

Gläser

DOI: 10.1002/ange.200502174

Zur Chemie des Goldes in Silicatgläsern: Untersuchungen zum nicht-thermisch aktivierten Wachstum von Goldclustern***Maik Eichelbaum, Klaus Rademann,* Ralf Müller, Martin Radtke, Heinrich Riesemeier und Wolf Görner*

Die Geschichte der Goldrubingläser lässt sich bis in die Zeit des Römischen Reiches zurückverfolgen. Die erste bekannte Schrift über die Herstellung dieser Gläser mit dem Titel „Ars Vitruvia Experimentalis“ ist jedoch auf das Jahr 1689 datiert und geht auf den deutschen Apotheker und Alchemisten Johannes Kunckel zurück.^[1] Zunächst farblose Gläser, die das „mystische“ Edelmetall Gold enthalten, werden nach dem Erhitzen („Tempern“) rubinrot. Diese Färbung wird durch Goldkolloide verursacht.

Die Absorption resultiert aus der Anregung einer kollektiven Schwingung der Goldleitungselektronen. Das Quant

dieser Plasmaschwingung wird als Oberflächenplasmon bezeichnet.^[2] Die Plasmaresonanzfrequenz hängt hauptsächlich von der Größe, Form, Topologie und der dielektrischen Umgebung der Metallcluster ab.^[3] Verändert man demnach diese Parameter, kann man Materialien mit optischen Eigenschaften kreieren, die als nanophotonische Bauteile eingesetzt werden können. Für Anwendungen im Bereich der optischen Informationsverarbeitung, -übertragung und -speicherung („optical computing“) wird ein hoher nichtlinearer Response mit einer sehr schnellen Response-Zeit gefordert. Plasmonische Materialien sind außergewöhnlich vielversprechende Kandidaten für ultraschnelle optische Weichen und Modulatoren, weil sie eine sehr hohe Extinktion, eine herausragende nichtlineare optische Suszeptibilität dritter Ordnung, $\chi^{(3)}$, sowie eine Response-Zeit im Pikosekundenbereich aufweisen und damit Terahertz-Taktfrequenzen ermöglichen würden.^[4]

Die für diese Anwendungen verlangte chemische und mechanische Beständigkeit ist eine weitere Anforderung an die infrage kommenden Materialien. Goldpartikel in Glasmatrices haben hierbei dank ihrer enormen Langzeitstabilität ein Potenzial, das in nanodimensionierten optoelektronischen Schaltkreisen und in optischen Speichern mit großer Speicherdichte und sehr hohen Lesegeschwindigkeiten genutzt werden könnte. Mit Synchrotronstrahlung ist es längst möglich, kleinste Bauteile, Schaltkreise und sogar miniaturisierte Laser mithilfe der UV- und Röntgenlithographie zu erzeugen. Es ist uns gelungen, durch Aktivierung von Gold-Silicatgläsern mit Synchrotronstrahlung auf nicht-thermischem Wege orts aufgelöst Keimbildungszentren zu generieren, die im Verlauf einer anschließenden thermischen Behandlung zu Gold-Nanopartikeln definierter Größe und Verteilung wachsen. Wir konnten damit zeigen, dass die auf Synchrotronstrahlung basierende Lithographie prinzipiell auch eine effektive Methode zur Funktionalisierung dotierter Gläser sein kann. Das Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse hinter der Clusterbildung ist von entscheidender Bedeutung, wenn man die Größe, Form und Topologie der Goldcluster genau einstellen und somit gezielt Strukturen mit der gewünschten Funktionalität erhalten möchte. Deshalb wurden der Keimbildungs- und Wachstumsprozess mit UV/Vis- und XANES-Spektroskopie sowie mit Transmissionselektronenmikroskopie verfolgt.

Bei 1450 °C wurden durch Schmelzen der Ausgangskomponenten Kalk-Natron-Silicatgläser hergestellt, die mit 0.02 Mol-% AuCl_3 dotiert wurden. Ausgewählte Gold-Silicatgläser wurden im Berliner Elektronenspeicherring BESSY II mit 32 keV für jeweils 300 s bei einer Photonenflussdichte von 10^{12} Photonen $\text{mm}^{-2} \text{s}^{-1}$ bestrahlt.^[5] Nach dieser Aktivierung ist der bestrahlte Bereich bräunlich gefärbt (Abbildung 1a). Im UV/Vis-Spektrum können drei Maxima bei 315, 440 und 620 nm identifiziert werden (Abbildung 2, Kurve b). Diese Peaks können Defektzentren im SiO_2 -Netzwerk zugeordnet werden.

Arbeiten von Bishay zufolge wird die Absorption bei 315 nm in Alkali-Silicatgläsern durch Defektelektronen in Sauerstoffvakanz in der Umgebung von Alkalimetallionen verursacht (E'-Zentren).^[6] Diese Bande ist im Vergleich zu der in einem undotierten aktivierten Glas (Abbildung 2,

[*] Dipl.-Chem. M. Eichelbaum, Prof. Dr. K. Rademann
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-5559
E-mail: klaus.rademann@chemie.hu-berlin.de

Dr. R. Müller, Dr. M. Radtke, Dr. H. Riesemeier, Prof. Dr. W. Görner
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken Herrn Schadrack und Frau Koslowski (BAM) für die Hilfestellung bei der Probenpräparation sowie Herrn Prof. Dr. Schlögl, Herrn Dr. Su und Herrn Klein-Hoffmann (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft) für die TEM-Untersuchungen. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

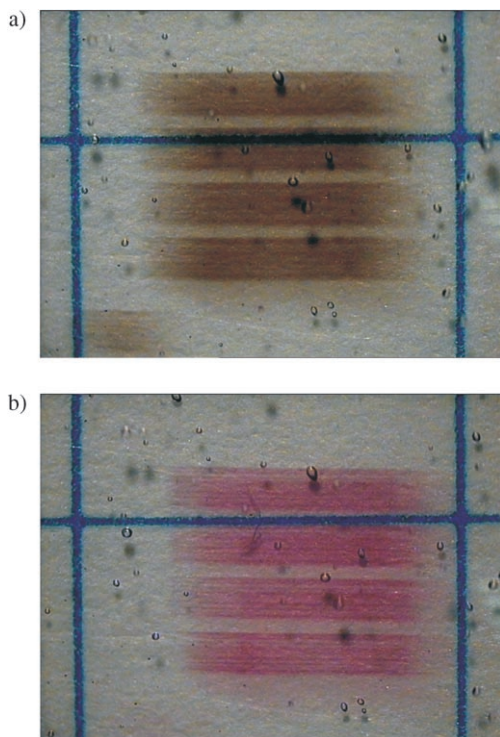


Abbildung 1. Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Gold-Silicatglases, das mit 32-keV-Synchrotronstrahlung aktiviert wurde. Das Muster setzt sich aus Spots der Größe $0.5 \times 1.0 \text{ mm}^2$ zusammen. Der Abstand zwischen den Linien des blauen Rasters beträgt 5 mm; a) ohne thermische Behandlung; b) nach anschließendem Tempern für 30 min bei 550°C .

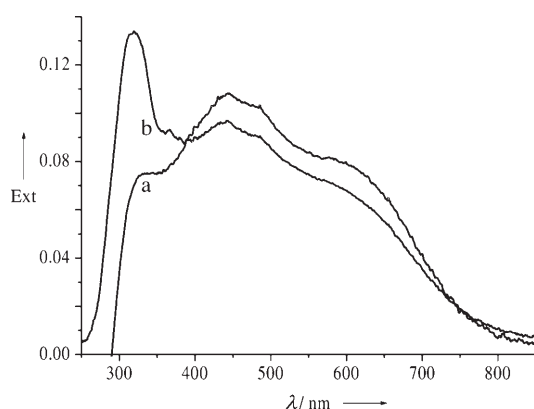


Abbildung 2. Extinktionsspektren von Silicatgläsern, die mit 32-keV-Synchrotronstrahlung aktiviert wurden; a) undotiertes Silicatglas; b) mit 0.02 Mol-% Au^{III} dotiertes Silicatglas.

Kurve a) sehr stark ausgeprägt. Antonietti et al. veröffentlichten jüngst TD-DFT-Clustermodell-Berechnungen der optischen Übergänge von Goldatomen, die an Silicatdefektzentren gebunden sind (TD-DFT=zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie).^[7] Anhand dieser Berechnungen wird für Goldatome, die an E'-Zentren binden, ein Übergang bei 4.02 eV (308 nm) mit einer Oszillatorstärke vorausgesagt, die höher ist als die anderer möglicher Defekt-Gold-Verbindungen. Demzufolge kann das Maximum im Extinktionsspek-

trum des aktivierten Gold-Silicatglases bei 315 nm durch Goldatome erklärt werden, die durch eine Photoreduktion während der Synchrotronaktivierung entstanden sind.

Die Banden bei 440 und 620 nm können den NBO-Zentren (NBO = nonbridging oxygen) HC_1 und HC_2 (Defekt-elektronen in SiO_4 -Tetraedern mit drei bzw. zwei nicht-verbrückenden Sauerstoffatomen) zugeordnet werden.^[6] Deren Extinktion weicht allerdings kaum von der undotierter Proben ab (Abbildung 2). Die Glasproben wurden nach der Aktivierung in einem Muffelofen getempert. Bei einer Temperatur von 450°C wurde das Glas bereits nach 10 Minuten farblos. Offensichtlich rekombinieren die Farbzentren beim Tempern, sodass auch ihre Absorption verschwindet. Erfolgte die thermische Behandlung der Glasprobe dagegen bei einer höheren Temperatur von 550°C , so verfärbte sich der aktivierte Bereich nach 30 Minuten rot (Abbildung 1 b).

Im Extinktionsspektrum äußert sich die Rotfärbung als Absorptionsbande bei 540 nm. Dieser Peak kann der Oberflächenplasmonenresonanz nanoskaliger Goldcluster zugeordnet werden.^[2,8] Nach 45-minütigem Tempern eines aktivierten Glases bei 550°C liegt das Extinktionsmaximum bei 549 nm (Abbildung 3, Kurve a). Eine deutliche Rotverschie-

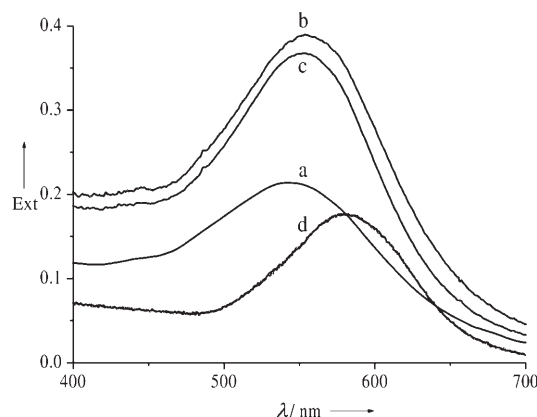


Abbildung 3. Extinktionsspektren von Gold-Silicatgläsern: nach Aktivierung mit Synchrotronstrahlung und anschließendem Tempern a) für 45 min bei 550°C , b) für 45 min bei 590°C und c) für 15 min bei 630°C ; d) nach ausschließlichem Tempern für 240 min bei 590°C .

bung der Oberflächenplasmonenresonanz mit zunehmender Dauer der thermischen Behandlung lässt sich ebenfalls beim Tempern der Proben bei 590°C (Extinktionsmaximum nach 10 Minuten bei 547 nm und nach 45 Minuten bei 556 nm) und 630°C (nach 5 Minuten bei 547 nm, nach 15 Minuten bei 554 nm) feststellen (Abbildung 3, Kurve b bzw. c).

Die optischen Eigenschaften metallischer, kugelförmiger Cluster können im Rahmen der Mie-Theorie mithilfe der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\epsilon^{\text{Kugel}} = \epsilon_1^{\text{Kugel}} + i\epsilon_2^{\text{Kugel}}$ und der Brechzahl n_m der Matrix beschrieben werden.^[9] Für Clusterradien zwischen 1 und 10 nm kann die Extinktion Ext innerhalb der quasi-statischen Näherung unter ausschließlicher Berücksichtigung dipolarer Anregungen durch Gleichung (1) ausgedrückt werden.^[2] Durch Variation des Füll-

$$\text{Ext} = (\lg e) C d \frac{18\pi n_m^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2^{\text{Kugel}}}{(\epsilon_1^{\text{Kugel}} + 2n_m^2)^2 + (\epsilon_2^{\text{Kugel}})^2} \quad (1)$$

faktors C kann die Höhe des Maximums an das experimentelle Spektrum angepasst werden. Der Brechungsindex der Glasmatrix n_m wurde zu 1.52 bestimmt, und die Schichtdicke d beträgt 1.00 mm.

Die Dielektrizitätsfunktion einer Metallkugel ϵ^{Kugel} kann aus der Dielektrizitätsfunktion des Volumenmaterials (bulk material) ϵ^{bulk} erhalten werden, wenn deren Abhängigkeit vom Kugelradius R aufgrund des Effekts der limitierten mittleren freien Weglänge der Elektronen ℓ_∞ nach den Gleichungen (2) und (3) beachtet wird.^[2] Die Werte für ϵ_1^{bulk}

$$\epsilon_1^{\text{Kugel}}(\omega, R) = \epsilon_1^{\text{bulk}}(\omega) + \omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} - \frac{1}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} \right) \quad (2)$$

$$\epsilon_2^{\text{Kugel}}(\omega, R) = \epsilon_2^{\text{bulk}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\Gamma(R)}{\omega^2 + \Gamma(R)^2} - \frac{\Gamma_\infty}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} \right) \quad (3)$$

und ϵ_2^{bulk} wurden Lit. [10] entnommen. Die Drude-Plasmafrequenz ω_p von Gold beträgt $1.37 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, und die Halbwertsbreite $\Gamma(R)$ ist durch Gleichung (4) mit der Fermi-Ge-

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + \frac{v_{\text{Fermi}}}{R} = \frac{v_{\text{Fermi}}}{\ell_\infty} + \frac{v_{\text{Fermi}}}{R} \quad (4)$$

schwindigkeit $v_{\text{Fermi}} = 1.40 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ und der mittleren freien Weglänge der Elektronen $\ell_\infty = 42 \text{ nm}$ gegeben.

Mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde der mittlere Clusterradius R in zwei unterschiedlich behandelten Proben mit $3.2 \pm 0.9 \text{ nm}$ (mit Synchrotronstrahlung aktiviert und 45 Minuten bei 550°C getempert) und $6.2 \pm 1.5 \text{ nm}$ (mit Synchrotronstrahlung aktiviert und 15 Minuten bei 630°C getempert) ermittelt. Der Kurvenverlauf und die Halbwertsbreite der entsprechenden Extinktionsspektren für Goldkugeln mit Radien von 3.2 bzw. 6.2 nm gut beschrieben (Abbildung 4). Die Rotverschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz kann allerdings mit der Mie-Theorie für Radien

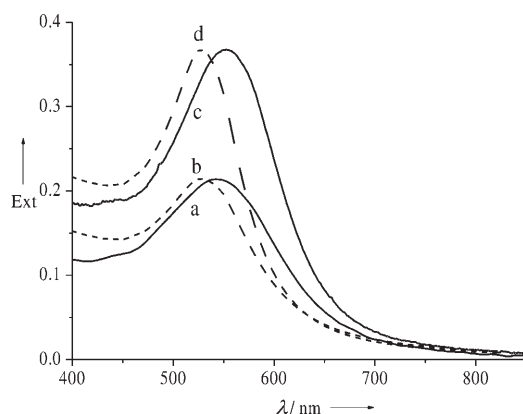


Abbildung 4. Experimentelle (durchgezogene Linien) und mit der Mie-Theorie berechnete Extinktionsspektren (gestrichelte Linien) von Goldclustern in Silicatgläsern: a) mit Synchrotronstrahlung aktiviertes und anschließend 45 min bei 550°C getempertes Gold-Silicatglas; b) Berechnung für Goldcluster mit $R = 3.2 \text{ nm}$; c) mit Synchrotronstrahlung aktiviertes und anschließend 15 min bei 630°C getempertes Gold-Silicatglas; d) Berechnung für Goldcluster mit $R = 6.2 \text{ nm}$.

zwischen 1 und 10 nm mit zunehmender Clustergröße nicht erklärt werden. Eigentlich sind erst bei deutlich größeren Nanopartikeln Rotverschiebungen und Bandenverbreiterungen aufgrund von Retardierungseffekten zu erwarten.^[2,8a]

Gleichung (1) gilt nur für kugelförmige Cluster. Zur näheren Untersuchung der tatsächlichen Gestalt der Goldteilchen wurden daher von den Glasproben Aufnahmen durch hochauflösende (HR-)TEM angefertigt (Abbildung 5a,b).

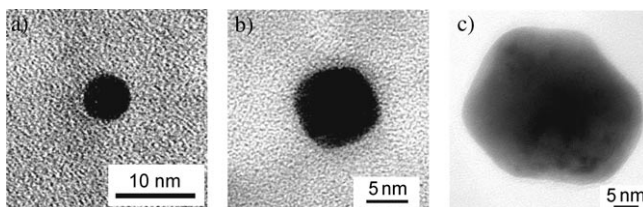


Abbildung 5. HR-TEM-Aufnahmen charakteristischer Goldcluster in Gold-Silicatgläsern: mit Synchrotronstrahlung aktivierte Proben a) nach 45 min Tempern bei 550°C und b) nach 15 min Tempern bei 630°C ; c) ausschließlich thermisch (240 min bei 590°C) behandelte Glasprobe.

Aus diesen wird ersichtlich, dass die Form der Nanokristallite näherungsweise als sphärisch angesehen werden kann. Wurden die Gläser nicht mit Synchrotronstrahlung aktiviert, so war erst nach 60 Minuten Tempnen bei 590°C eine Violettfärbung des Glases festzustellen. Das Extinktionsmaximum verschiebt sich von 574 nm (nach 60 Minuten) nach 580 nm (nach 240 Minuten; Abbildung 3, Kurve d). TEM-Aufnahmen zeigen einen mittleren Clusterradius von $27 \pm 3 \text{ nm}$ sowie ein deutliches Abweichen der Clusterform von der Kugelsymmetrie (Abbildung 5c).

Bereits Weyl versuchte 1951 die Blaufärbung von Goldrubingläsern bei definierter thermischer Behandlung mit der Form der Goldkolloide zu erklären: Die typische rubinrote Farbe trete nur bei kugelförmigen Teilchen auf.^[1b] Experimente von Doremus et al. bestätigen weiterhin, dass der Einfluss der Teilchengröße auf die Lage des Extinktionsmaximums gering ist.^[8c] Sie untersuchten das Wachstum von Goldclustern in Borsilicatgläsern und fanden eine konstante, größenunabhängige Resonanzwellenlänge von 525 nm für Partikel mit Radien zwischen 3 und 6 nm, womit sie auch unsere Rechnungen bestätigten.

Wegen der langen Temperdauer von bis zu 150 h und der niedrigen Diffusionskonstante in den von Doremus et al. untersuchten Gläsern kann man davon ausgehen, dass sich durch das sehr langsame Wachstum kugelförmige Nanokristallite bilden. Demnach könnte man die in unseren Proben beobachtete Rotverschiebung damit erklären, dass die Clusterform während des Wachstums zunehmend von der idealen Kugelsymmetrie abweicht. Untersuchungen an Edelmetall-ellipsoiden in Glasmatrixen^[3] würden ebenfalls in diese Richtung weisen, weil hier eine Rotverschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz mit zunehmendem Aspektverhältnis (und somit zunehmendem Abweichen von der Kugelform) festgestellt werden konnte. Diese Eigenschaft unserer Gläser ist auch deshalb interessant, weil man ausschließlich durch Änderung der Temperatur der thermischen

Behandlung auch bei kleinen Clustern eine Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz erreichen und damit die optischen Eigenschaften modifizieren kann.

Bei aktivierten Gläsern wachsen die Cluster schneller und bei niedrigerer Temperatur als bei nichtaktivierten Gläsern. Lichtmikroskop- und TEM-Aufnahmen zeigen, dass in einem aktivierten Glas die Gold-Nanopartikel viel homogener verteilt sind und die Clusterdichte viel höher ist als in einer ausschließlich thermisch behandelten Probe. Dies ließe sich dadurch erklären, dass in einem mit Synchrotronstrahlung aktivierten Bereich eine hohe Dichte an Goldatomen erzeugt wird, die in einer Glasmatrix viel leichter diffundieren können als die in einem Silicatnetzwerk gebundenen, oxidierten Goldspezies und dass demnach bei einer Temperatur in der Nähe der Glastransformationstemperatur ein effektives Clusterwachstum einsetzt.

Die Chemie des Goldes im Glas ist bisher ein Mysterium. Die einzige gesicherte Annahme ist, dass vor dem Schmelzvorgang die Glasmischung mit einem Gold(III)-Salz dotiert wurde. Über den Oxidationszustand im resultierenden Glas selbst gibt es widersprüchliche Aussagen. Experimente aus der jüngeren Zeit lassen allerdings den Schluss zu, dass das Edelmetall vor einem etwaigen Temper- oder Aktivierungsschritt in kationischer Form vorliegt.^[11] Weiterhin muss man davon ausgehen, dass zur Bildung der farbgebenden Goldkolloide ein Reduktionsschritt der Kationen erforderlich ist.^[2,8b-d]

Mithilfe von Au-L_{III}-XANES-Messungen haben wir den Einfluss der Synchrotronstrahlung auf die Oxidationszahl untersucht. Bei der Untersuchung von Gold-Nanopartikeln hat sich die XANES-Spektroskopie besonders in der qualitativen Analyse von Oxidationszuständen bewährt.^[12] Zum Vergleich wurden als Referenzmaterialien ein Goldfilm mit einer Schichtdicke von 40 nm auf Quarzglas, Gold(I)-cyanid und Gold(III)-oxid untersucht. Die kationischen Goldstandards zeichnen sich durch ausgeprägte weiße Linien („white lines“, verursacht durch Übergänge von 2p-Elektronen in unbesetzte 5d-Zustände) bei 11922 eV (Au^{III}) bzw. 11926 eV (Au^I) aus und unterscheiden sich daher deutlich von den Au⁰-Proben, deren Spektren keine weißen Linien aufweisen. Von einer mit Gold dotierten Glasprobe wurde ein XANES-Spektrum in einem mit Synchrotronstrahlung aktivierten Bereich aufgenommen. Dieses Spektrum sollte sich aus den Referenzspektren additiv zusammensetzen, sofern im Glas die erwogenen Oxidationsstufen ± 0 , $+1$ und/oder $+III$ auftreten. Deshalb wurden die Spektren des Goldfilms und des Gold(III)-oxids in unterschiedlicher Gewichtung addiert und mit dem Glasprobenspektrum verglichen (Abbildung 6). Als Ergebnis geht nun hervor, dass die Kantenbereiche der Spektren des Gold-Silicatglases und des reinen Goldfilms sehr gut übereinstimmen. Die weiße Linie bei 11922 eV deutet auf einen Gold(III)-Nebenanteil im Glas hin.

Das XANES-Spektrum der Glasprobe wurde zudem mit Spektren verglichen, die durch Kombination der beiden Oxidationsstufen ± 0 und $+1$ erhalten wurden (Abbildung 7). Bemerkenswert ist, dass das Maximum der Referenz bei 11926 eV nicht mit der weißen Linie des Glasprobenspektrums bei 11922 eV übereinstimmt. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass die Liganden in der Umgebung von Au^I

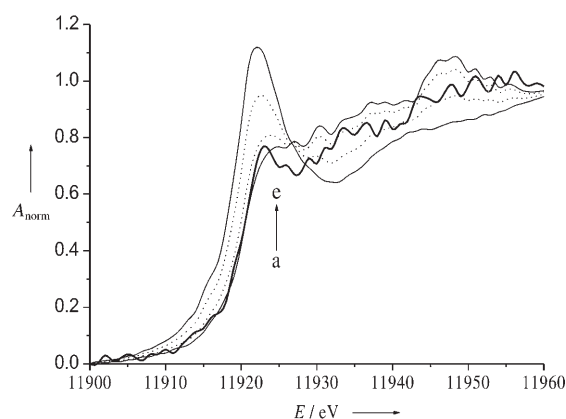


Abbildung 6. Normierte Au-L_{III}-XANES-Spektren verschiedener Goldproben (durchgezogene Linien) und Spektren, die sich additiv aus den Referenzspektren zusammensetzen (gestrichelte Linien): a) mit Synchrotronstrahlung aktiviertes Gold-Silicatglas; b) Au-Film; c) 0.2 Au₂O₃ + 0.8 Au-Film; d) 0.6 Au₂O₃ + 0.4 Au-Film; e) Au₂O₃.

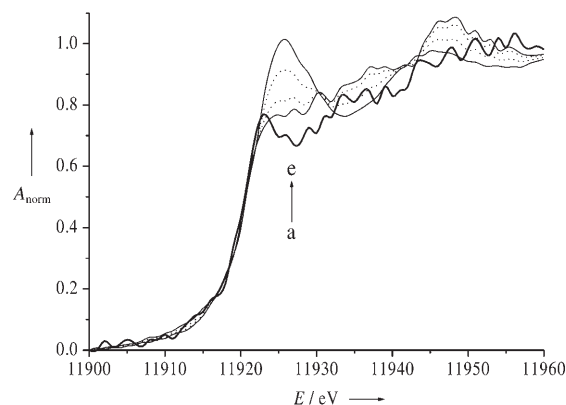


Abbildung 7. Normierte Au-L_{III}-XANES-Spektren verschiedener Goldproben (durchgezogene Linien) und Spektren, die sich additiv aus den Referenzspektren zusammensetzen (gestrichelte Linien): a) mit Synchrotronstrahlung aktiviertes Gold-Silicatglas; b) Au-Film; c) 0.2 AuCN + 0.8 Au-Film; d) 0.6 AuCN + 0.4 Au-Film; e) AuCN.

einen signifikanten Einfluss auf Lage und Form des Spektrums haben. Dieser Effekt sollte in Zukunft durch die Untersuchung weiterer Referenzmaterialien, und zwar insbesondere von Verbindungen mit linear koordinierten Sauerstoffliganden (z.B. CsAuO), wie sie im Glas zu erwarten wären, geklärt werden.

Die XANES-Messung wird zwar mit deutlich niedrigeren Photonenflussdichten (10^{10} Photonen $\text{mm}^{-2}\text{s}^{-1}$) durchgeführt als die Aktivierung (10^{12} Photonen $\text{mm}^{-2}\text{s}^{-1}$), man beobachtet jedoch wegen der langen XANES-Messzeiten, dass sich während der Messung Farbzentren in zuvor nicht aktivierten Gläsern bilden. Daher erhält man leider keine Informationen über den Zustand des Glases vor einer Synchrotronaktivierung. Hierzu wären in der Zukunft so genannte Fast-XANES-Messungen nötig, die innerhalb kürzester Zeit die Bestimmung von Oxidationsstufen ermöglichen würden.

Durch eine Aktivierung von Gold-Silicatgläsern mit Synchrotronstrahlung ist es möglich, zunächst Goldkationen zu reduzieren und anschließend Goldcluster mit einer engen

Größenverteilung durch eine thermische Behandlung innerhalb kurzer Zeit zu synthetisieren. Mit steigender Größe der Goldpartikel wird eine Rotverschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz beobachtet, die mit einer zunehmend von der perfekten Kugel abweichenden Symmetrie der Cluster erklärt werden kann. Au-L_{III}-XANES-Spektren von mit Synchrotronstrahlung aktivierten Gold-Silicatgläsern können am besten durch Kombination der Spektren eines Goldfilm- und eines Au₂O₃-Standards beschrieben werden, was bedeutet, dass im Glas Gold in kationischer Form mindestens als Nebenbestandteil nachgewiesen werden kann. Wegen der niedrigen Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung sollte man in Zukunft Nanostrukturen in Gläsern durch Röntgenlithographie erzeugen können. Dies würde die Möglichkeit eröffnen, nanophotonische Bauteile für optoelektronische Schaltkreise herzustellen, deren Oberflächenplasmonenresonanzfrequenz durch die Größe und Form der Nanopartikel über einen weiten Bereich variiert werden kann.^[13]

Experimentelles

Es wurden Gläser der Zusammensetzung 70SiO₂:20Na₂O:10CaO (Angaben in Mol-%) hergestellt, die mit 0.02 Mol-% AuCl₃·2H₂O dotiert wurden. Als Ausgangsstoffe wurden Quarzsand (Milisil-Mehl Nr. 3 S, 99.5 % SiO₂, Sand- und Tonwerk Walbeck), Natriumcarbonat (Pulver wasserfrei p.a., Acros Organics), Calciumcarbonat (p.a., Merck) und Gold(III)-chlorid-Dihydrat (Alfa Aesar) verwendet. Es wurden Chargen von ca. 35 g der vermischten Ausgangsstoffe in einem elektrischen Ofen 90 min bei 1450 °C geschmolzen. Die Glasschmelze wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem Glas wurden Proben mit einer Größe von 10 × 10 × 1.00 mm³ präpariert, die anschließend poliert wurden.

Ausgewählte Proben wurden mit Synchrotronstrahlung von BESSY II an der BAMline bei einer Energie von 32 keV für 300 s auf einer Fläche von ca. 2 × 1.5 mm² „aktiviert“. Für die anschließende thermische Behandlung wurden die Gläser im Platintiegel in einem Muffelofen getempert. Die XANES-Messungen wurden ebenfalls an der BAMline im BESSY II durchgeführt. Au-L_{III}-XANES-Spektren wurden im Fluoreszenzmodus (Detektion an der Au-L_α-Linie bei 9707 eV) zwischen 11900 eV und 11960 eV im Abstand von 1 eV aufgezeichnet und die Peakinhalt mit dem Programm QXAS 3.5 bestimmt. Der Untergrund der Spektren wurde korrigiert, indem der Wert der Absorption bei 11900 eV jeweils vom Spektrum abgezogen und der Wert bei 11960 eV auf 1 normiert wurde. Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer StellarNet EPP2000C-50 und der D₂/Halogen-Lichtquelle Mikropack DH-2000 aufgenommen. Im Falle der aktivierten Gläser wurde jeweils ein nicht aktivierter Bereich desselben Glases als Referenz definiert und vom Spektrum abgezogen. Bei den nur thermisch behandelten Proben wurde ein unbehandeltes Glas gleicher Zusammensetzung als Referenz definiert und sein Spektrum vom Extinktionsspektrum abgezogen.

Die TEM-Untersuchungen wurden im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft mit dem Mikroskop Philips CM 200 LaB₆ bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.

Eingegangen am 21. Juni 2005,

veränderte Fassung am 2. August 2005

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2005

Stichwörter: Gläser · Gold · Nanostrukturen · Oberflächenplasmonenresonanz · Röntgenabsorptionsspektroskopie

- [1] a) J. Kunckel, *Ars Vitrarya Experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst*, Frankfurt, **1689**; b) W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, **1951**.
- [2] U. Kreibitz, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **1995**.
- [3] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [4] K. Hirao, T. Mitsuyo, J. Si, J. Qiu, *Active Glass for Photonic Devices*, Springer, Berlin, **2001**; J. Sasei, K. Hirao, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 4548–4553; M. Ando, K. Kadono, M. Haruta, T. Sakaguchi, M. Miya, *Nature* **1995**, *374*, 625–627; K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, J. Hayakawa, M. Saton, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 3075–3080; Y. Menke, M. Ferraris, C. Corbari, J. Fage-Pedersen, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *345&346*, 366–371.
- [5] H. Riesemeier, K. Ecker, W. Görner, B. R. Müller, M. Radtke, M. Krumrey, *X-Ray Spectrom.* **2005**, *34*, 160–163.
- [6] A. Bishay, *J. Non-Cryst. Solids* **1970**, *3*, 54–114.
- [7] J.-M. Antonietti, M. Michalski, U. Heiz, H. Jones, K. H. Lim, N. Rösch, A. Del Vito, G. Pacchioni, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 213402.
- [8] a) C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, *New J. Phys.* **2002**, *5*, 93.1–93.8, b) J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, M. Shirai, J. Si, N. Jiang, K. Hirao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2280–2284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2230–2234; c) P. Rao, R. Doremus, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *203*, 202–205; d) J. Vosburgh, R. H. Doremus, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *349*, 309–314.
- [9] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377–445.
- [10] M. Quinten, *Z. Phys. B* **1996**, *101*, 211–217.
- [11] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, K.-P. Martinek, *Nature* **2000**, *407*, 691–692.
- [12] S. Matsuo, T. Tsukamoto, A. Kamigaki, Y. Okaue, T. Yokoyama, H. Wakita, *X-Ray Spectrom.* **2003**, *32*, 158–160; R. E. Benfield, D. Grandjean, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1961–1970.
- [13] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, *424*, 824–830; J. R. Krenn, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Europhys. Lett.* **2002**, *60*, 663–669; V. A. Podolskiy, A. K. Sarychev, E. E. Narimana, V. M. Shalaev, *J. Opt. A* **2005**, *7*, S32–S37.