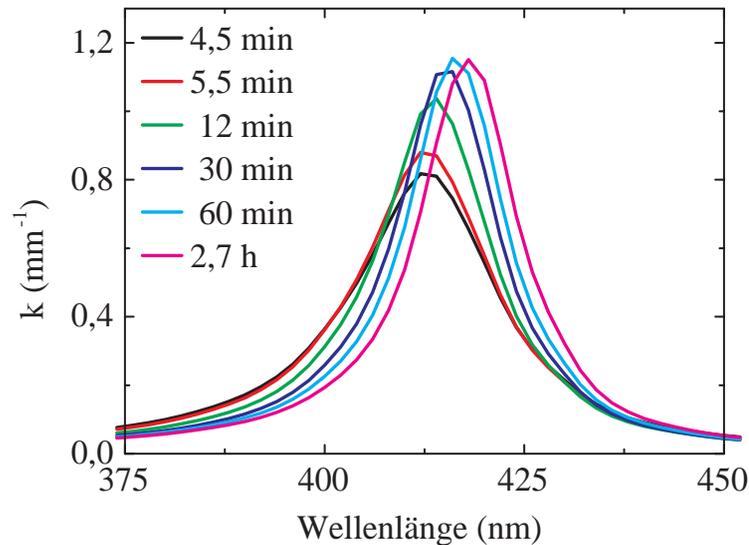


Abbildung 5.9.: Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge; Ergebnis der Berechnung auf Grundlage der Mieschen Theorie unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.7.2 ermittelten wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilungen nach verschiedenen Beobachtungszeiträumen

wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung auf die optischen Eigenschaften des Glases darzustellen, sind in Abbildung 5.10 die Ergebnisse der Berechnung nach Mie für den Fall der monodispersen (schwarze Kurve) und wachstumsbedingten (rote Kurve) Partikelgrößenverteilung für den Beobachtungszeitraum 4,5 min und einen mittleren Partikelradius von 3,4 nm enthalten. Es ist zu erkennen, daß sich die unter Berücksichtigung der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung berechnete Extinktionsbande im Vergleich zur monodispers berechneten durch eine langwellige Verschiebung der Maximumposition und eine kleinere Halbwertsbreite auszeichnet. Um die Ergebnisse für mehrere Beobachtungszeiträume vergleichen zu können, wurden die Ma-

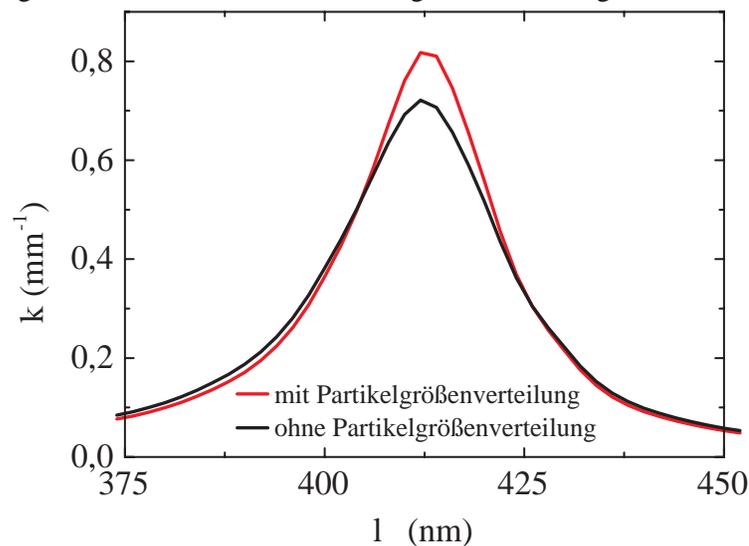


Abbildung 5.10.: Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge; rot: Ergebnis der Berechnung auf Grundlage der Mieschen Theorie unter Berücksichtigung der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung der in Abschnitt 5.7.2 ermittelten Partikelgrößenverteilung nach $t = 4,5$ min; schwarz: Ergebnis der monodispers durchgeführten Rechnung

ximumspositionen als Funktion der Halbwertsbreiten der berechneten Extinktionsbanden in Abbildung 5.10

für beide Fälle (rote Kurve: mit Partikelgrößenverteilung, schwarze Kurve: ohne Partikelgrößenverteilung) dargestellt (siehe dazu Abb.2.4), Parameter der Kurven ist der Partikelradius in nm. Diese Art der Darstellung ($HW, \lambda_{max}(R)$ -Kurve) wird unter anderem zur Ermittlung von Partikelradien aus experimentell bestimmten Extinktionsspektren benutzt. Dies geschieht durch Eintragen der Bandenparameter (Halbwertsbreite und Maximumposition) experimentell bestimmter Extinktionsspektren und Vergleich mit der monodispers berechneten Kurve (schwarze Kurve). Der Vergleich der beiden berechneten Kurven zeigt jedoch, daß die Partikelradien für den Fall der Berechnung unter Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung zum Teil erheblich vom Fall der monodispers geführten Berechnung abweichen. Dies hat zur Folge, daß bei der Bestimmung der Partikelradien aus experimentell ermittelten Extinktionsspektren mit Hilfe der Abbildung 5.11 ein größerer Fehler zu berücksichtigen ist, als bisher angenommen.

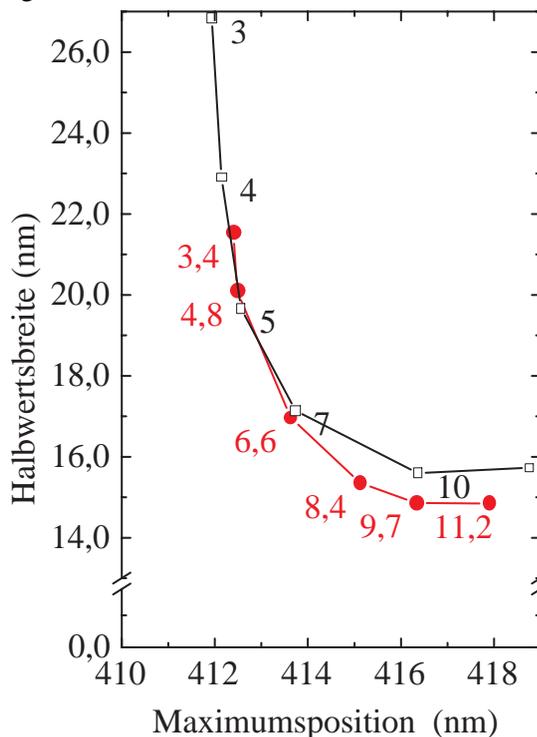


Abbildung 5.11.: Halbwegsweite als Funktion der Maximumposition von berechneten Extinktionsspektren; schwarz: monodispers geführte Berechnungen; rot: mit wachstumsbedingter Partikelgrößenverteilung; Parameter der Kurven: Partikelradius in nm

5.8. Simulation der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung

In diesem Abschnitt soll nun der Versuch unternommen werden, mit Hilfe der Simulation der Silberpartikelbildung unter dem Einfluß der laserstrahlinduzierten Erwärmung des Glases die Kinetik und die wechselseitige Beeinflussung der Elementarprozesse der Partikelbildung für diesen Fall zu beschreiben. Es ist zu erwarten, daß bedingt durch die starke Temperaturabhängigkeit der Elementarprozesse sich der Gesamtprozeß der Partikelbildung erheblich von dem Fall der Partikelbildung unter isothermen Bedingungen unterscheidet. Die Temperaturabhängigkeit der Elementarprozesse ist begründet in der Temperaturabhängigkeit solcher Größen, wie z.B. den Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Gleichgewichtsreaktionen, den freien Standardreaktionsenthalpien, den Diffusionskonstanten oder der Sättigungskonzentration des atomaren Silbers im Glas. In Abschnitt 5.7 wurde bereits darauf hingewiesen, daß speziell die Oberflächenspannung der Silberkeime einen starken Einfluß auf die Silberpartikelbildung besitzt. Die dort getroffene Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu vernachlässigen sei, trifft für die Simulation der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung sicher nicht zu. Es existieren jedoch in der Literatur bisher keine Angaben über die Art der

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Silberkeimen eingebettet in eine Glasmatrix. Lediglich für den Fall von flüssigen Tröpfchen in einer Gasatmosphäre wird z.B. in [HB93] die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung beschrieben. Die beschriebene Abhängigkeit kann nicht auf die hier diskutierte Situation angewendet werden, da die Bestimmung der dafür erforderlichen Parameter wie kritische Temperatur und kritischer Exponent den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Aus diesem Grund wird der konstante Wert aus Abschnitt 5.7 verwendet unter der Annahme, daß sich dadurch die Kinetik der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung qualitativ nicht ändert. Weiterhin werden für die Simulation der laserstrahlinduzierten Partikelbildung die in Abschnitt 5.7 ermittelten Werte der Ausgangskonzentrationen der am Prozeß beteiligten Ionen verwendet. Um die laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases bei der Simulation zu realisieren, wird der nach Abschnitt 3.4 berechnete zeitliche Temperaturverlauf im Zentrum des Laserspots ($r = 0, z = 0$) berücksichtigt (siehe dazu Abbildung 3.19). Begrenzt durch die Leistungsfähigkeit des für die Berechnung verwendeten Computers kann jedoch nur ein Zeitraum von $0 \text{ s} \leq t \leq 15 \text{ s}$ beschrieben werden. Anhand des Beispiels eines ionenausgetauschten Glases ($T = 330^\circ \text{C}, t = 0,5 \text{ h}$) und der anschließenden Bestrahlung der Glasoberfläche mit fokussierter CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 \text{ W}, t = 3 \text{ s}, \omega = 390 \mu\text{m}$) wird das Ergebnis der Simulation dargestellt. Bei der Durchführung der Berechnung zeigte sich, daß im Gegensatz zum Fall der Silberpartikelbildung unter isothermen Bedingungen der Prozeß des Tieftemperaturionenaustausches berücksichtigt werden muß. Konkret wird das Einsetzen und Ablaufen der Reduktion während des Tieftemperaturionenaustausches, also die Produktion von Silberatomen im Glas, beachtet. Dadurch ist die Konzentration an Silberatomen im Glas vor der Bestrahlung bereits von Null verschieden. Nur in diesem Fall ist eine Partikel-

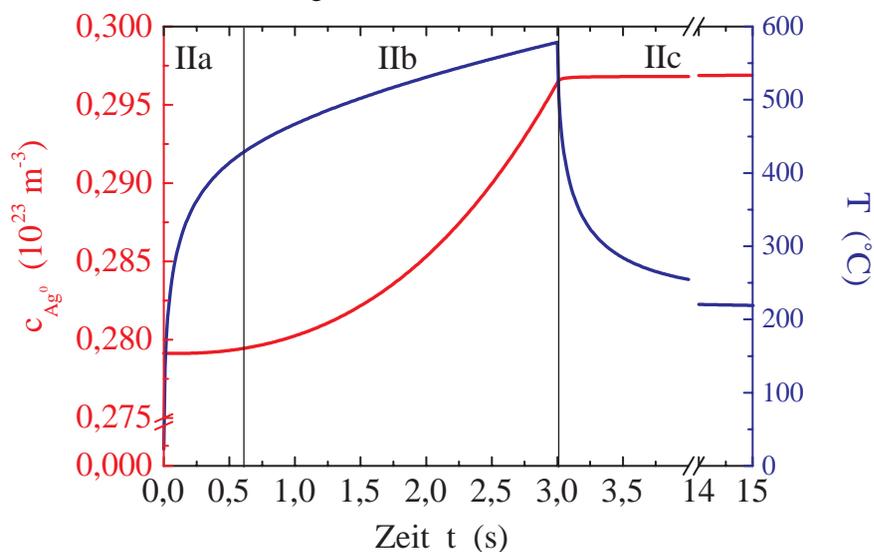


Abbildung 5.12.: Konzentration an im Glas gelösten Silberatomen als Funktion der Zeit, berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^\circ \text{C}, c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 \text{ W}, t = 3 \text{ s}, \omega = 390 \mu\text{m}$)

bildung während der laserstrahlinduzierten Erwärmung des Glases bei der Simulation zu beobachten. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die laserstrahlinduzierte Erwärmung des Glases nicht allein ausreicht, um durch die Stimulation der Reduktion eine Konzentration an gelösten Silberatomen im Glas zu erzeugen, die größer ist als die Sättigungskonzentration. Die Abbildung 5.12 enthält die Konzentration an im Glas gelösten Silberatomen als Funktion der Zeit nach dem Tieftemperaturionenaustausch ($t = 0 \text{ s}$) während bzw. kurz nach der CO_2 -Laserbestrahlung (rote Kurve), zusätzlich ist der berechnete zeitliche Temperaturverlauf dargestellt (blaue Kurve). Zum Beginn der Bestrahlung ($t = 0 \text{ s}$) ist die Silberatomkonzentration, bedingt durch die Reduktion von Silberionen während des Tieftemperaturionenaustausches, bereits verschieden von Null. Die Silberatomkonzentration wächst während der Laserbestrahlung stark an und nach der Bestrahlung strebt sie einem Sättigungswert zu. Überraschend ist, daß auch nach der Bestrahlung die Silberatomkonzentration weiterhin steigt, d.h. weiterhin eine Reduktion von Silberionen im Glas stattfindet. Die Ursache für diesen Effekt ist die sehr

langsame Abkühlung des Glases aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit ($t \geq 3 \text{ s}$, blaue Kurve). Entsprechend der Diskussion der Silberpartikelbildung unter isothermen Bedingungen (siehe Abbildung 5.4) wird der zeitliche Verlauf in Phasen untergliedert. Die Phase I, in der nur die Reduktion von Silberionen stattfindet, endet schon nach 0,2 s mit dem Einsetzen der Keimbildung. Die Dauer der Phase I ist im wesentlichen abhängig von der Konzentration an Silberionen vor der Bestrahlung, d.h. je höher diese Konzentration, um so kürzer ist die Phase I. Weiterhin zeigte es sich, daß mit zunehmender Laserleistung die Phasendauer verringert wird bei konstanter Silberatomkonzentration. Die Phase II, in der unter isothermen Bedingungen alle drei Prozesse der Partikelbildung zu beobachten sind, ist in diesem Fall in drei Abschnitte a, b und c zu untergliedern. Ursache dafür ist die Temperaturabhängigkeit aller Parameter, insbesondere der Sättigungskonzentration von gelösten Silberatomen im Glas, die durch die anisothermen Bedingungen der Partikelbildung zum Tragen kommen. In Abschnitt IIa laufen alle drei Elementarprozesse der Silberpartikelbildung gleichzeitig ab. Ihm folgt der Abschnitt IIb, in dem aufgrund der steigenden Temperatur die Sättigungskonzentration in dem Maße wächst, so daß in der Konkurrenzsituation von Silberatomanreicherung durch Reduktion von Silberionen und Keimbildung bzw. Partikelwachstum die Silberatomkonzentration kleiner ist als die Sättigungskonzentration. In Phase IIb sind demnach nur Reduktion und Partikelwachstum zu beobachten. Unmittelbar nach der Bestrahlung (Phase IIc) sinkt die Temperatur stark und damit auch der Wert der Sättigungskonzentration. Er wird so stark verkleinert, daß er den Wert der momentanen Silberatomkonzentration unterschreitet. Die Keimbildung setzt also während der Abkühlphase wieder ein und alle drei Elementarprozesse laufen gleichzeitig ab. Das Ende der Phase IIc ist erreicht, wenn die Silberatomkonzentration unter den Wert der Sättigungskonzentration sinkt. Dieser Zeitpunkt kann jedoch aufgrund der Beschränkung auf das genannte Zeitintervall nicht dargestellt werden. Es ist jedoch zu vermuten, daß mit zunehmender Abkühlung des Glases diese Situation eintritt und sich dann die Phase III anschließt, in der im wesentlichen nur das Wachstum der Partikel stattfindet.

5.8.1. Keimgröße und -konzentration

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung der Elementarprozesse innerhalb der Phase II in bezug auf Keimgröße und Konzentration beschrieben. Die Abbildung 5.13 enthält den kritischen Keimradius bzw. -konzentration als Funktion der Zeit (schwarze bzw. rote Kurve), ebenfalls eingezeichnet sind die einzelnen Abschnitte der Phase II a, b und c. Es ist zu erkennen, daß die Keimbildung im Gegensatz zur Partikelbildung unter isothermen Bedingungen mit kleinen kritischen Keimradien und einer hohen momentanen Keimkonzentration einsetzt. Innerhalb von IIa wächst der kritische Keimradius mit der Zeit bei stark sinkender momentaner Keimkonzentration. In dem sich anschließenden Abschnitt IIb ist keine Keimbildung zu beobachten. Sie setzt erst mit Beginn von IIc ein und zwar im Unterschied zu IIa mit großen kritischen Keimradien bei geringer momentaner Keimkonzentration. Mit zunehmender Zeit werden Keime immer kleinerer kritischer Radien mit größerer Keimkonzentration gebildet. Es ist zu vermuten, daß dieser Prozeß einem Extremwert (Minimum des kritischen Keimradius bzw. Maximum der momentanen Keimkonzentration) zustrebt und danach Keime gebildet werden mit zunehmendem kritischen Keimradius und abnehmender momentane Keimkonzentration (ähnlich dem Fall der Partikelbildung unter isothermen Bedingungen). Damit kann festgestellt werden, daß aufgrund der zeitabhängigen anisothermen Bedingungen die Keimbildung im Gegensatz zum Fall der Partikelbildung unter isothermen Bedingungen diskontinuierlich in zwei zeitlich getrennten Abschnitten stattfindet. Dies spiegelt sich auch in der zeitliche Entwicklung der summierten Partikelkonzentration, also der Konzentration aller Keime unterschiedlicher kritischer Keimradien und momentaner Keimkonzentration, wieder. Sie ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Es ist auch hier zu erkennen, daß während der Bestrahlung, genauer im Abschnitt IIa, nur eine sehr geringe Konzentration an Keimen gebildet wird und in Phase IIb keine Keimbildung stattfindet. Innerhalb der Abkühlphase (IIc) wächst die Konzentration im Vergleich zu IIa sehr stark an. Für Zeiten $t \geq 15 \text{ s}$ kann vermutet werden, daß die summierte Partikelkonzentration einem Sättigungswert zu strebt, der sich aber bei $t = 15 \text{ s}$ noch nicht andeutet. Aufgrund der komplizierten Verhältnisse während der Keimbildungsphasen ist eine Berechnung der wachstumsbedingten Partikelgrößenverteilung analog zum Fall

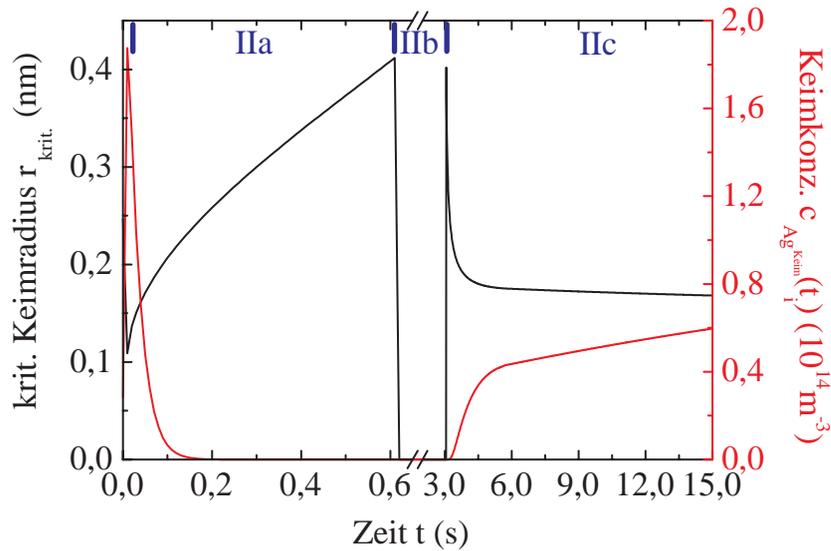


Abbildung 5.13.: Kritischer Keimradius (schwarze Kurve) bzw. momentane Keimkonzentration (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 \text{ W}$, $t = 3 \text{ s}$, $\omega = 390 \mu\text{m}$)

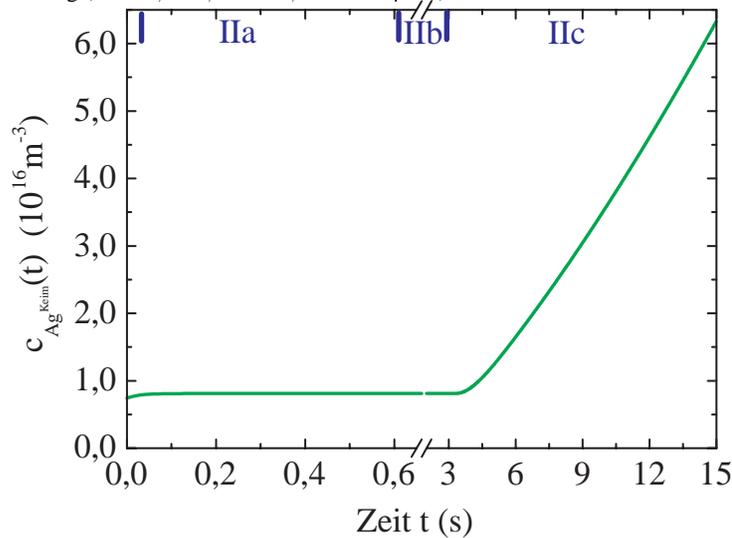


Abbildung 5.14.: Summierte Partikelkonzentration als Funktion der Zeit; berechnet unter der Annahme eines Glases nach Tieftemperaturionenaustausch ($T = 330^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{AgNO}_3} = 2 \text{ Gew.}\%$) und anschließender CO_2 -Laserstrahlung ($P = 2,0 \text{ W}$, $t = 3 \text{ s}$, $\omega = 390 \mu\text{m}$)

der isothermen Partikelbildung nicht möglich, so daß mit dem entwickelten Modell darüber keine Aussagen getroffen werden können.

5.8.2. Qualitativer Vergleich von experimentellen und berechneten Ergebnissen

In diesem Abschnitt wird diskutiert, ob die Simulation der Silberpartikelbildung qualitativ die experimentell beobachtete Kinetik beschreibt und ob eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse möglich ist. Dazu werden zwei ausgewählte experimentellen Ergebnissen mit den Ergebnissen der Berechnung verglichen. Der Vergleich erfolgt aus den in Abschnitt 5.8 dargelegten Gründen qualitativ.

5.8.2.1. Schwellverhalten der Partikelbildung

In Kapitel 4 wurde festgestellt, daß die Bildung der Silberpartikel in Abhängigkeit von den Bestrahlungsparametern für den Probentyp A und C ein Schwellverhalten zeigt. Das bedeutet, daß bei konstanter Laserleistung die Bildung der Partikel erst nach einer Inkubationszeit einsetzt. Die Schwellparameter der Silberpartikelbildung sind durch eine exponentielle Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer von der Laserleistung gekennzeichnet (siehe Abbildung 4.14). Im Zusammenhang mit der Diskussion der zeitaufgelösten Absorptionsspektren, die im Zentrum des Bestrahlungsortes gemessen wurden, wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Partikelbildung erst ab einer bestimmten Schwellkonzentration von Silberatomen im Glas eintritt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden Rechnungen unter der Annahme unterschiedlicher Laserleistungen und des Probentyps A bei sonst gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt. Anschließend wurde der Zeitpunkt des Einsetzens der Keimbildung ermittelt und als Funktion der Laserleistung dargestellt (siehe Abbildung 5.15). Es zeigte sich, daß bei

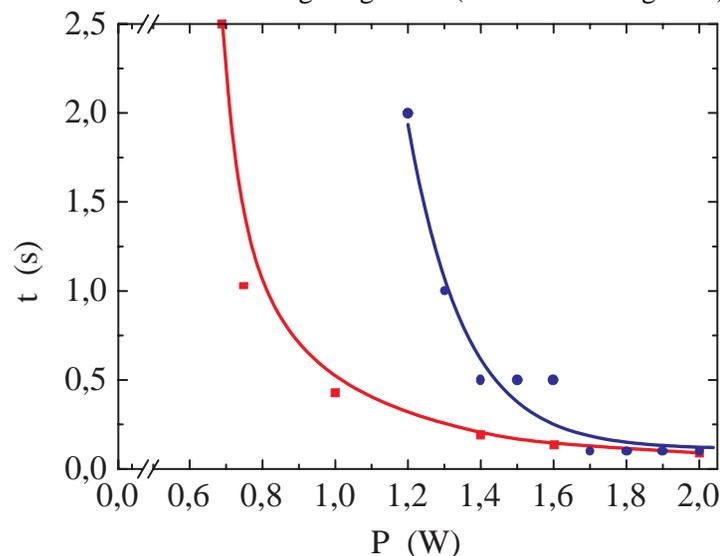


Abbildung 5.15.: Zeit als Funktion der Laserleistung; blau: experimentell am Probentyp A ermitteltes Verhalten der Silberpartikelbildung; rot: Ergebnis der Simulation der Silberpartikelbildung unter Annahme des Probentyps A

der Simulation der Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Laserleistung ebenfalls ein Schwellverhalten der Silberpartikelbildung resultiert (rote Kurve in Abbildung 5.15). Es ist durch einen exponentiell abfallenden Verlauf gekennzeichnet, so wie er im Experiment (blaue Kurve in Abbildung 5.15) beobachtet wird. Die Ursache dieses Verhaltens bei der Simulation der Silberpartikelbildung ist in der Temperaturabhängigkeit des ersten Elementarprozesses der Silberpartikelbildung der Reduktion von Silberionen zu Atomen begründet, speziell in der temperaturabhängigen Geschwindigkeit der Reaktion. Mit zunehmender Erwärmung des Glases (d.h. zunehmender Laserleistung) läuft die Reduktion mit höherer Geschwindigkeit ab, so daß in immer kürzeren Zeiten (Inkubationszeit) die Voraussetzung für das Einsetzen der Keimbildung, die Übersättigung des Glases mit Silberatomen, gegeben ist. Dies stützt die bereits bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse aufgestellte Hypothese, daß das Schwellverhalten der Partikelbildung bzw. die Existenz einer von der Laserleistung abhängigen Inkubationszeit von einer Schwellkonzentration an Silberatomen im Glas, nämlich der Sättigungskonzentration, abhängt. Weitere Berechnungen unter Annahme des Probentyps B, bei dem kein Schwellverhalten beobachtet wird, zeigen außerdem, daß in diesem Fall die Silberatomkonzentration die Sättigungskonzentration für $T \geq 400^\circ C$ bereits während der thermischen Vorbehandlung ($T = 330^\circ C$, $t = 100 h$) überschreitet. Damit ist zu verstehen, daß bei einer anschließenden laserstrahlinduzierten Erwärmung des Glases die Silberpartikelbildung unmittelbar einsetzt. Es ist somit festzustellen, daß das aufgestellte Modell die Kinetik der Silberpartikelbildung in Bezug auf das von der Silberatomkonzentration abhängige Schwellverhalten die Realität gut beschreibt.

5.8.2.2. Partikelradius

Es wird ein Vergleich von experimentell ermittelter Abhängigkeit der Silberpartikelgröße von der Bestrahlungsdauer bei sonst konstanten Bestrahlungsparametern für den Fall der CO₂-Laserbestrahlung ($P = 2\text{ W}$, $t = 1\text{ s} - 10\text{ s}$, $\omega = 390\text{ }\mu\text{m}$) einer Probe vom Typ A mit dem Ergebnis der Simulation, berechnet unter Annahme dieser experimentellen Bedingungen, durchgeführt. Ziel des Vergleiches ist es, zu prüfen, ob und in welchem Maße die Simulation der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung die Realität widerspiegelt. In der Abbildung 5.16 ist daher die Abhängigkeit des experimentell ermittelten Partikelradius (rote Kurve) in relativen Einheiten und des berechneten Partikelradius in absoluten Einheiten (nm) (schwarze Kurve) von der Bestrahlungsdauer aufgetragen. Es ist aus beiden Kurven zu entnehmen, daß ein Wachstum der Silberpartikel mit zunehmender Bestrahlungsdauer stattfindet. Ab einer Bestrahlungsdauer von $t = 7\text{ s}$ unterscheiden sich die Kurven qualitativ in ihrem Verlauf. Eine mögliche Ursache dieses Verhaltens könnte das im Experiment beobachtete Verhalten der Glasoberfläche sein, mit zunehmender Bestrahlungsdauer stärker zu schmelzen und dabei Silber an die Atmosphäre abzugeben. Das abgegebene Silber bildet dann einen dünnen Film auf der Glasoberfläche rund um den Bestrahlungsort. Dadurch verringert sich die Konzentration und Größe der bereits im Glas gebildeten Silberpartikel und dies resultiert in der Ausbildung eines von der Bestrahlungsdauer abhängigen Maximums des Silberpartikelradius ($t = 8\text{ s}$, rote Kurve). Dieses Verhalten kann bei der Simulation der Silberpartikelbildung nicht beobachtet werden, da das Aufschmelzen und die damit verbundene Verringerung des Silbergehaltes nicht berücksichtigt werden. Es kann damit geschlußfolgert werden, daß mit Hilfe der Simulation der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung die Kinetik des Silberpartikelwachstums bis zum Zeitpunkt des Schmelzens der Glasoberfläche qualitativ beschrieben werden kann.

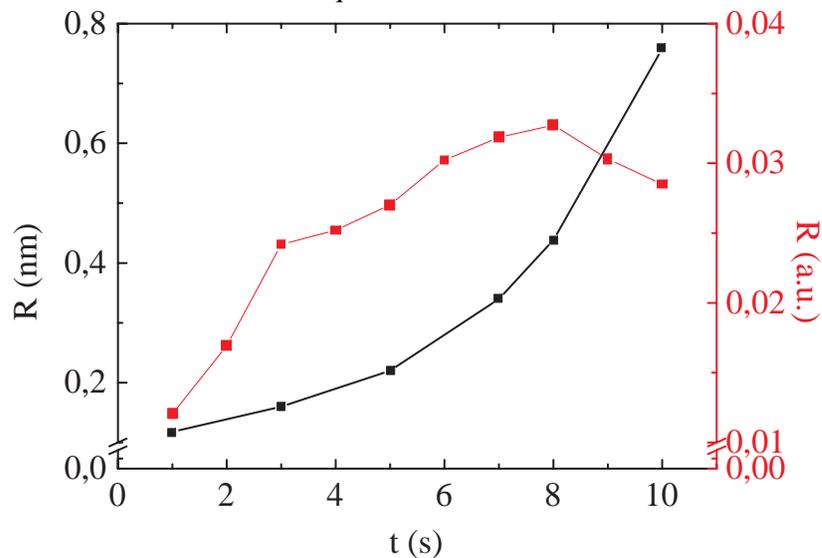


Abbildung 5.16.: Partikelradius als Funktion der Bestrahlungsdauer; schwarz: Ergebnis der Simulation der Silberpartikelbildung unter Annahme des Probentyps A für den Fall der CO₂-Laserbestrahlung ($P = 2\text{ W}$, $t = 1\text{ s} - 10\text{ s}$, $\omega = 390\text{ }\mu\text{m}$); rot: experimentell am Probentyp A ermitteltes Verhalten

5.9. Zusammenfassung

Durch die Formulierung und numerische Umsetzung eines mathematischen Modells der Ausscheidung von Silberpartikeln in einer glasigen Matrix nach Tieftemperaturionenaustausch konnten die experimentell nicht zugänglichen Wechselwirkungen der Elementarprozesse Reduktion von Silberionen zu Atomen, Keimbildung und Wachstum der Partikel erstmals analysiert werden. Es konnte gezeigt werden, daß der Prozeß der Ausscheidung im wesentlichen von der Übersättigung der Glasmatrix mit Silberatomen abhängt. Die einzelnen Elementarprozesse besitzen starke, jedoch unterschiedliche Abhängigkeiten von der Temperatur, welche die Kinetik der Übersättigung bestimmen. Ihre gegenseitige Wechselwirkung wird durch die Konzentration der im Glas gelösten Silberatome vermittelt. Die „Lösung“ der Silberatome findet durch die Reduktion der Silberionen, die als zu einem chemischen Gleichgewicht führende Parallelreaktion angenommen werden kann, statt. Die beiden Elementarprozesse der Keimbildung und des Wachstums der Partikel sind Konkurrenzprozesse, die Silberatome verbrauchen. Durch die Kenntnis dieses Wechselwirkungsmechanismus kann nun durch die geeignete Wahl experimenteller Bedingungen definiert Einfluß auf die Eigenschaften der zu bildenden Silberpartikel, wie z.B. die wachstumsbedingte Partikelgrößenverteilung, genommen werden. Das mathematische Modell der Silberpartikelbildung ermöglicht die Simulation unter isothermen und anisothermen, d.h. durch laserstrahlinduzierte Erwärmung bestimmte, Bedingungen. Beide Fälle unterscheiden sich stark in der Kinetik der Partikelbildung. Im Falle der Ausscheidung von Silberpartikeln unter isothermen Bedingungen wurde gezeigt, welchen Einfluß die sich ausbildende wachstumsbedingte Partikelgrößenverteilung auf die optischen Eigenschaften des Glases besitzt. Unter isothermen Bedingungen sind drei verschiedene zeitlich aufeinanderfolgende Phasen zu beobachten. Im Fall der Partikelbildung unter anisothermen Bedingungen sind durch die Simulation nur qualitative Aussagen über die Partikelbildung möglich, es zeigte sich jedoch, daß die laserstrahlinduzierte Partikelbildung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur noch stärker strukturiert ist als unter isothermen Bedingungen. Auffallend ist die durch die starke Temperaturabhängigkeit des Gesamtprozesses auftretende diskontinuierliche Keimbildung. Zusammenfassend kann die geschlußfolgert werden, daß die am Anfang getroffene Vermutung, durch Simulation der Partikelbildung Aufschluß über den Gesamtmechanismus und insbesondere seine Kinetik zu erhalten, bestätigt wurde.

6. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zum Thema „Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas - Modell der Partikelbildung“ zeigten, daß ein seit Jahrhunderten bekanntes Materialsystem, die Rubingläser, durch den Einsatz von modernen Technologien wie der Lasertechnologie ein bisher nicht bekanntes Anwendungspotential speziell im Bereich der optischen Technologien besitzt. Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Fragestellung, ob eine laserstrahlinduzierte Strukturierung der Gläser durch lokale, laserstrahlinduzierte Ausscheidung von Silberpartikeln im Glas möglich ist. Aus dieser Fragestellung leiteten sich zwei Schwerpunkte der Untersuchung ab.

Der erste Schwerpunkt war der Analyse des für die Strukturierung ausgenutzten Wechselwirkungsprozesses der Laserstrahlung mit dem System gewidmet. Unter diesem Gesichtspunkt wurden in Kapitel 3 die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Glas dargestellt und interpretiert. Wesentliches Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß der für den thermisch induzierten Prozeß der Partikelbildung notwendige Wärmeeintrag in das Glas (Erwärmung des Glases auf Temperaturen bis zur Glastransformationstemperatur) durch die lokale Absorption von CO₂-Laserstrahlung erzielt werden kann, ohne das Glas zu schädigen. Es wurde ein Fenster an Bestrahlungsparametern abgeleitet, das für eine laserstrahlinduzierte Strukturierung des Glases geeignet ist. Da die experimentelle Ermittlung der laserstrahlinduzierten Erwärmung des Glases, insbesondere die Bestimmung des örtlichen und zeitlichen Temperaturverlaufes im Glas, nur in sehr begrenztem Maße möglich war, wurde ein dreidimensionales, mathematisches Modell zur Berechnung der laserstrahlinduzierten Erwärmung entwickelt und umgesetzt. Damit konnten quantitative Aussagen zur zeitlichen und örtlichen Entwicklung des Temperaturverlaufes im durch lokale Absorption von Laserstrahlung erwärmten Glasbereich getroffen werden. Insbesondere wurde festgestellt, daß zwischen Glasoberflächentemperatur und eingestellter Laserleistung für jeweils konstante Bestrahlungsdauer ein linearer Zusammenhang existiert. So war es möglich, daß die Temperatur des erwärmten Glases über die Laserleistung definiert mit Hilfe der berechneten Temperaturwerte eingestellt werden konnte.

Ein für die sich anschließende Untersuchung zur laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung im Glas bedeutsames Ergebnis der Berechnung des im Glas induzierten Temperaturverlaufes ist die Tatsache, daß in einem oberflächennahen Bereich des Glases der laserstrahlinduzierte Temperaturgradient vernachlässigt werden kann. Dieser Bereich wurde so zum Gegenstand der in Kapitel 4 durchgeführten experimentellen Untersuchung zur laserstrahlinduzierten Partikelbildung und die durch die Berechnung des laserstrahlinduzierten Temperaturverlaufes im Glas theoretisch ermittelte Existenz dieses Bereiches konnte experimentell bestätigt werden. Mit Hilfe der in Kapitel 3 ermittelten experimentellen Bestrahlungsparameter gelang der Nachweis der laserstrahlinduzierten Bildung von Silberpartikeln in Glas, das im Ausgangszustand Silberionen enthält. Er stellt das wesentliche Ergebnis dieser experimentellen Untersuchung dar. Damit ist die prinzipielle Eignung des Materials für eine laserstrahlinduzierte Strukturierung, wie sie im Bereich der optischen Technologien erforderlich ist, gegeben. Durch Bestimmung der Orts- bzw. Intensitätsabhängigkeit der Partikelgröße und -konzentration konnte gezeigt werden, daß die Methode der Mikroskopsspektralphotometrie für den Nachweis der gebildeten Silberpartikel geeignet ist. Die Ermittlung der Bestrahlungsbedingungen für die laserstrahlinduzierte Partikelbildung in Abhängigkeit von verschiedenen experimentellen Ausgangssituation erlaubte es, in begrenztem Maße Rückschlüsse auf den Partikelbildungsprozeß zu ziehen, ohne jedoch das Wechselspiel der Elementarprozesse zu erfassen. Interessanterweise wurde ein Schwellverhalten der Partikelbildung bei den Probenotypen

A und C beobachtet, die im Ausgangszustand nur ionisches und kein atomares Silber enthalten. Da dieses Verhalten bei Gläsern, die neben ionischem auch atomares Silber im Ausgangszustand enthalten (Probentyp B), nicht beobachtet wird, wurde geschlußfolgert, daß eine Schwellkonzentration an Silberatomen im Glas für die Partikelbildung erforderlich ist. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Partikelbildung im Vergleich zur Reduktion der Silberionen mit höherer Geschwindigkeit stattfindet. Es konnte gezeigt werden, daß durch starke Erhöhung der Konzentration an Reduktionsmitteln im Glas (Probentyp C) eine höhere Konzentration an im Glas gelösten Silberatomen und damit auch an Silberpartikeln erzielt werden kann. Das läßt den Schluß zu, daß im wesentlichen die Konzentration an Reduktionsmitteln im Glas entscheidend für die Konzentration der gebildeten Silberpartikeln ist. Das technologische Anwendungspotential der laserstrahlinduzierten Silberpartikelbildung in Glas wurde am Beispiel der farbigen Innenbeschriftung dargestellt. Die laserstrahlinduzierte Silberpartikelbildung erlaubt durch computergesteuerte Anordnung der partikelhaltigen Bereiche eine zerstörungsfreie Farbstrukturierung des Glases, die für technische bzw. dekorative Markierungen und Beschriftungen in Glaskörpern verwendet werden kann.

Die Ergebnisse des Kapitels 4 zeigten jedoch, daß ein Zugang zum Verständnis der Elementarprozesse der Partikelbildung nur bedingt durch experimentelle Untersuchungen möglich ist. Für die Strukturierung des Glases durch laserstrahlinduzierte Bildung von Silberpartikeln ist neben der Kenntnis des für die Strukturierung ausgenutzten Wechselwirkungsprozesses der Laserstrahlung mit dem System, die genaue Kenntnis der dabei angeregten Elementarprozesse zur Ausscheidung von Metallpartikeln im Glas erforderlich. Aus diesen Gründen war der zweite Schwerpunkt der Arbeit der Untersuchung der Elementarprozesse der Partikelbildung in Glas durch Simulation des Partikelbildungsprozesses gewidmet. In Kapitel 5 wurde ein mathematisches Modell des Gesamtvorganges auf Basis der von Weyl entwickelten Vorstellungen zu den einzelnen Elementarprozessen entwickelt. Durch die Formulierung und numerische Umsetzung des Modells der Ausscheidung von Silberpartikeln in einer glasigen Matrix nach Tieftemperaturionenaustausch konnten die experimentell nicht zugänglichen Wechselwirkungen der Elementarprozesse Reduktion von Silberionen zu Atomen, Keimbildung und Wachstum der Partikel erstmals analysiert werden. Es konnte gezeigt werden, daß der Prozeß der Ausscheidung im wesentlichen von der Übersättigung der Glasmatrix mit Silberatomen abhängt. Dieses Ergebnis korreliert mit der in Kapitel 4 getroffenen Schlußfolgerung über die Existenz des Schwellverhaltens der Silberpartikelbildung. Die einzelnen Elementarprozesse besitzen starke, jedoch unterschiedliche Abhängigkeiten von der Temperatur, welche die Kinetik der Übersättigung bestimmen. Ihre gegenseitige Wechselwirkung wird durch die Konzentration der im Glas gelösten Silberatome vermittelt. Die „Lösung“ der Silberatome findet durch die Reduktion der Silberionen, die als zu einem chemischen Gleichgewicht führende Parallelreaktion angenommen werden kann, statt. Die beiden Elementarprozesse der Keimbildung und des Wachstums der Partikel sind Konkurrenzprozesse, die Silberatome verbrauchen. Durch die Kenntnis dieses Wechselwirkungsmechanismus kann nun durch die geeignete Wahl experimenteller Bedingungen definiert Einfluß auf die Eigenschaften der zu bildenden Silberpartikel, wie z.B. die wachstumsbedingte Partikelgrößenverteilung, genommen werden. Das mathematische Modell der Silberpartikelbildung ermöglicht die Simulation unter isothermen und anisothermen, d.h. durch laserstrahlinduzierte Erwärmung bestimmte, Bedingungen. Beide Fälle unterscheiden sich stark in der Kinetik der Partikelbildung. Im Falle der Ausscheidung von Silberpartikeln unter isothermen Bedingungen wurde gezeigt, welchen Einfluß die sich ausbildende wachstumsbedingte Partikelgrößenverteilung auf die optischen Eigenschaften des Glases besitzt. Unter isothermen Bedingungen sind drei verschiedene zeitlich aufeinanderfolgende Phasen zu beobachten. Im Fall der Partikelbildung unter anisothermen Bedingungen sind durch die Simulation nur qualitative Aussagen über die Partikelbildung möglich, es zeigte sich jedoch, daß die laserstrahlinduzierte Partikelbildung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur noch stärker strukturiert ist als unter isothermen Bedingungen. Auffallend ist die durch die starke Temperaturabhängigkeit des Gesamtprozesses auftretende diskontinuierliche Keimbildung.

Mit dieser Arbeit ist ein erster Schritt für die Entwicklung eines neuen Materials für den Einsatzbereich Optische Technologien unternommen worden. Revolutionär dabei ist der Versuch die seit Jahrhunderten bekannten Rubingläser durch den Einsatz moderner Lasertechnik für diese Zwecke maßzuschneidern. Die farbige Innen-

beschriftung beweist in ersten Ansätzen das enorme Anwendungspotential des Materialsystems. Die Zukunft wird zeigen, daß so wie seit Jahrhunderten die Farbwirkung der Rubingläser, z.B. als Bestandteil von Kirchenfenstern, das alltägliche Leben und Handeln von Menschen beeinflußt hat, der Einsatz von Rubingläsern im Bereich der Optischen Technologien die Bedeutung des Glases für die Menschheit entscheidend vergrößern wird.

Literaturverzeichnis

- [AD95] ANDRE, S. ; DEGIOVANNI, A.: In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 38 (1995), Nr. 8, S. 3401– 3412
- [ADES95] ALLCOCK, G. ; DYER, P.E. ; ELLINER, G. ; SNELLING, H.V.: Experimental observations and analysis of CO₂ laser-induced microcracking of glass. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), Nr. 12, S. 7295–7303
- [AG93] ABEN, H. ; GUILLEMET, C.: *Photoelasticity of glass*. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. – ISBN 3–540–54841–6
- [Bau98] BAUMGART, H.: *Diffusionsmodifiziertes fotosensibles Glas*. Karlsruhe, Technische Universität Karlsruhe, Dissertation, 1998
- [BBE⁺00] BACK, H.J. ; BASTING, D. ; EICHELBRÖNNER, G. ; LITFIN, G. ; MARTINEN, H. ; MERKLE, F. ; SANDNER, W. ; SEPOLD, G. ; SIEGEL, A. ; SPÄTH, W. ; STEINER, R. ; TSCHUDI, T. ; WEBER, J.: *Deutsche Agenda Optische Technologien für das 21. Jahrhundert*. bmbf, 2000
- [BBH91] BERG, K.-J. ; BERGER, A. ; HOFMEISTER, H.: Small silver particles in glass surface layers produced by sodium-silver ion exchange -their concentration and size depth profile. In: *Z.Phys.D* 20 (1991), S. 309–311
- [Beg76] BEGGEROW, G.: *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. 1. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1976 (Band 4/2 neue Serie)
- [Ber85] BERGER, A.: *Zur Kinetik der Silberkolloid - Bildung in Mischalkalisilikatgläsern nach Silber - Natrium - Ionenaustausch*. Halle, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diplomarbeit, 1985
- [BH91] BERGER, K.-J. ; HOFMEISTER, H.: Aggregates of small silver particles in surface layers of glasses - electron microscopy and optical microspectroscopy. In: *Z.Phys.D* 20 (1991), S. 313–315
- [BM73] BOLDYREV, V. ; MEYER, K.: *Festkörperchemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973. – ISBN VLN 152–915/71/73
- [Bor95] BOREK, R.: *Submikroskopisch kleine sphärische Metallpartikel in glasiger Matrix: Modell der Verformung*. Halle/Saale, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diplomarbeit, 1995
- [BR96] BUERHOP, C. ; R., Weißmann: Temperature development of glass during CO₂ laser irradiation. Part1. Measurement and calculation. In: *Glass Technology* 37 (1996), April, Nr. 2, S. 69–73
- [BRB98] BOREK, R. ; RAINER, T. ; BERG, K.J.: Gläser mit definierten, dauerhaft farbigen und/oder elektrisch leitfähigen Strukturen und Verfahren zu deren Herstellung. In: *DE-Patentanmeldung* (11.09.1998)

- [BS92] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C.: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. 1. Walter de Gruyter, 1992 (Band 6 Festkörper). – ISBN 3–11–012605–2
- [Bue94] BUERHOP, C.: *Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern*. Erlangen-Nürnberg, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1994
- [CCJ⁺80] COLOMBIN, L. ; CHARLIER, H. ; JELLI, A. ; DEBRAS, G. ; VERBIST, J.: Penetration of tin in the bottom surface of float glass: a synthesis. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 und 39 (1980), S. 551–556
- [CHQH94] CHIA, T. ; HENCH, L.L. ; QUIN, C. ; HSIEH, C.K.: Thermal modeling of laser-densified micro-lenses. In: *Applied Optics* 33 (1994), Nr. 16
- [CRA87] CLUDZINSKI, P. ; RAMASWAMY, R. V. ; ANDERSON, T. J.: Ion exchange between soda-lime-silica glass and sodium nitrate - silver nitrate molten salts. In: *Physics and Chemistry of Glasses* 28 (1987), Nr. 5, S. 169–173
- [Dro91] DROST, W.G.: *Rotationsellipsoidförmige Silberkolloide in Glasoberflächen - Herstellung Nachweis und Anwendungsmöglichkeiten*. Halle, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 1991
- [Euc55] EUCKEN, A.: *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. 6. Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg, 1955 (Band I/4)
- [EW56] EUCKEN, A. ; WICKE, E.: *Grundriss der physikalischen Chemie*. 9. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., 1956
- [Gan] GANKA, D.: *unveröffentlichtes Manuskript*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Arbeitsbericht
- [GJ99] GRANASY, L. ; JAMES, P.F.: Non-classical theory of crystal nucleation: application to oxide glasses: review. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 253 (1999), S. 210–230
- [GNS93] GREINER, W. ; NEISE, L. ; STÖCKER, H.: *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. 2. Verlag Harri Deutsch, 1993 (Theoretische Physik Bd. 9). – ISBN 3–8171–1262–9
- [GU89] GEIGER, S. ; URBANEK, P.: Dekoration von Gebrauchsgläsern mittels Laserstrahlung. In: *Laser und Optoelektronik* 21 (1989), Nr. 1, S. 43–45
- [Ham58] HAM, F. S.: Theory of diffusion-limited precipitation. In: *J. Phys. Chem. Solids* 6 (1958), S. 335–351
- [HB93] HAYE, M. J. ; BRUIN, C.: Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension. In: *J.Chem.Phys.* 100 (1993), Nr. 1, S. 556–559
- [HBW93] HELEBRANT, A. ; BUERHOP, C. ; WEISSMANN, R.: Mathematical modelling of temperature distribution during CO₂ laser irradiation of glass. In: *Glass Technology* 34 (1993), August, Nr. 4, S. 154
- [Kan90] KANEKO, T.: The field-assisted penetration of a silver film into glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* (1990), Nr. 120, S. 188–198
- [KBB91] KAHLERT, H.-I. ; BURGHARDT, B. ; BASTING, D.: Industrietauglich bohrt der Excimerlaser mit 150 W. In: *Laser-Praxis* (1991), Juni, S. LS56 – LS58

- [KGBB01] KÜRBITZ, S. ; GANKA, D. ; BERG, K.-J. ; BERG, G.: Periodic precipitation of silver particles in soda-lime silica glasses. In: *Proc.Int.Congr.Glass* 2 (2001), S. 192–193
- [Kle86] KLEIN, E.: *Zur Silberkolloidbildung in Natrium-Kalk-Silikatglas nach Natrium-Silber-Ionenaustausch*. Halle, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 1986
- [Kre76] KREIBIG, U.: Small Silver Particles in Photosensitive Glass: Their Nucleation and Growth. In: *Applied Physics* 10 (1976), Nr. 255-264, S. 98–100
- [KV95] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995. – ISBN 3–540–57836–6
- [LD50] LAMER, V.K. ; DINEGAR, R.H.: Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950), S. 4847–4854
- [LL83] LANDAU, L.D. ; LIFSCHITZ, E.M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Akademie-Verlag Berlin, 1983 (10)
- [LLA93] LAGUARTA, F. ; LUPON, N. ; ARMENGOL, J.: Optical glass polishing by controlled laser surface-heat treatment. In: *Glass Technology* 34 (1993), August, Nr. 4, S. 154
- [Mau50] MAUDER, Springer: *Lehrbuch der Glastechnik II.Teil: Die Veredlung des Hohlglases*. 3. Verlag Die Glashütte, Dresden, 1950
- [Mau58] MAURER, R.D.: Nucleation and Growth in a Photosensitive Glass. In: *J.Appl.Phys.* 29 (1958), S. 1 – 8
- [MFH76] MEISTRING, R. ; FRISCHAT, G.H. ; HENNICKE, H.W.: Kinetische Vorgänge beim Farbbeizen von Gläsern. In: *Glastechn. Ber.* (1976), Nr. 49, S. 60
- [Mie08] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 25 (1908), Nr. 3, S. 377–445
- [MMM00] MIOTELLO, G. D. ; MATTEI, G. ; MAZZOLDI, P. ; QUARANTA: Clustering of silver atoms in hydrogenated silver-sodium exchanged glasses. In: *Appl. Phys. A* 70 (2000), S. 415–419
- [MS00] MÜLLER-SIMON, H.: Temperature dependence of amber color generation in soda-lime-silica glass. In: *Glstech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (200), Nr. 1, S. 28–30
- [Nol93] NOLL, B.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Verlag, 1993. – ISBN 3–540–56712–7
- [Nöl97] NÖLLE, G.: *Technik der Glasherstellung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart, 1997. – ISBN 3–342–00539–4
- [Ost00] OSTWALD, W.: In: *Phys. Chem.* 34 (1900), S. 495
- [Per99] PERNER, M.: *Optische Untersuchung der Elektronen- und Gitterdynamik in Edelmetall-Nanopartikeln*. München, Ludwig-Maximilians-Universität München, A, 1999
- [PGPM98] PRIVMAN, V. ; GOIA, D.V. ; PARK, P. ; MATIJEVIC, E.: Mechanism of formation of monodispersed colloids by Aggregation of nanosize precursors. In: *cond-mat* 9809167 (1998), S. 1–38
- [PM98] PRIVMAN, V. ; MOZYRSKY, D.: Diffusional Growth of Colloids. In: *cond-mat* 9812207 (1998), S. 1–23

- [Por99] PORSTENDORFER, J.: Untersuchung zum Feldgestützten Ionenaustausch. In: *interner Arbeitsbericht* (1999)
- [Rai95] RAINER, T.: *Erzeugung, Eigenschaften und Nachweis ellipsoidförmiger Metallpartikel in einer dielektrischen Matrix*. Halle, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diplomarbeit, 1995
- [Rai96] RAINER, T.: *Aufbau und Wirkungsweise einer Glasbestrahlungsanlage*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Arbeitsbericht, 1996
- [Rai00] RAINER, T.: Kleine Teilchen, große Wirkung - Wird Fensterglas zum High-Tech-Material. In: *Glaswelt* 6 (2000), Nr. 53, S. 46–51
- [RBG99] RAINER, T. ; BERG, K.-J. ; G., Berg: Farbige Innenbeschriftung von Floatglas durch CO₂-Laserstrahlung. In: *Tagungsband der 73. Glastechnischen Tagung* (30.05.-01.06.1999), S. 127 – 130
- [RSW88] RENNERT, P. ; SCHMIEDEL, H. ; WEISSMANTEL, C.: *Kleine Enzyklopädie Physik*. 2. VEB Bibliographisches Institut Leipzig, 1988. – ISBN 3–323–00011–0
- [Sah92] SAHBA, N.: Infrared Absorption Coefficients of Silica Glasses. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), S. 209–212
- [SC62] SCHULMAN, J. H. ; COMPTON, W. D.: *Color Centres in Solids*. 1. Pergamon Press Oxford London New York Paris, 1962 (Internationale Series of Monographs on Solid State Physics)
- [Sch88] SCHOLZE, H.: *Glas Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1988. – ISBN 0–387–18977–7
- [She90] SHERMAN, Frederick S.: *Viscous Flow*. McGraw-Hill, Inc., 1990 (McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering). – ISBN 0–07–056579–1
- [SHT99] STEPANOV, A.L. ; HOLE, D.E. ; TOWNSED, P.D.: Formation of silver nanoparticles in soda-lime silicate glass by ion implanatation near room temperature. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* (1999), Nr. 260, S. 65–74
- [Smo17] SMOLUCHOWSKI, M.v.: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen. In: *Z.Phys.Chem.* 29 (1917), S. 129
- [SV82] SHELBY, J.E. ; VITKO, J.: Colloidal silver formation at the surface of float glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 50 (1982), S. 107–117
- [Tim97] TIMPEL, D.H.: *Molekulardynamische Untersuchung der atomaren Struktur nanokristalliner Silberpartikel in Gläsern*. Halle/Saale, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diplomarbeit, 1997
- [UK91] UHLMANN, D.R. ; KREIDL, N.J.: *Optical Properties of Glass*. 1. The American Ceram Society, Inc. Westerville, OH, 1991. – ISBN 0–944904–35–1
- [Vog92] VOGEL, W.: *Glaschemie*. 3. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1992. – ISBN 3–540–55171–9
- [Wey51] WEYL, W. A.: *Coloured Glasses*. Society of glass technology, 1951
- [YSY⁺96] YAMANE, M. ; SHIBATA, S. ; YASUMORI, A. ; YANO, T. ; TAKADA, H.: Structural evolution during Ag⁺/Na⁺ ion exchange in a sodium silicate glass. In: *Journal of Noncrystalline Solids* (1996), Nr. 203, S. 268 – 273

A. Parameter der Glasbestrahlungsanlage

CO₂-Laser

Hersteller	Synrad
Typ	48-2-28(W)
Wellenlänge	10,57 - 10,63 μm
Leistung	25 W
Leistungsstabilität (Leistungsregelung 48-CL)	$\pm 2 \%$
Mode Qualität	TEM ₀₀ -Äquivalent: 95 %
Strahldurchmesser / Divergenz	3,5 mm / 4 mR
Polarisation	Linear-Vertikal 50:1 Extinktionsminimum
Leistungsstabilität	$\pm 2 \%$
Kühlung	Umlaufkühler VWK 7/1 (Hyfra-Industriekühlanlagen GmbH)

Tabelle A.1.: Spezifikation des CO₂-Lasers

Diodenlaser

Hersteller	LaserMax Inc.
Typ	MDL-200-670-5
Wellenlänge	670 nm
Leistung	4,25 mW
Modulation	cw
Strahldurchmesser / Divergenz	3,3 mm / 0,2 mR

Tabelle A.2.: Spezifikation des Justierlasers (Diodenlaser)

Optische Bauelemente

	Breadbord	XYZ-Tisch
Hersteller	Melles Griot.	OWIS GmbH
Typ	Ultra-Performance TM	LM 60 und VT 45

	Spiegel	Linse (f = 3,81 mm)	Strahlfalle
Material	Silizium	ZnSe	Graphit
Abmessung	1,1''	1,1''	3 x 3 x 3 cm ³

B. Optische Eigenschaften von Glas im infraroten Spektralbereich - Literaturüberblick

In der Tabelle B sind experimentell ermittelte Werte des Absorptionskoeffizienten $\alpha = f(\lambda = 10,6\mu m)$ für unterschiedliche Gläser mit Zitatangabe zusammenfassend dargestellt.

Glas	$\alpha = f(\lambda = 10,6\mu m)$ in cm^{-1}	Zitat
Kalk-Natron-Glas	$> 10^3$	[Bue94]
Floatglas	$> 10^4$	[AD95]
Borosilikatglas BK 7	8163	[Sah92]
Borosilikatglas BK 1	10550	[Sah92]
Zinkglas ZKN-7	7409	[Sah92]
Quarzglas	4126	[Sah92]
Alkali-Zinn-Borosilikatglas	10^4	[Sah92]

Tabelle B.1.: Literaturangaben von Absorptionskoeffizienten für verschiedene Gläser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 10,6\mu m$

C. Berechnung der laserstrahlinduzierten Temperaturverteilung

C.0.1. Temperaturabhängigkeit der Materialparameter

Für die Berechnung der laserstrahl-induzierten Temperaturverteilung im Glas werden Materialparameter nach [Bue94] verwendet. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter wurde experimentell bestimmt.

Reflexion $R(T)$

$$R(T) = 0,33726 + (0,00033859 \cdot T) - (4,1717 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) \quad (C.1)$$

Emissionskoeffizient $\varepsilon(T)$

$$\varepsilon(T) = 0,88 + (1,77183 \cdot 10^{-4} \cdot T) - (9,881 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) + (4,51389 \cdot 10^{-10} \cdot T^3) \quad (C.2)$$

Wärmeleitfähigkeit $k(T)$ [$\frac{J}{m \cdot s \cdot K}$]

$$k(T) = 1,084381 + (0,001312 \cdot (T - 273,15)) + (2,778335 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 273,15)^2) \quad (C.3)$$

spezifische Wärmekapazität c_p [$\frac{J}{kg \cdot K}$]

$$c_p = \left(\frac{0,00146(T - 273,15)^2 \cdot 0,000515 + (T - 273,15) \cdot 0,00103 + 0,176}{(0,00146(T - 273,15) + 1)^2} \right) \cdot 4178 \quad (C.4)$$

Wärmeübergangskoeffizient h_a [$\frac{W}{m \cdot K}$] nach [Nöl97]

$$h_a = 3 \quad (C.5)$$

Dichte des Glases ρ [$\frac{kg}{m^3}$] nach [Nöl97]

$$\rho = 2,54 \cdot E3 \quad (C.6)$$

C.0.2. Die verkürzte Gaußelimination

Die verkürzte Gaußelimination wird auch als „Faktorisierungsmethode“, „schnelle Gaußelimination“, „double sweep method“, „passage method“, „Thomas-Algorithmus“ u. a. bezeichnet. Durch eine entsprechende Diskretisierung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung erhält man Differenzgleichungen zweiter Ordnung :

$$A_i y_{i-1} - C_i y_i + B_i y_{i+1} = -F_i, \quad i = 1, 2, \dots, A_i \neq 0, B_i \neq 0 \quad (\text{C.7})$$

Zur Lösung einer solchen Differenzgleichung sind noch zwei Zusatzbedingungen zu stellen. Sind der Wert der Funktion y und ihrer ersten Differenz Δy an einem Punkt vorgegeben, liegt eine Anfangswertaufgabe bzw. ein Cauchy-Problem vor. In diesem Fall können die y_i nacheinander berechnet werden, die Aufgabe ist eindeutig lösbar. Sind die Zusatzbedingungen an zwei nicht benachbarten Punkten gegeben, liegt ein wesentlich öfter auftretendes Randwertproblem vor. Dabei werden entweder die Werte von y (Randbedingung 1. Art), die Gradienten (Randbedingung 2. Art) oder eine Kombination von beiden (Randbedingung 3. Art) vorgegeben.

Mit den Randbedingungen an den Punkten $i = 0$ bzw. $i = N$ lautet die zu lösende Aufgabe:

$$\begin{aligned} A_i y_{i-1} - C_i y_i + B_i y_{i+1} &= -F_i, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, A_i \neq 0, B_i \neq 0 \\ y_0 &= \kappa_1 y_1 + \mu_1, \quad y_N = \kappa_2 y_{N-1} + \mu_2 \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Die Koeffizientenmatrix dieses Gleichungssystems ist tridiagonal. Für solche Gleichungssysteme ist die verkürzte Gaußelimination ein effektives Lösungsverfahren. Die Herleitung dieses Lösungsverfahrens beruht auf der Idee, die Differenzgleichung zweiter Ordnung in drei Differenzgleichungen erster Ordnung, die zum Teil nichtlinear sind, zu überführen. Man nimmt an, daß die Rekursionsbeziehung

$$y_i = \alpha_{i+1} y_{i+1} + \beta_{i+1} \quad (\text{C.9})$$

mit den unbestimmten Koeffizienten α_i und β_i gilt. Durch folgende Schritte gelangt man dann zu Formeln für α_i und β_i :

1. Einsetzen von $y_{i-1} = \alpha_i y_i + \beta_i$ in die Differenzgleichung:

$$(A_i \alpha_i - C_i) y_i + A_i \beta_i + B_i y_{i+1} = -F_i \quad (\text{C.10})$$

2. Einsetzen von $y_i = \alpha_{i+1} y_{i+1} + \beta_{i+1}$:

$$[(A_i \alpha_i - C_i) \alpha_{i+1} + B_i] y_{i+1} + A_i \beta_i + (A_i \alpha_i - C_i) \beta_{i+1} = -F_i \quad (\text{C.11})$$

Diese Gleichung ist mit

$$(A_i \alpha_i - C_i) \alpha_{i+1} + B_i = 0, \quad A_i \beta_i + (A_i \alpha_i - C_i) \beta_{i+1} + F_i = 0 \quad (\text{C.12})$$

für beliebige y_{i+1} erfüllt. Daraus folgen für α_{i+1} und β_{i+1} Rekursionsformeln:

$$\alpha_{i+1} = \frac{B_i}{C_i - \alpha_i A_i}, \quad \beta_{i+1} = \frac{A_i \beta_i + F_i}{C_i - \alpha_i A_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (\text{C.13})$$

Die Koeffizienten α_i und β_i können nun von links nach rechts (von kleineren zu größeren i) bestimmt und dann die y_i von rechts nach links bestimmt werden. Die Gleichungen für α_i und β_i sind nichtlinear. Für jede der drei Funktionen für α_i , β_{i+1} und y_i sind Anfangswertaufgaben zu lösen. Die Anfangsbedingungen ergeben sich aus den Randbedingungen. Zusammengefaßt sieht der Algorithmus der (rechtsläufigen) verkürzten Gaußelimination folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \alpha_{i+1}^{(\rightarrow)} &= \frac{B_i}{C_i - \alpha_i A_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad \alpha_1 = \kappa_1 \\ \beta_{i+1}^{(\rightarrow)} &= \frac{A_i \beta_i + F_i}{C_i - \alpha_i A_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad \beta_i = \mu_1 \\ y_N^{(\leftarrow)} &= \frac{\mu_2 + \kappa_2 \beta_N}{1 - \alpha_N \kappa_2} \\ y_i &= \alpha_{i+1} y_{i+1} + \beta_{i+1}, \quad i = N-1, N-2, \dots, 1, 0 \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Mit den Pfeilen soll die Rechenrichtung angedeutet werden. Für die beiden Summanden der Gleichung für y_i läßt sich auch folgende anschauliche Erläuterung finden: Der erste Term stellt das direkte Wirken der entsprechenden physikalischen Größe im Medium dar (z. B. Wärmeleitung). Der zweite Term entspricht zusätzlichen Änderungen der physikalischen Größe durch äußere Einwirkungen (z. B. Strahlungsaustausch).

Die Formeln der verkürzten Gaußelimination sind unter folgenden hinreichen Bedingungen sinnvoll:

$$\begin{aligned} |C_i| &\geq |A_i| + |B_i|, \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \\ |\kappa_\alpha| &\leq 1, \quad \alpha = 1, 2, \quad |\kappa_1| + |\kappa_2| < 2 \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

C.0.2.1. Abgeleitete Beziehungen für die Berechnung

Für die Berechnung des laserstrahl-induzierten Temperaturverlaufes im Glas wurden folgende Beziehungen aus der Problemstellung unter Nutzung der verkürzten Gaußelimination abgeleitet :

1. Berechnung $T(r = \text{konstant}, z)$

$$\begin{aligned}
A_i &= \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{w^2} \\
B_i &= \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{w^2} \\
C_i &= 2 \cdot \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{w^2} + 2 \cdot \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h^2} + \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h \cdot r} + \frac{c_p(T) \cdot \rho}{g} \\
F_i &= \left\{ \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h^2} + \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h \cdot r} \right\} \cdot T_{i-1,j,l} + \left\{ \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h^2} \right\} \cdot T_{i+1,j,l} \\
&\quad + \left\{ \frac{c_p(T) \cdot \rho}{g} \right\} \cdot T_{i,j-1,l}
\end{aligned} \tag{C.16}$$

2. Berechnung $T(r, z = \text{konstant})$

$$\begin{aligned}
A_l &= \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h^2} \\
B_l &= \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h^2} + \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h \cdot r} \\
C_l &= 2 \cdot \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{w^2} + 2 \cdot \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h^2} + \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{h \cdot r} + \frac{c_p(T) \cdot \rho}{g} \\
F_l &= \left\{ \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{w^2} \right\} \cdot T_{i,j,l+1} + \left\{ \frac{k(T) + \frac{\partial k(T)}{\partial T}}{w^2} \right\} \cdot T_{i,j,l-1} \\
&\quad + \left\{ \frac{c_p(T) \cdot \rho}{g} \right\} \cdot T_{i,j-1,l}
\end{aligned} \tag{C.17}$$

D. Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Halle, den 21.Mai.2002

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Thomas Rainer', written in a cursive style.

(Thomas Rainer)

E. Angaben zur Person und zum Bildungsgang

Name: Thomas Rainer

Geburtstag: 01.08.71

Geburtsort: Bernburg

Wohnort: Nöschenröder Str. 81, 38855 Wernigerode

Familienstand: ledig

Kinder: Tochter Ronja Berke (geb. am 08.03.1999)
Tochter Katja Berke (geb. am 08.03.2001)

1978 bis 1988 Polytechnische Oberschule „J. R. Becher“ , Halle/Saale

1988 bis 1990 Erweiterte Oberschule „Karl Marx“ Halle/Saale
Erwerb des Abiturs

1990 bis 1995 Physikstudium, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik
Abschluß des Diplomverfahrens

1993 bis 1995 Wissenschaftliche Hilfskraft am Fachbereich Physik

1993 bis 1995 Stipendiat der Nils von Bülow - Stiftung

1994 bis 1996 Fernstudium „Medizinische Physik und Technik“ , Universität Kaiserslautern

1996 bis 2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Fachbereich Physik

ab Juni 2000 Geschäftsführer der Firma BoRaGlas GmbH

F. Veröffentlichungen

1. Rainer, T., Diplomarbeit „Erzeugung, Eigenschaften und Nachweis ellipsoidförmiger Metallpartikel in einer dielektrischen Matrix“ , Halle (1995)
2. Borek R., Rainer T., Berg K.J., „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung polarisierender Gläser aus Gläsern, die submikroskopisch kleine Fremdphasen enthalten“ , DE-Patent 19502321 (1996)
3. Rainer T., Berg K.-J., Berg G., „Trichroismus silberkolloidhaltiger Gläser“ , Tagungsband der 71. Glas-technischen Tagung, Bayreuth (26.-28.05.1997), 159-162
4. Rainer T., Berg K.-J., Berg G., „Trichroismus ellipsoidförmiger Metallpartikel in dielektrischen Matri-zen“ , Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5 (1998) 599
5. Borek R., Rainer T., Berg K.-J., Berg G., „Tiefemperatur-Zugverformung von metallkolloidhaltigem Flachglas zur Erzeugung von Dichroismus“ , Tagungsband der 72. Glastechnischen Tagung, Münster (25.-27.05.1998), 337-340
6. Kaempfe M., Rainer T., Berg K.-J., Seifert G., Graener H., „Ultrashort laser pulse induced deformation of silver nanoparticles in glass“ Appl. Phys. Lett. 74, 9, 1200-1202, (1998)
7. Kaempfe M., Rainer T., Berg K.-J., Seifert G., Graener H., „High Intensity Laser Induced Deformation of Silver Nanoparticles in Glass“ , International Workshop „Nanoscale Structure and Kinetics at Solid Interfaces“ Halle/Saale (28.-30.09.1998)
8. Porstendorfer, J., Rainer T., Hofmeister, H., Berg K.-J., Graener, H., Berg G., „Metallische Nanopartikel in Gläsern : Dauerhafte Deformation durch einen ultrakurzen Laserimpuls“ Verhandlungen der Deut-schen Physikalischen Gesellschaft 6 (1999) 629
9. Borek R., Rainer T., Berg K.J., „Gläser mit definierten, dauerhaft farbigen und/oder elektrisch leitfä-higen Strukturen und Verfahren zu deren Herstellung“ DE-Patentanmeldung 11.09.1998, Offenlegung 16.03.2000
10. Rainer T., Berg K.-J., Berg G., „Farbige Innenbeschriftung von Floatglas durch CO₂-Laserstrahlung“ Tagungsband der 73. Glastechnischen Tagung, Halle (30.05.-01.06.1999), 127 - 130
11. Rainer T., Berg K.-J., Berg G., „Trichroismus ellipsoidförmiger Metallpartikel in dielektrischen Matri-zen“ Tagungsband Clustertreffen, Sassnitz-Rügen (26.09. bis 01.10.1999) S. 84
12. Rainer T., Borek R., Berg K.-J., Berg G., „Kleine Teilchen, große Wirkung : Wird Fensterglas zum High-Tech-Material“ Tagungsband Glaskon, München (15.03. bis 16.03.2000)
13. Berg K.-J., Kaempfe M., Rainer T., Hofmeister H., Graener H., „Dauerhafte Deformation von Metallpar-tikeln in Gläsern durch Femtosekunden-Laserimpulse“ Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 73 (2000) 1, S. N9 bis N10

14. Rainer T., Berg K.-J., Berg G., „Laserstrahl-induzierte Bildung von Metallpartikeln in Gläsern - Kinetik der Partikelbildung“ , Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 4 (2000) S. 416
15. Rainer T., Kaempfe, M., Berg K.-J., Graener, H., Berg G, „Zur Wirkung von Femtosekunden-Laserimpulsen auf metallische Nanopartikel in Gläsern“ Tagungsband der 74. Glastechnischen Tagung, Ulm (29.05. bis 31.05.2000), 189 bis 192
16. Berg K.-J., Kaempfe M., Rainer T., Hofmeister H., Graener H., „Dauerhafte Deformation von Metallpartikeln in Gläsern durch Femtosekunden-Laserimpulse“ , Bericht über die Sitzung der Fachausschüsse und des DGG-Glasforums, Verlag der DGG, (1999), S. 8
17. Rainer,T. „Kleine Teilchen, große Wirkung - Wird Fensterglas zum High-Tech-Material“ , Glaswelt, 6, 53. Jahrgang, (2000), S. 46 - 51
18. Cai, W., Hofmeister, H, Rainer, T., „Surface effect on the size evolution of surface plasmon resonances of Ag and Au nanoparticles dispersed within mesoporous silica“ , Physica E 11 (2001), S. 339 - 344
19. Borek, R., Rainer, T., „Existenzgründungen aus Hochschulen : BoRaGlas GmbH i.G. und ihre Geschäftsidee“ , Wissenschaftsjournal der Martin-Luther-Universität, 1 (2001)
20. Borek, R., Berg, K.-J., Rainer, T., „Verfahren zum laserstrahlgestützten Eintrag von Metallionen in Glas zur Erzeugung von farblosen und farbigen Pixeln in Glas“ , DE-Patentanmeldung
21. Cai, W., Hofmeister, H., Rainer, T., Chen, W., „Optical properties of Ag and Au nanoparticles dispersed within the pores of monolithic mesoporous silica“ , Journal of Nanoparticles Research 3 (2001), S. 443-453

G. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich tatkräftig bei der Anfertigung der Arbeit unterstützten und mich durch die damit verbundenen Höhen und Tiefen begleiteten.

Für die Möglichkeit, diese sehr interessante Thematik zu bearbeiten, danke ich Prof.Dr.Dr.-Ing. Gunnar Berg! Insbesondere die gemeinsamen Diskussionen über die Modellierung der Partikelbildung halfen mir, den Prozeß in seiner Gesamtheit zu erfassen.

Die Besonderheiten und Eigenarten des Werkstoffes Glas, speziell der Rubingläser, brachte mir Dr. Klaus-Jürgen Berg näher, so daß ich für den Umgang mit diesem Material ein Gespür entwickeln konnte. Das Bestreben, dieses Material in Hinblick auf neue technologische Anwendungen zu formen, verdanke ich den vielen gemeinsamen Diskussionen. Für die Freude, die ich dadurch bei der Bearbeitung des Themas empfunden habe, bedanke ich mich recht herzlich bei ihm!

Mit einem ständig kritischem Auge und in mancher Hinsicht moralische Unterstützung half mir Dipl.-Phys. Reinhard Borek, so manche Hürde bei der Anfertigung der Arbeit zu überwinden. Ihm ist es zu verdanken, daß die numerische Lösung der vielfältigen Problemstellungen innerhalb des zeitlichen Rahmens der Arbeit möglich waren.

Zahlreiche Anregungen bekam ich bei Diskussionen mit Dr. Jens Porstendorfer und Dipl.-Phys. Steffen Kürbitz. Für ihre ständige Bereitschaft, sich meinen Problemen zu widmen und sie gemeinsam zu analysieren, danke ich ihnen!

Für die Präparation der Proben, speziell die komplizierte Anfertigung der Dünnschliffpräparate, danke ich Frau Oswald. Ihre Geschicklichkeit ermöglichte oftmals erst die Durchführung einzelner Messungen.

Den Dank, den ein Sohn nach erfolgreicher Berufsausbildung seinen Eltern gegenüber empfindet, kann man nicht in Worten ausdrücken, deshalb sei er hier nur erwähnt!

Meiner Kitty danke ich, daß sie mich jederzeit moralisch unterstützt hat. Ohne ihre Unterstützung und die zeitlichen Freiräume, die sie mir geschaffen hat, wäre diese Arbeit nicht beendet worden!