

Wird Fensterglas zum High-Tech-Material?

Kleine Teilchen, große Wirkung

Thomas Rainer

Das Material Fensterglas, korrekter als Flachglas bezeichnet, wird schon heute überwiegend zu High-Tech-Produkten verarbeitet. Selten übernehmen Fenster und gläserne Fassadenelemente nur noch die traditionellen Aufgaben des Durchblick gewährens und des Wetterschutzes. Dipl.-Phys. Thomas Rainer vom Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg stellte anlässlich des Glaskon 2000 ein interessantes Forschungsprojekt vor.

Längst dienen sie der farbigen Gestaltung von Gebäuden, beeinflussen gezielt den Licht- und Wärmefluß oder steuern ihn sogar, dämmen den Schall und sind selbst Bestandteil der Statik. Viele der dazu erforderlichen Eigenschaften werden dem Rohmaterial Flachglas durch Beschichtungen verliehen und die dabei angewendeten Verfahren rechtfertigen dann die Bezeichnung High-Tech-Produkt.

Mit der in der Überschrift gestellten Frage soll jedoch auf eine völlig andere Veredelungsmethode von Flachglas hingewiesen werden, mit der nachträglich submikroskopisch kleine Metallpartikel in das Glas eingebaut werden und die es zu einem High-Tech-Material für sehr verschiedenartige Anwendungen außerhalb des Bau- und Architektursektors macht, z. B. für die Herstellung von Farbdisplays oder mikro-optischen Bauelementen, zur optischen Datenspeicherung, aber auch für Beschriftungen oder dekorative Muster. Weil insbesondere von der letztgenannten Anwendung möglicherweise auch solche für den Bau- und Architekturbereich ableitbar sind, werden die Methode und einige Anwendungsmöglichkeiten



Abb. 1: Durch CO_2 -Laserbestrahlung erzeugte Farbstrukturen in ionenausgetauschtem Floatglas. Originalbreite der Glasstreifen: 20 mm

des mit ihr hergestellten Materials im folgenden vorgestellt.

Fast jeder hat schon einmal – sicherlich meist unbewußt – die Wirkung beobachtet, die submikroskopisch kleine Metallpartikel in Gläsern hervorrufen können. Das im Kunsthandwerk verbreitete Goldrubinglas, das 1675 von Johann Kunckel von Löwenstern, der von 1677 bis 1679 auch an der Universität Wittenberg lehrte, in der Glashütte Drewitz bei Potsdam unter Verwendung eines goldhaltigen Gemenges erstmalig erschmolzen wurde, verdankt seine rubinrote Farbe sphärischen Goldpartikeln. Darüber herrscht Gewißheit, seit Gustav Mie, von 1917 bis 1924 Ordinarius für Physik in Halle, die als Extinktion bezeichnete Summe von Absorption und Streuung solcher Partikel theoretisch berechnet hat. Noch zweihundert Jahre älter als das Goldrubinglas ist die Methode des sogenannten Silberbeizens, mit der Gläsern nach ihrer Formgebung eine gelbe Färbung gegeben werden kann. Bei diesem Verfahren wird auf das zu färbende Glas eine silbersalzhaltige Paste aufgebracht und nach deren Trocknung erfolgt eine Erwärmung auf Temperaturen kurz oberhalb T_g , der Glastransformationstemperatur. Aus heutiger Sicht laufen dabei mindestens drei verschiedene Prozesse ab: 1. Ein Austausch von Natriumionen des Glases gegen Silberionen aus der Paste,

2. eine Reduktion der Silberionen zu Atomen durch „glaseigene“ Reduktionsmittel, z. B. zweiwertige Eisenionen, die in üblichem Flachglas stets enthalten sind, und

3. die Zusammenlagerung von Silberatomen zu Partikeln, die unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung sphärische Form erhalten und typischerweise Durchmesser um 20 nm herum aufweisen.

Die Gelbfärbung kann auch in zwei getrennten Prozessschritten, die bei unterschiedlichen Temperaturen ablaufen, vorgenommen werden. Der Natrium-Silber-Ionenaustausch deutlich unterhalb T_g – heute vorteilhaft in Silbersalzschnmelzen ausgeführt – läßt das Glas noch farblos, während Reduktion und Partikelbildung und damit die Entstehung der Färbung erst bei einer nachfolgenden Temperaturbehandlung des Glases nahe bei T_g stattfinden. Dieser Zweischrittprozeß bietet nun die interessante Möglichkeit der Farbstrukturierung dadurch, daß die Erwärmung auf Temperaturen nahe T_g auf bestimmte Glasbereiche beschränkt wird. Dazu kann die Absorption von CO_2 -Laserstrahlung durch das Glas ausgenutzt werden. Die Größe der bestrahlten Bereiche ist dann nach unten nur durch die Fo-

kussierbarkeit der Laserstrahlung begrenzt. Farbige Pixel von weniger als $\frac{2}{10}$ mm Durchmesser, die auch nur eine Tiefenausdehnung unter $\frac{1}{100}$ mm haben, wurden schon erreicht. Sie lassen sich computergesteuert zu Beschriftungen oder Symbolen, aber auch Halbtonbildern, zusammensetzen. Abb. 1 zeigt Fotos von Streifen aus handelsüblichem Floatglas (20 mm breit, 2 mm dick), das auf diese Weise beschriftet wurde [1].

Weil die farbigen Strukturen innerhalb des Glases entstehen – man spricht von einer sogenannten Innenbeschriftung – bleibt dessen Oberflächenqualität vollständig erhalten. Die Strukturen selbst sind absolut kratzfest, chemisch so beständig wie das Glas selbst, unempfindlich gegen UV-Strahlung und temperaturbeständig bis dicht unterhalb Tg. Hinsichtlich der Farbtöne ist man allerdings 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 Abb. 1).

Nachdem bisher ausschließlich sphärische Metallpartikel eine Rolle gespielt haben, soll im folgenden gezeigt werden, daß längliche Partikel in Form von Rotationsellipsoiden mit einheitlicher Orientierung nicht nur hinsichtlich der erzielbaren Farbtöne wesentlich vielfältigere Möglichkeiten bieten. Sie machen das Glas darüber hinaus auch polarisierend. Ursache dafür ist, daß bei rotationsellipsoidförmigen Silberpartikeln

- im Gegensatz zum Fall sphärischer Partikel zwei verschiedene Absorptionsbanden auftreten für Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Symmetrieachse der Rotationsellipsoide polarisiert ist (p-pol- bzw. s-pol-Licht)
- nur die mit p-pol-Licht gemessene Bande im sichtbaren Spektralbereich liegt und deshalb allein die Glasfarbe bestimmt und
- diese Bande durch geeignete Wahl des Halbachsenverhältnisses der Rotationsellipsoide an jeder beliebigen Stelle des sichtbaren Spektralbereiches positioniert werden kann (Abb. 2).

Da in der im sichtbaren Spektralbereich gelegenen Bande nur p-pol-

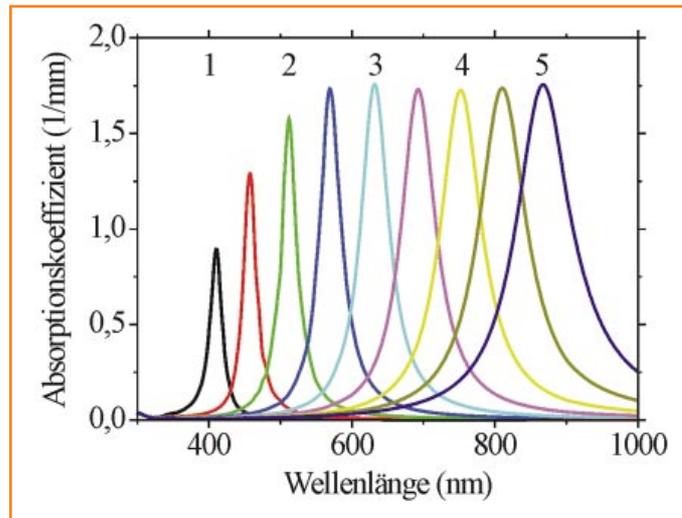


Abb. 2: Absorptionskoeffizient (1/mm), Wellenlänge (nm). In Dipolnäherung berechnete Absorptionsspektren [2], die von rotationsellipsoidförmigen Silberpartikeln bei einer Volumenkonzentration von 10^{-6} in handelsüblichem Flachglas verursacht werden. Parameter ist das Halbachsenverhältnis der Partikel

Licht absorbiert wird, das senkrecht dazu polarisierte Licht aber ungehindert passieren kann, wirkt ein solches Glas im Wellenlängenbereich der Absorptionsbande als Polarisator und zwar als farbiger. Durch den Einbau rotationsellipsoidförmiger Silberpartikel unterschiedlicher Halbachsenverhältnisse können deshalb aus kommerziellem Flachglas polarisierende Gläser in vielen verschiedenen Farbtönen hergestellt werden. Um das zu demonstrieren, wurden aus den in Abb. 2 dargestellten Spektren Normfarbwertanteile x und y für Beleuchtung mit Normlichtart D65 berechnet. Die durch sie bestimmten Farbtöne sind als schwarze Punkte, an denen jeweils das zugehörige Halbachsenverhältnis der Partikel vermerkt ist, in eine CIE-Normfarbtafel eingetragen (Abb. 3). Es wird deutlich, daß sie sich auf einem Kurvenzug anordnen, der den Unbuntpunkt weitgehend umschließt und die Farbbereiche Gelb, Orange, Rot, Purpur und Blau durchläuft. Die Erzeugung grüner Farbtöne, in Abb. 3 durch die beiden vom Unbuntpunkt ausgehenden Pfeile begrenzt, erfordert die gleichzeitige Erzeugung von Rotationsellipsoiden unterschiedlicher Halbachsenverhältnisse, die eine Absorptionsbande im blauen und roten Spektralbereich verursachen. Das Herstellungsverfahren ist entsprechend komplizierter als für die anderen Farben.

Die einzige Möglichkeit, rotationsellipsoidförmige Silberpartikel in Glä-

sern zu erzeugen, war bis vor kurzem die Zugverformung von Gläsern, die zunächst sphärische Partikel enthalten (siehe z. B. [3] und [4]). Zu diesem Zweck wird eine schmale Heizzone, die einen unter Zugspannung stehenden Flachglasstreifen umfaßt, längs der Streifenachse verschoben, wodurch eine schrittweise Verformung

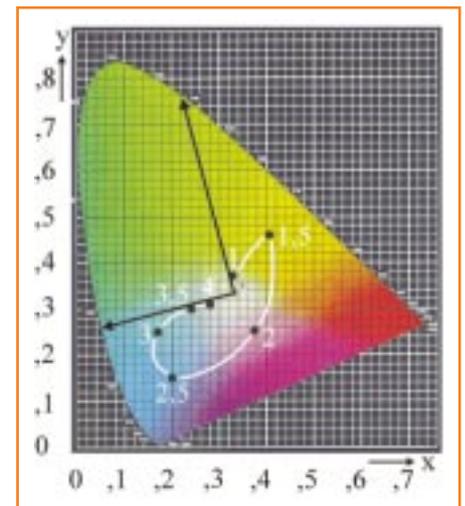


Abb. 3: Farbtöne (schwarze Punkte) für silberpartikelhaltiges Flachglas bei Beleuchtung mit Normlichtart D65 in einer CIE-Normfarbtafel. Parameter ist das Halbachsenverhältnis der rotationsellipsoidförmigen Partikel

des Glasstreifens zu einem einheitlichen Deformationsgrad erzwungen wird (Abb. 4). Eine Prozeßführung, bei der die Form des Glasquerschnittes erhalten bleibt, sichert, daß die gleichzeitig mit der Glasdeformation stattfindende Partikeldeformation zu Rota-

tionsellipsoiden führt. Deren große Halbachsen sind alle parallel zur Zugrichtung orientiert und das Halbachsenverhältnis und damit die Farbe des Glases ist durch den Deformationsgrad des Glases zu steuern.

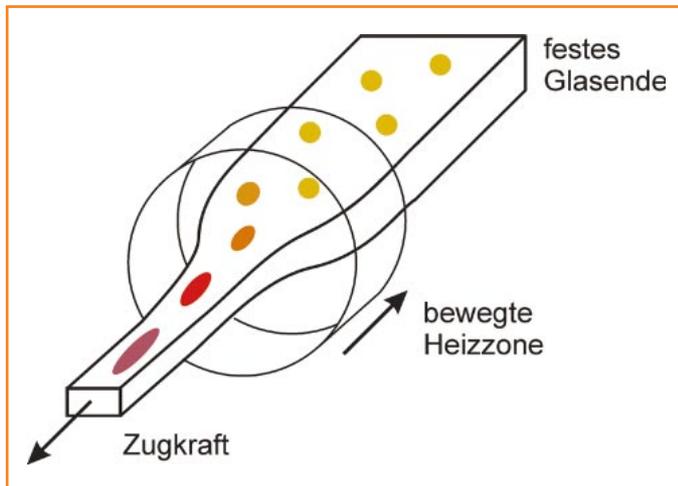
Abb. 5 zeigt auf diese Weise aus handelsüblichem Flachglas hergestellte farbige Glasstreifen und ihre Wirkung als farbselektive Polarisatoren [5]. Dazu sind fünf verschiedenfarbige, etwa 2 mm breite und 0,2 mm dicke Strei-

ein polarisierendes Glas ersetzt wird. Abb. 6 zeigt zwei Farbfotos von entsprechend umgerüsteten Displays [6]. Die schräg durch die Bilder laufenden hellen Linien sind Berührungslinien einzelner Glasstreifen von der Art, wie sie in Abb. 5 wiedergegeben sind. Es wurden bewußt verschiedenartige nebeneinander eingesetzt, um die Vielzahl der möglichen Farbkombinationen zu demonstrieren. Im rechten Teil des linken Fotos ist auch ein Be-

reich erkennbar, in dem jeweils zwei polarisierende Glasstreifen in „gekreuzter“ Stellung übereinander angeordnet sind.

Besonders interessant ist nun aber die Möglichkeit der farbigen Mikrostrukturierung der Glaspolarisatoren [7]. Sie könnte sowohl in der Mikrooptik als auch mit der Mikrostrukturierung großer Flächen zu periodischen Anordnungen von jeweils drei sehr kleinen, eng benachbarten und verschiedenfarbigen Bereichen bei der Herstellung von flachen Farbbildschirmen zum Einsatz kommen. Ähnlich wie bei der eingangs behandelten Innenbeschriftung können aber auch einzelne Pixel zu Beschriftungen oder dekorativen Strukturen zusammengesetzt werden. Basis für die farbige Mikrostrukturierung sind jetzt die Eigenschaft der rotationsellipsoidförmigen Silberpartikel, bei genügend hohen Temperaturen ihre Form zu verändern und wieder der ursprünglichen Kugelform zuzustreben sowie die Möglichkeit, durch einen Abbruch dieses zeitabhängigen Formrelaxationsprozesses in verschiedenen Stadien verschiedene Halbachsenverhältnisse der Partikel

Abb. 4: Schematische Darstellung der Deformation von sphärischen Metallpartikeln zu Rotationsellipsoiden durch Zugverformung eines metallpartikelhaltigen Flachglases



fen parallel zueinander senkrecht über fünf ähnlichen angeordnet. In unpolarisiertem weißem Licht (mittleres Foto), also z. B. Tageslicht, zeigen sie eine schwache Farbwirkung und nur dort intensive Farben, wo sie gekreuzt übereinander liegen. Hier wirken die oberen Streifen als Polarisatoren. (Übliche, aus der Fotografie gut bekannte Polarisationsfolien, sind in „gekreuzter“ Stellung schwarz und einzeln betrachtet grau.) In weißem senkrecht polarisiertem Licht (in der früher verabredeten Bezeichnungsweise p-pol-Licht) sehen die senkrechten Streifen intensiv farbig und die waagerechten farblos aus (rechtes Foto), und in waagrecht polarisiertem Licht ist die Situation umgekehrt (linkes Foto), weil das Licht jetzt für die waagerechten Streifen p-pol-Licht ist. Den größten Markt dürften diese polarisierenden Gläser zunächst bei den Displayherstellern finden. Problemlos lassen sich beispielsweise alle handelsüblichen hell/dunkel-Flüssigkristallanzeigen in Farb-Displays umrüsten, indem eine der beiden darin enthaltenen grauen Polarisationsfolien durch

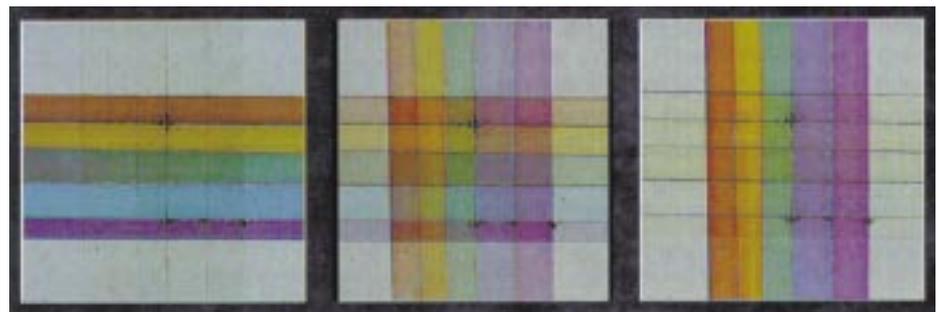


Abb. 5: Fünf verschiedenfarbige, aus handelsüblichem Flachglas hergestellte Polarisatoren sind parallel zueinander senkrecht über fünf ähnlichen angeordnet. Die Fotografien wurden in unpolarisiertem Licht (Mitte), senkrecht polarisiertem (rechts) bzw. waagrecht polarisiertem (links) weißem Licht aufgenommen

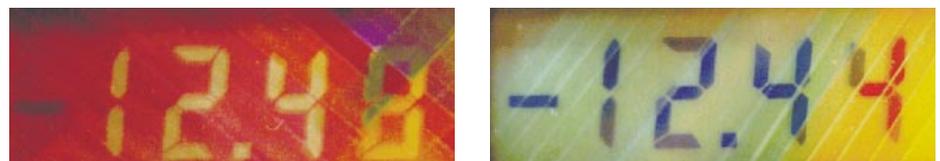


Abb. 6: Durch farbselektive Polarisatoren aus Glas zu Farbdisplays umgerüstete kommerzielle hell/dunkel-Flüssigkristallanzeigen [6]

einzufrieren und auf diese Weise verschiedene Farben zu realisieren. Zur lokal begrenzten Erwärmung kann Laserstrahlung oder auch Elektronenstrahlung eingesetzt werden. Es sind farbige Strukturen auf farbigem Grund oder auch in vielen verschiedenen Farben Strukturen in farblosem Glas möglich. Für den letzteren Fall müssen die Partikel bei der Deformation so stark verstreckt worden sein, daß die von ihnen verursachte Absorptionsbande schon außerhalb des sichtbaren Spektralbereiches im nahen Infrarot liegt (siehe z. B. die zum Halbachsenverhältnis 5 gehörende Bande in Abb. 2). Bei thermisch induzierter Formrelaxation der Partikel verschiebt sich eine solche Bande von ihrer Position im nahen Infraroten in den sichtbaren Spektralbereich hinein und das farblose Glas beginnt sich zu färben. Über Blau, Purpur, Orange, Rot findet dieser Prozeß beim Silbergelb der sphärischen Partikel seinen Abschluß.

Abschließend sei auf eine allerjüngste Entwicklung hingewiesen, mit der die nicht ganz unkomplizierte Zugverformung des Glases bei der Erzeugung rotationsellipsoidförmiger Silberpartikel umgangen werden kann. Es konnte gezeigt werden, daß auch durch Einstrahlung von hochintensiven ultrakurzen Laserimpulsen in die von sphärischen Partikel verursachte Absorptionsbande eine dauerhafte Verstreckung und einheitliche Ausrichtung der Partikel erreicht werden kann [8]. Dabei ist die Orientierung der verstreckten Partikeln durch die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung bestimmt und der Grad der Verformung durch viele Parameter, wie Impulsdauer und -energie, Anzahl der Impul-

se und Wiederholfrequenz, aber auch durch die Größe der Partikel beeinflusbar. Obwohl an der physikalischen Interpretation dieses überraschenden Effektes im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützten Sonderforschungsbereiches [9] noch intensiv gearbeitet wird, ist bereits erkennbar, daß seine Nutzung eine Reihe weiterer Einsatzmöglichkeiten für metallpartikelhaltige Gläser erschließen wird, möglicherweise auch im Bereich der gegenwärtig viel diskutierten und in der Einleitung bereits erwähnten optischen Datenspeicher. Für einen entsprechenden Patentantrag [10] erfolgte gerade die Offenlegung. □

Literatur:

- [1] Rainer, T., Berg, K.-J., Berg, G.: Kurzreferate der 73. Glastechnischen Tagung, S. 127–130, Verlag der DGG, Frankfurt (1999)
- [2] Porstendorfer, J.: Dissertation, Halle (1997)
- [3] Borek, R., Rainer, T., Berg, K.-J.: Patent DE 195 02 312 C1 (1996)
- [4] Borek, R., Berg, K.-J., Berg, G.: Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 71, S. 352–359 (1999)
- [5] Berg, K.-J.: scientia halensis 2, (1), S. 35–37 (1994)
- [6] Drost, W.-G.: Dissertation, Halle (1991)
- [7] Berg, K.-J., Dehmel, A., Berg, G.: Glastechn. Ber. Glas Sci. Technol. 68C1, S. 554–560 (1995)
- [8] Kaempfe, M., Rainer, T., Berg, K.-J., Seifert, G., Graener, H.: Appl. Phys. Lett. 74, S. 1200–1202 (1999)
- [9] Sonderforschungsbereich 418 „Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [10] Graener, H., Kaempfe, M., Seifert, G., Berg, K.-J., Porstendorfer, J., Berg, G.: Patentanmeldung, AZ 198 232 57.8 (Offenlegungstermin 2. 12. 99)