

Metallkolloidhaltige Schichten als dauerhafte Farben auf Flachglas und optischem Glas

M. Mennig, M. Pietsch, K. Endres, C. Fink-Straube, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

EINLEITUNG

Edelmetallkolloide eröffnen aufgrund ihrer hohen molaren Absorptionskoeffizienten von 10^4 bis 10^5 l/mol·cm die Möglichkeit der Herstellung von intensiv gefärbten, transparenten glasartigen Beschichtungen mit Schichtdicken kleiner als $1 \mu\text{m}$ [1]. In mehreren Untersuchungen [2-6] wurde gezeigt, daß durch eine Stabilisierung der Edelmetalle bei Verwendung funktionalisierter Silane als Komplexbildner eine homogene Verteilung der Metallionen in SiO_2 - bzw. B_2O_3 -Xerogelen oder in Ormocer- bzw. SiO_2 -Schichten zu realisieren ist. Die Reduktion der Metallionen zu Kolloiden erfolgt beim Ausbrennen der als Reduktionsmittel fungierenden organisch funktionalisierenden Komplexliganden. Dabei kann die Bildung, das Wachstum und die Größe der Kolloide in weiten Bereichen (5-100 nm) gesteuert werden. So wurden durch Ag-Kolloide gelbe [4, 7], durch Pd-Kolloide braune [8] und durch Au-Kolloide rubinrote [9] SiO_2 - und PbO-SiO_2 -Schichten hergestellt. Damit ist die über Edelmetallkolloide in silicatischen Matrices mit Brechzahlen zwischen 1,46 für SiO_2 und 1,57 für die untersuchten PbO-SiO_2 -Schichten [7] zugängliche Farbpalette begrenzt.

Aus der MIE schen Theorie bzw. daraus abgeleiteten Näherungslösungen nach der Drude-Theorie [10] kann gefolgert werden, daß die Brechzahl der Matrix einen deutlichen Einfluß auf die spektrale Lage der Plasmonenresonanz haben sollte. Von Sakka [11] ist bekannt, daß mit Au-Kolloiden in Sol-Gel- TiO_2 -Schichten eine blaue Färbung erhalten wird. Der Einfluß der dielektrischen Eigenschaften der Matrix ist jedoch noch nicht systematisch untersucht worden.

Die Untersuchungen verfolgten daher das Ziel, die in [2-9] beschriebenen Syntheseprozesse aufzugreifen, um Ag- und Au-Kolloide in TiO_2 -Schichten herzustellen und den Einfluß der hochbrechenden Matrix auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen. Weiterhin sollte die Temperatur-, UV- und Klimabeständigkeit der erzeugten Schichten untersucht werden.

THEORETISCHE UNTERSUCHUNG

Um den Einfluß der Brechzahl der dielektrischen Matrix auf die Plasmonenresonanz von Edelmetallkolloiden zu untersuchen, wurden Extinktionsspektren von Ag-Kolloiden in Matrices mit Brechzahlen n_D zwischen 1,3 und 2,7 auf Grundlage der MIE schen Theorie berechnet [12]. Das Ergebnis ist in Bild 1 dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Brechzahl die spektrale Lage der Absorptionsbande im betrachteten Brechzahlintervall um ca. 250 nm langwellig verschoben wird. Außerdem wer-

den die maximale Extinktion und die Halbwertsbreite der Bande im betrachteten Brechzahlintervall nahezu verdoppelt. Hieraus konnte der Schluß gezogen werden, daß durch Einbau der Metallkolloide in TiO_2 -Schichten, die nach dem Sol-Gel-Verfahren mit einer Brechzahl n_D von ca. 2,35 auf Glas abgeschieden werden können neue Färbungen realisierbar sein sollten.

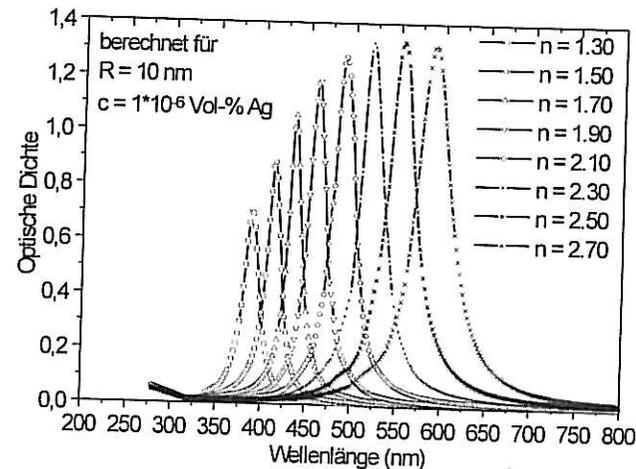


Bild 1: Berechnete Absorptionsmaxima von Ag-Kolloiden ($R=10 \text{ nm}$, $c=10^{-6}$ Vol-%) durch Variation der Brechzahl der Matrix

EXPERIMENTELLES

Zur Synthese der kolloidhaltigen TiO_2 -Sole wurde das in Alkohol gelöste Edelmetallsalz als Amin- (Ag) bzw. Chlorokomplex (Au) stabilisiert und zu einer HCl-sauren alkoholischen Ti-butylatlösung gegeben. Der Schichtauftrag erfolgte über das Dip-Coating-Verfahren bei Ziehgeschwindigkeiten zwischen 2 und 5 mm/s in einer geschlossenen Glovebox mit relativer Luftfeuchte von 39 %. Die nachfolgende Verdichtung erfolgte für die Ag-haltigen Schichten unter Formiergasatmosphäre (N_2/H_2 92/8), für die Au-haltigen Schichten unter Luft mit einer Heizrate von 100 K/h auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h.

ERGEBNIS

Nach thermischer Verdichtung wurden intensiv gefärbte TiO_2 -Beschichtungen mit Schichtdicken von ca. 100 nm erhalten, deren Extinktionsspektren in den Bildern 2 und 3 denen der entsprechenden Kolloide in PbO-SiO_2 -Schichten [7] gegenübergestellt sind.

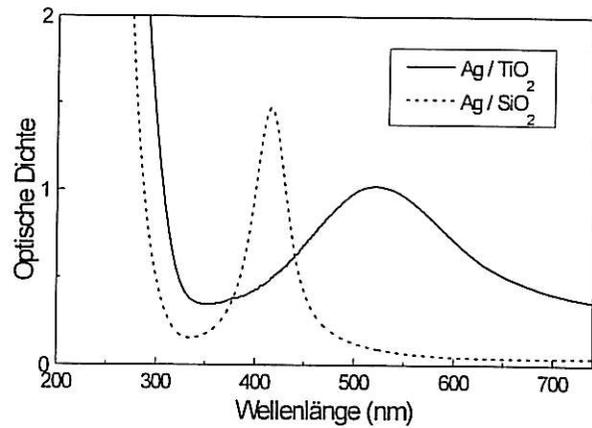


Bild 2: Extinktionsspektren einer Ag-kolloidhaltigen TiO_2 -Schicht (Dicke ca. 100 nm) und PbO-SiO_2 -Schicht (Dicke ca. 300 nm)

Man erkennt, daß im Fall der Ag-haltigen TiO_2 -Schicht für die ellipsometrisch eine Brechzahl n_D von 2,35 bestimmt wurde, das Absorptionsmaximum zu 520 nm Wellenlänge verschoben wird, was mit der Berechnung (vgl. Bild 1) sehr gut übereinstimmt. Berücksichtigt man, daß die PbO-SiO_2 -Schichten eine Dicke von ca. 300 nm im Vergleich zu einer Dicke der TiO_2 -Schichten von ca. 100 nm aufweisen, so stimmt die durch die hohe Brechzahl der TiO_2 -Schicht erzeugte Erhöhung der Extinktion der Ag-Kolloide zumindest qualitativ gut mit der theoretischen Prognose überein. Für einen quantitativen Vergleich muß außerdem der Kolloidumsatz in der Beschichtung bestimmt werden. Gleiches trifft auf die Halbwertsbreite zu, wobei hier zur abschließenden Beurteilung noch die Kolloidgrößen elektronenmikroskopisch bestimmt werden müssen.

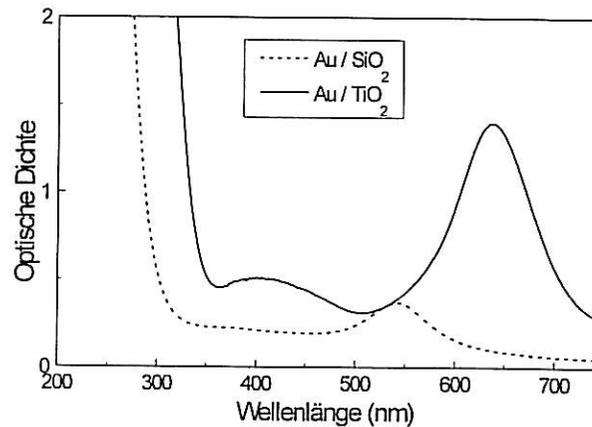


Bild 3: Extinktionsspektren einer Au-kolloidhaltigen TiO_2 -Schicht (Dicke ca. 100 nm) und PbO-SiO_2 -Schicht (Dicke ca. 300 nm)

Die Spektren der Au-Kolloide in PbO-SiO_2 - und TiO_2 -Schichten zeigen qualitativ die gleichen Unterschiede wie im Fall des Silbers. Ein entsprechender Vergleich mit berechneten Spektren [12] ergab ebenfalls gute Übereinstimmung für die Verschiebung der Maximumlage um ca. 100 nm.

Die erzeugten Schichten zeigen eine gute Haftung auf Glassubstraten (Scheuertest) unterschiedlicher Zusammensetzung (Fensterglas, Borofloatglas, Kieselglas) und Geometrie (Flachglas, Profilstab, Bleisilicatglas). Zur Charakterisierung der Temperatur- und UV-Stabilität wurden die beschichteten Substrate 8 Tage bei 500 °C gelagert bzw. 7 Tage einem Sunstest unterzogen, wobei diese Untersuchungen für die Ag-haltigen TiO_2 -Schichten noch ausstehen. Zur Überprüfung der Klimabeständigkeit wurden die beschichteten Substrate 10 Tage im Klimatestgerät MIL 810 gelagert.

Alle PbO-SiO_2 -Beschichtungen und die Au-haltige TiO_2 -Schicht zeigen eine gute Temperaturbeständigkeit bei 8-tägiger Lagerung bei 500 °C, die Transmissionserhöhung ist kleiner als 1%, auch die Belastungstests zur UV- und Klimabeständigkeit ergaben keine signifikanten Veränderungen der optischen Eigenschaften.

Durch Einbau der Metallkolloide Ag und Au und systematische Variation der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Matrix sollte eine breite Farbpalette von gelb bis violett realisierbar sein.

LITERATUR

- [1] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung, H. Schmidt, Sol-Gel-Optics III SPIE Vol 2288, 123 (1994)
- [2] U. Schubert, S. Amberg-Schwab, B. Breitscheider, H. Schmidt, US Patent 07/482.860 (1990)
- [3] M. Mennig, L. Spanhel, S. Betzholz, H. Schmidt, J. Non-Cryst. Sol. 147 & 148, 326 (1992)
- [4] M. Mennig, M. Schmitt, H. Schmidt, J. Sol-Gel Sci and Technol. 8, 1035-1042 (1997)
- [5] T. Burkhart, M. Mennig, H. Schmidt, A. Licciulli, Better Ceramics Through Chemistry VI - MRS Symposium Proceedings Vol 346, 779 (1994)
- [6] K. J. Berg, A. Berger, H. Hofmeister, Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters 20, 313 (1991)
- [7] M. Schmitt, Dissertation (in Vorbereitung), Saarbrücken
- [8] T. Burkhart, M. Mennig, H. Schmidt, A. Licciulli, Better Ceramics Through Chemistry VI-MRS Symposium Proceedings Vol 346, 779 (1994)
- [9] H. Schmidt, M. Mennig, Th. Burkhart, C. Fink-Straube, G. Jonschker, M. Schmitt, A. Bauer DE 4338360 A1
- [10] R. H. Doremus, J. Chem. Phys. 42 (1965) 414
- [11] S. Sakka, H. Kozua, G. Thao, Sol-Gel-Optics III SPIE Vol 2288, 108 (1994)
- [12] J. Porstendorfer, Dissertation, Halle 1996