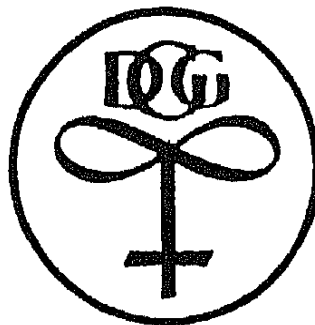
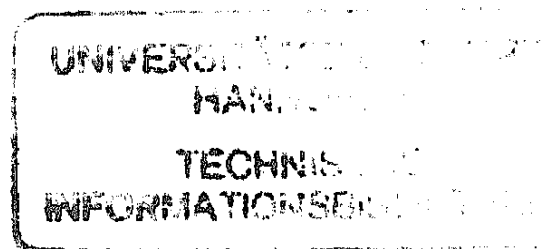


66. GLASTECHNISCHE TAGUNG

Fulda

vom 25. bis 27. Mai 1992

Kurzreferate



Deutsche
Glastechnische Gesellschaft e.V.

Herstellung eines photochromen Materials über den Sol-Gel-Prozeß

M. Mennig, C. Fink und H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

Durch das Sol-Gel Verfahren können die Glasbildungsbereiche erweitert und spezielle Produkte wie Fasern, dünne Folien, monolithische Festkörper, Glaskeramiken, Komposite und Beschichtungen auf Substratoberflächen hergestellt werden /1,2/. Es ist von prinzipiellem Interesse, das Sol-Gel-Verfahren hinsichtlich seiner Eignung zur Erzeugung photochromer Glassysteme zu untersuchen. Levy et al überführten organische Farbstoffe (Spiropyrane) in Sol-Gel-Matrizen /3/. Infolge der schlechten thermischen Stabilität der organischen Farbstoffe verlieren die Gele aber beim Verdichten zu Gläsern ihre photochromen Eigenschaften. Dagegen entstehen die photochromen Phasen bei silberhalogenidhaltigen Borosilicatgläsern /4,5/ während einer Temperaturnachbehandlung. In der vorliegenden Arbeit wird über die Herstellung photochromer Glaspulver [6,7] mit Hilfe des Sol-Gel Verfahrens sowie über erste Ergebnisse bei der Herstellung dünner Sol-Gel Filme mit photochromen Eigenschaften berichtet.

Über Sol-Gel Materialien mit photochromen Eigenschaften, die auf Silberhalogenidausscheidungen beruhen, liegen wenig Erfahrungen vor. Der Ausgangspunkt unserer Überlegungen war deshalb, zunächst zu versuchen, ein photochromes System herzustellen, daß bezüglich Zusammensetzung der Matrix und Silberhalogenidkonzentration erschmolzenen photochromen Gläsern sehr nahe kommt. Dazu wurde zunächst ein Natriumalumborosilicatsol (59.5 Mol% SiO₂, 20.5 Mol% B₂O₃, 9.5 Mol% Al₂O₃ und 10.5 Mol% Na₂O /8/) aus Tetraethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Trimethylborat, Aluminiumisopropylat und Natriummethylat hergestellt /6,7/. Durch Zugabe einer Silbersalzlösung unterschiedlicher Konzentration kommt es spontan zur Bildung von Ag-Kolloiden (die transparenten farblosen Sole färbten sich in Abhängigkeit von der zugegebenen Silberkonzentration von gelb-orange bis rotbraun), die mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgt wurde. Die Umwandlung der Silberkolloide in AgCl_xBr_(1-x)-Mischkristallite erfolgte durch Infiltrieren der getrockneten Gele zunächst in NaCl- und nach Zwischentrocknen der AgCl-haltigen Gele in CuBr-Lösung. Die kristallinen AgCl-Ausscheidungen und Mischkristallite wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Dabei wurden Kristallitgrößen zwischen 30-40 nm Durchmesser ermittelt. Durch eine Tempera-

turbbehandlung bei 680 °C ließen sich die mit $\text{AgCl}_x\text{Br}_{(1-x)}$ dotierten Gelpulver in Glaspulver überführen. Um das photochrome Verhalten zu überprüfen wurden die Glaspulver mit einer 500 W Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt und nach 5 min wurde die Eindunklung am Spektralphotometer bestimmt. Dabei verringerte sich die gemessene Remission von $\geq 85\%$ auf Werte $\leq 50\%$ im sichtbaren Spektralbereich. Da bei Raumtemperatur keine Aufhellung erfolgte, wurde thermisch gebleicht. Dazu wurden die bis zur Sättigungsremission eingedunkelten Glaspulver für jeweils 1 h bei 50, 100, 150, 200, ...400 °C kumulierend getempert und nach jedem Tempersschritt spektroskopisch untersucht.

Es zeigte sich, daß mit steigender Silberkonzentration im Glaspulver (von 0.6 bis 183 $\mu\text{mol/g}$), die Eindunklung schneller und tiefer verlief. In Analogie zum Schmelzglas hellen die Glaspulver, die nicht so stark eindunkeln, bei geringerer Temperatur wieder auf. Die bisher beste Kinetik bezüglich des thermischen Bleichens zeigt die 12.2 $\mu\text{mol/g}$ Silber enthaltende Probe. Bei 545 nm Wellenlänge (höchste Empfindlichkeit des menschlichen Auges) sinkt die Remission von 85 % nach 5 minütiger Bestrahlung auf 40 %, die vollständige Aufhellung wird bei Temperaturen von 150 °C erreicht.

In einer zweiten Etappe dieser Arbeit wurden photochrome Beschichtungen, aufbauend auf den Erfahrungen zur Erzeugung der photochromen Pulver, über den Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Mit dem silberfreien Grundglassol (gleiche Zusammensetzung wie bei den Pulvern) wurden Mikroskopieobjektträger im Tauchverfahren beschichtet. Zur Erhöhung der Schichtdicke der Filme (2 μm nach 15 minütigem Trocknen bei 130 °C wurden Ethylenglycol und Hydroxypropylzellulose /9/ verwendet. Das Silber wurde über einen Infiltrationsvorgang in die getrockneten Gelschichten eingebracht. Dazu wurden diese bei Raumtemperatur für 1 min in 0.1 M wäßrige AgNO_3 -Lösung gegeben und nachfolgend bei 55 °C getrocknet. AAS, AES und EDX-Analysen weisen darauf hin, daß dabei Na^+ -Ionen zum Teil ausgelaugt werden und der Gelfilm im dadurch entstehenden alkalischen Medium angelöst wird. Es wurde ein Silbergehalt in der Schicht von 3.4 - 4.4 Gew.-% abgeschätzt, das entspricht etwa dem fünffachen Ag-Gehalt erschmolzener photochrome Gläser /10,11/. Die Schichten bleiben nach der Infiltration farblos. Silberkolloide mit wenigen nm Durchmesser entwickeln sich erst durch Trocknen bei erhöhter Temperatur, was aus UV-VIS-Spektren geschlossen werden kann. Während im Gegensatz zu den Pulvern eine anschließende Umsetzung dieser Kolloide zu AgCl -Teilchen weder durch Infiltrieren in NaCl - noch in HCl -Lösung möglich war, war nach 15 min über HCl -Dampf die Umwandlung zu AgCl am Entfärben der Schicht erkennbar. Die Mechanismen, die zu diesem unterschiedlichen Verhalten führen, sind noch unklar.

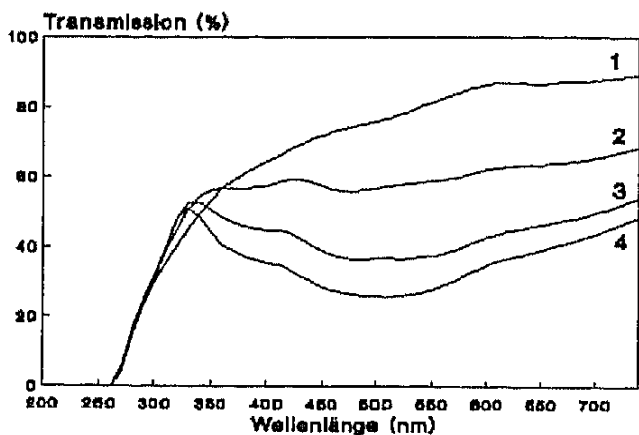


Bild 1: Transmissionsspektrum der eingedunkelten Schichten nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer
 1) 0 min 2) 1 min 3) 15 min 4) 2 h

Die AgCl-haltigen Gelschichten zeigen nach UV-Bestrahlung eine braun-violette Färbung. Bild 1 zeigt das Transmissionsspektrum einer Schicht vor und nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer mit einer silberfreien Schichte als Referenz. Bei 545 nm Wellenlänge beträgt die Ausgangstransmission der Schicht 86 %, nach einer Minute Bestrahlung sinkt die Transmission auf Werte zwischen 50-60 %, nach 15 min auf < 40 % und nach 2 h ist bei einer Trans-

mission von 28 % Sättigung erreicht. Das zu Bild 1 gehörende Absorptionsspektrum für die Eindunklung der Schichten zeigt ähnliche, sehr breite Absorptionsbanden zwischen 360 und 600 nm, wie sie von geschmolzenen photochromen Gläsern auf Silberhalogenidbasis bekannt sind [12].

Zum Vergleich wurde ein typisches erschmolzenes photochromes Glas (HC-SB der Firma Corning mit einem durch AAS bestimmten Ag-Gehalt von 0.213 Ma-%) unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Dabei wurde in Sättigung bei 545 nm Wellenlänge ein Absorptionskoeffizient von 2.21 cm^{-1} ermittelt. Der entsprechende Absorptionskoeffizient der Sol-Gel Schicht beträgt 636 cm^{-1} . Bezieht man diese Werte auf die jeweiligen Silbergehalte, so erhält man quasi als Ausdruck für die Photoeffizienz für das Glas einen Wert von $47 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Überraschenderweise beträgt dieser Wert für die Schicht einen Wert von $932 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Als Ursache dafür können Unterschiede in der Struktur der jeweiligen Matrix vermutet werden. Diese interessante Frage muß jedoch näher untersucht werden. Dabei ist es besonders wichtig, vollständig verdichtete Schichten herzustellen. Dies war bisher nicht möglich, da sich das AgCl in der Schicht bei Temperaturen oberhalb $500 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt (Gelbfärbung durch Bildung von Ag-Kolloiden) und die Versuche zum Verdichten der Schicht in Cl-haltiger Atmosphäre noch nicht abgeschlossen sind.

Da die Schichten erwartungsgemäß bei Raumtemperatur nicht aufhellen ist thermisch aktiviertes Bleichen bei Temperaturen zwischen 200 und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (vollständige Aufhellung) erforderlich. Das Eindunklungs- und Aufhellungsphänomen ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde bisher ohne Eindunklungsminderung 30 mal durchlaufen.

Nachdem die vorliegenden Ergebnisse bewiesen haben, daß es prinzipiell möglich ist, photochrome Sol-Gel Schichten auf Silberhalogenidbasis herzustellen, zielen künftige Untersuchungen vor allem auf eine Verbesserung der Kinetik durch Cu^+ -Sensibilisierung und durch teilweisen Austausch des Cl durch Br sowie durch systematische Variation der Prozeßparameter ab. Von photochromen Gläsern ist bekannt, daß durch die Verbesserung der Kinetik die Eindunklung abnimmt /13/ Da die photochrome Effizienz in den bisher erzeugten Beschichtungen jedoch weitaus größer ist als im herkömmlichen Glas, erscheint es durchaus möglich, auch mit einer verbesserten Kinetik ausreichende photochrome Effekte in dünnen Schichten zu erzielen.

Literatur:

- [1] Dislich H., J. Non-Cryst. Sol. 57 (1983) 371-388
- [2] Mackenzie J.P., J. Non-Cryst. Sol. 48 (1982) 1-10
- [3] Levy R., Avnier D., J. Phys. Chem. 92 (1988) 4734-4738
- [4] Araujo R.J., Contemp. Phys. 21 (1980) 77-84
- [5] Bach H., Gliemeroth G., Glastechn. Ber. 44 (1971) 305-314
- [6] Mennig M., Schmidt H., Fink C., SPIE 1590 (1991) 152-159
- [7] Schmidt H., Mennig M., FINK C. DP 41 29 409.2, 4. 9. 91
- [8] Yin B., J. Non-Cryst. Sol. 52 (1982) 567-572
- [9] Yamamoto Y., Kamiya K., Sakka S., Yogyo-Kyokai-Shi 90 (1982) 328-333
- [10] Dürr H., Bouas-Lauren T. H. "Photochromism: molecules and systems", Elsevier, Amsterdam, 1990, 827
- [12] Moriya Y., Yogyo-Kyokai-Shi 83 (1975) 75-80
- [13] Morimoto S., Mishima M. J. Non-Cryst. Sol. 42 (1980) 231-238