

Physikalische Chemie

Mikrostrukturierung von Lanthanoid-dotierten, Sol-Gel-basierten
dünnen Schichten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Michael Schem
aus Rheda-Wiedenbrück
2005

Das schönste Glück des denkenden Menschen ist, das Erforschliche erforscht zu haben und das Unerforschliche zu verehren.

Johann Wolfgang von Goethe

Dekan:	Prof. Dr. Bernhard Wunsch
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Volkmar Leute
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Michael Bredol
Tag der mündlichen Prüfung:	20. Dezember 2005
Tag der Promotion:	20. Dezember 2005

Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Leute und Prof. Dr. Bredol für Ihre Betreuung und viele wertvolle Gespräche danken. Es war eine große Freude, mit ihnen zusammen zu arbeiten.

Allen Professoren und Mitarbeitern des Fachbereichs Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster danke ich für ihre Unterstützung durch vielfältige Diskussionen und wertvolle Hinweise. Ich habe mich in Steinfurt immer gut aufgehoben gefühlt.

Ganz besonders danke ich den Kollegen aus dem Labor für Materialwissenschaften: Prof. Dr. Kynast für die Einführung in die Welt der Leuchtstoffe, Heike Kätker, Dorota Sendor und Marina Lezhnina für ihre Hilfe bei der UV/VIS-Spektroskopie. Auch die Diskussionen im Pöttchen sind unvergessen.

Holger Althues, Helga Bettentrup und Alexander Froesch haben mir als studentische Hilfskräfte bei der Durchführung der Experimente geholfen. Meinen Dank möchte ich mit den besten Wünschen für ihre wissenschaftliche Arbeit verbinden.

Prof. Dr. Seiffert und Prof. Dr. Mertens vom Fachbereich Elektrotechnik danke ich für die Unterstützung bei den Experimenten zur Photolithographie bzw. der Beschichtung von Glasfasern und der Entwicklung des Sensors.

Prof. Dr. Lödding und Holger Uphoff vom Fachbereich Physikalische Technik schulde ich Dank für die Einführung in die Elektronenmikroskopie und das Rasterkraftmikroskop. Die elementaufgelösten TEM-Aufnahmen wurden von Herrn Seybold von der Firma Carl Zeiss aufgenommen.

Frau Majewski aus dem Dekanat der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät danke ich für ihre Hilfe bei den Formalitäten.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die moralische Unterstützung und ihre Begleitung.

Die Finanzierung der Arbeit erfolgte über das Assistentenprogramm des Landes Nordrhein-Westfalen.

1. Inhaltsverzeichnis

2. EINLEITUNG	9
3. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	11
4. PROBLEMSTELLUNG UND PROJEKTPLANUNG	13
4.1. Herstellung von Seltenerd-dotiertem Massivmaterial	13
4.1.1. Rezeptvariation	14
4.1.2. Seltenerdvariation	14
4.1.3. Ligandenvariation	14
4.2. Herstellung von Seltenerd-dotierten Schichten	15
4.2.1. Unterschiedliche Substrate	15
4.2.2. unterschiedliche Beschichtungsverfahren	15
4.3. Strukturierung von Schichten	16
4.4. Alternative zur Strukturierung: Beschichtung von Glasfasern	17
4.4.1. Tauglichkeit für unterschiedliche Glasfaserlängen	17
4.4.2. Vorbehandlung der Glasfaser	17
4.5. Anwendung einer UV-empfindlichen Schicht	17
5. STAND DER TECHNIK UND WISSENSCHAFTLICHE LITERATUR	18
5.1. UV-Licht	18
5.2. Das Sol-Gel-Verfahren	20
5.3. Planare Sensoren aus Sol-Gel-Material	21
5.4. Glasfasersensoren	23
5.5. Signalübertragung in planaren Wellenleitern und Glasfasern	24
5.6. Seltenerd-Komplexe	27
5.7. Grundlagen der Spektroskopie	30
5.7.1. Anregung.....	30
5.7.2. Emission.....	33
5.7.3. Nichtstrahlende Übergänge	34
5.7.4. Spektroskopische Terme	35

5.7.5.	Lösungsmittelleffekte.....	35
5.8.	Sol-Gel-Verfahren.....	36
5.8.1.	Grundlagen.....	36
5.8.2.	Ausgangsstoffe.....	37
5.8.3.	Hydrolyse und Kondensation von Silikonalkoxiden.....	38
5.8.3.1.	Hydrolyse.....	41
5.8.3.1.1.	Einfluss des Katalysators.....	41
5.8.3.1.2.	Sterische und induktive Effekte auf die Hydrolyse.....	43
5.8.3.1.3.	H ₂ O:Si-Verhältnis r	44
5.8.3.1.4.	Lösungsmittelleffekte.....	46
5.8.3.1.5.	Hydrolysemechanismen.....	47
5.8.3.2.	Kondensation.....	51
5.8.3.2.1.	Effekte des Katalysators.....	52
5.8.3.2.2.	Sterische und induktive Effekte auf die Kondensation.....	53
5.8.3.2.3.	Lösungsmittelleffekte.....	54
5.8.3.2.4.	Kondensationsmechanismen.....	55
5.8.3.3.	pH-Abhängigkeit.....	57
5.8.3.3.1.	Polymerisation bei pH 2-7.....	58
5.8.3.3.2.	Polymerisation bei pH über 7.....	59
5.8.3.3.3.	Polymerisation unter pH 2.....	59
5.8.3.4.	Strukturelle Entwicklung.....	60
5.8.3.4.1.	Wachstumsmodelle.....	60
5.8.3.4.2.	Kinetische Wachstumsmodelle.....	60
5.8.3.4.3.	Rheologische Untersuchungen.....	63
5.8.3.4.4.	pH-Abhängigkeit der Strukturentwicklung.....	64
5.8.3.5.	Zusammenfassung Hydrolyse und Kondensation.....	67
5.8.4.	Gelierung.....	67
5.8.5.	Alterung.....	69
5.8.6.	Verformung und Fluss in Gelen.....	69
5.8.7.	Trocknung.....	70
5.8.8.	Oberflächenchemie und chemische Modifikation.....	74
5.8.9.	Temperaturbehandlung.....	75
5.8.10.	Filmbildung.....	76
5.8.11.	Dotierung.....	76
5.9.	Beschichtungsverfahren.....	76
5.9.1.	Dipcoating.....	76
5.9.2.	Spincoating.....	79
5.9.3.	Struktur der Ausgangsstoffe.....	80
5.9.3.1.	Einflüsse von Verzweigkeit, Größe oder Kondensationsgeschwindigkeit.....	82
5.9.3.2.	Beschichtungsbedingungen.....	82

6.	EXPERIMENTELLER TEIL	84
6.1.	Verwendete Geräte und Methoden	84
6.2.	Sol-Herstellung	85
6.3.	Herstellung der Seltenerd-Lösungen	86
6.4.	Herstellung der Ligandlösungen	86
6.5.	Substratvorbereitung	87
6.6.	Beschichtungsverfahren	88
6.6.1.	Dipcoating	88
6.6.2.	Spincoating	88
6.7.	Stabilität der Schichten	89
6.7.1.	Stabilität gegen Flüssigkeiten	89
6.7.2.	Stabilität gegen Dämpfe	89
6.7.3.	Alterung durch UV-Bestrahlung	89
6.7.4.	Wärmebehandlung	90
6.7.5.	Härte der Schichten	90
6.8.	Strukturierung der Schichten	90
6.8.1.	Photolithographie	90
6.8.1.1.	Lift-off-Verfahren	91
6.8.1.2.	Image-Reversal	92
6.8.2.	Strukturierte Hydrophobisierung des Substrats durch Dichlordimethylsilan	93
6.8.3.	Ablösen der Schichten mit Flusssäure und erneutes Beschichten	93
6.8.4.	Komplexbildner	94
6.8.5.	Synthese des Komplexes in der Schicht	94
6.8.6.	Entfernen der Schicht	95
6.9.	Glasfasern	95
6.9.1.	Längenabhängigkeit	95
6.9.2.	Abhängigkeit von der Vorbehandlung	96
7.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	97
7.1.	Einfluss der Leuchtstoffzugabe auf die Reaktionen im Sol	97
7.2.	Liganden	100
7.3.	Varianten der Sol-Gel-Chemie	101

7.3.1.	Austausch des Lösungsmittels.....	101
7.3.2.	Viskositätsverändernde Additive	101
7.3.3.	Modifikation der Oberflächenspannung.....	102
7.3.4.	Änderung des Zentralion-zu-Ligand-Verhältnisses.....	103
7.4.	Substratvorbereitung	104
7.5.	Beschichtungsverfahren	106
7.5.1.	Dipcoating.....	106
7.5.2.	Spincoating.....	109
7.5.3.	Nanostruktur der Schichten.....	112
7.6.	Stabilität der Schichten	114
7.6.1.	Stabilität gegen Flüssigkeiten.....	114
7.6.2.	Stabilität gegen Gase.....	119
7.6.3.	Alterung durch UV-Bestrahlung	121
7.6.4.	Wärmebehandlung	123
7.6.4.1.	Langzeit-Temperaturstabilität	126
7.6.5.	Härte der Schichten	127
7.7.	Strukturierung der Schichten.....	128
7.7.1.	Spincoating.....	128
7.7.2.	Strukturierte zweifarbige Beschichtungen	130
7.7.2.1.	Lift-off-Verfahren	130
7.7.2.2.	Image-reversal-Verfahren.....	132
7.7.3.	Ablösen der Schichten mit Flusssäure und erneutes Beschichten	133
7.7.4.	Ergebnisse der strukturierten Hydrophobisierung des Substrats durch Dichlordimethylsilan	134
7.7.5.	Leuchtstoffzerstörung durch Komplexbildner	136
7.7.6.	Ergebnisse der orts aufgelösten Komplexsynthese	137
7.8.	Glasfasern.....	137
7.9.	UV-Sensor.....	144
8.	ZUSAMMENFASSUNG	149
9.	AUSBLICK.....	150
10.	LITERATURVERZEICHNIS	151
11.	LEBENS LAUF	161

2. Einleitung

In der Technik finden Beschichtungen bereits vielfältigen Einsatz. So werden zum Beispiel Brillengläser aus Kunststoff mit einer Polysiloxanschicht versehen (Abbildung 1), um die Kratzfestigkeit zu erhöhen [1]. Für die Entspiegelung von Brillengläsern und Solarzellen [2] werden ebenfalls Schichtstapel mit unterschiedlichen Brechungsindizes erzeugt.

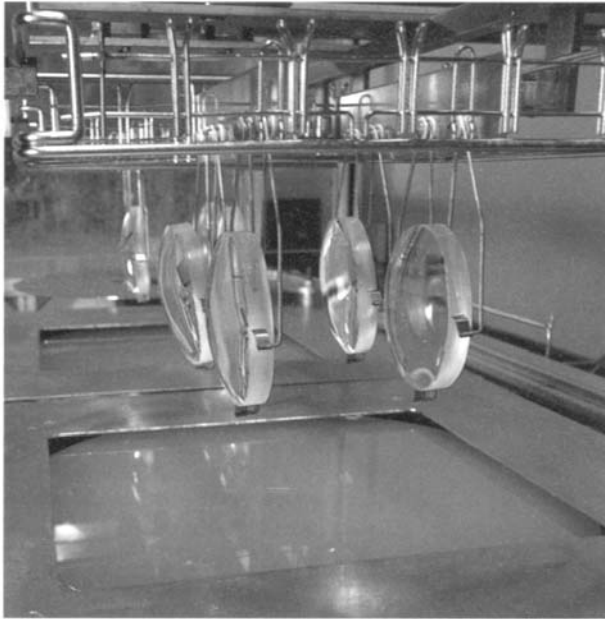


Abbildung 1: Beschichtung von Brillengläsern im Dipcoating-Verfahren ([1], mit freundlicher Genehmigung des Verlages)

Die Strukturierung von dünnen Schichten wird im Hinblick auf ihre Anwendung in mikrooptischen Schaltkreisen und mikroelektronischen Speichern [3] untersucht.

Die chemische Stabilität, die Herstellung bei niedrigen Temperaturen und die optische Transparenz machen Sol-Gel-basierte Gläser zu einem attraktiven Wirt für eine Vielzahl von Stoffen von lebenden Zellen bis zu Laserfarbstoffen mit Anwendungsmöglichkeiten von Biosensoren bis zur optischen Signalverarbeitung [4].

Die Möglichkeit, durch die Fixierung eines Indikatormoleküls in einer nicht reaktiven Matrix einen Sensor für bestimmte Stoffe, zum Beispiel in einem Gas („chemische Nase“) oder in einer Flüssigkeit, zu konstruieren, wird im Augenblick vielfältig untersucht [5-7]. Da eine große Schichtdicke die Diffusion des zu untersuchenden Stoffes bis zum Indikatormolekül verlangsamt, gleichzeitig aber für einen sicheren Nachweis eine gewisse Menge an Indikatormolekülen zur Verfügung stehen muss, werden solche Sensoren im Allgemeinen planar ausgeführt. Um verschiedene Indikatoren in einem Sensor kombinieren zu können, ist es notwendig, die Sensorschichten zu strukturieren.

Es ist daher von großem Interesse, die Immobilisierung von Indikatorsubstanzen in einer dünnen Schicht und die anschließende Strukturierung dieser Schicht zu untersuchen.

In dieser Arbeit soll die Erzeugung optisch emissiver Schichten und die für die Beschichtung relevanten Prozessparameter erkundet werden. Die Dotierung der Schichten mit verschiedenen Leuchtstoffen und auch die laterale Strukturierung der Schichten in unterschiedlichen Auflösungen werden untersucht. Die Schichten sollen hinsichtlich ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

3. Verwendete Abkürzungen

A	Fläche
BAM	Bariummagnesiumaluminat dotiert mit Eu^{2+} (kommerzieller Leuchtstoff)
D	Strahlungsdichte
d_f	fraktale Massendimension
d_s	fraktale Oberflächendimension
DMF	N,N-Dimethylformamid
E	Energie
EuPic	Europiumpicolinat
EuTtfa	Europium-Thenoyltrifluoracetylacetonat
F	Rückstellkraft
g	Erdbeschleunigung
h	Planck'sches Wirkungsquantum
	Höhe
I	Strom
k	Proportionalitätskonstante
N	Hauptoxidationsstufe
n	Brechungsindex
p	Druck
P	Oberflächenspannung
	Elektrische Leistung
ppb	parts per billion = 10^{-9}
ppm	parts per million = 10^{-6}
R	Konfigurationskoordinate
	Spektralantwort
r	Molverhältnis Wasser/TEOS
t	Zeit
t_{Gel}	Gelzeit, Zeitraum bis zur Gelierung eines Sols
T	Temperatur
TbBz	Terbiumbenzoat
Tb3HydrBA	Terbium-3-Hydroxybenzoat
Tb4HydrBA	Terbium-4-Hydroxybenzoat
TbPic	Terbiumpicolinat

TbSal	Terbiumsalicylat
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMOS	Tetramethylorthosilikat
U	Beschichtungsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit, mit der beim Dipcoating das Substrat aus dem Sol gezogen wird)
UV	Ultraviolett
V	Volumen
z	Koordinationszahl
α	Winkel
γ	Oberflächenspannung
η	Viskosität
	Wirkungsgrad
θ	Einfallswinkel (Abweichung von der Längsachse)
	Quanteneffizienz
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ρ	Dichte
σ	Energieverlust
Φ	Strahlungsfluss
ω	Kreisfrequenz

4. Problemstellung und Projektplanung

Am Beispiel einer mit einem UV-empfindlichen Leuchtstoff-dotierten Sol-Gel-Matrix sollen alle für die Schichtherstellung wichtigen Prozessparameter und die möglichen Strukturierungsverfahren für die erzeugten Schichten untersucht werden.

Auf allen Ebenen werden nur solche Verfahren ausgewählt, die im Hinblick auf eine industrielle Anwendung denkbar wären.

Wichtig ist im Hinblick auf die potentielle Anwendung der Beschichtungen eine gute Transparenz, um die Schichten gegebenenfalls als Wellenleiter verwenden zu können. Die Schicht soll beständig sein, damit eine lange Verwendbarkeit des Materials in der Anwendung gewährleistet ist. Die Verwendung von Mischungen aus organischen und anorganischen Polymeren („Hybridmaterial“) zur Erzeugung von optischen Schichten, die zum Teil auch mit Seltenen Erden dotiert wurden, ist bereits vielfach beschrieben [8-12]. Um eine möglichst lange Haltbarkeit der Schicht im UV-Licht zu gewährleisten, soll in dieser Arbeit eine reine Silikatmatrix verwendet werden.

Als Substrate für die Beschichtungen kommen industriell genutzte Werkstoffe wie Glas, Silicium, Aluminium und eine Auswahl an Kunststoffen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften in Frage.

Durch die Auswahl geeigneter Chromophore mit hoher Oszillatorstärke soll versucht werden, eine spektrale Selektivität, zumindest eine Unterscheidung in UV-A-, UV-B- und UV-C-Licht, zu erreichen.

Das in der Schicht entstandene Licht soll mittels elektronischer Standardmethoden detektiert werden. Die elektronische Verstärkung und Auswertung des Signals wird in dieser Arbeit nicht behandelt.

Die Arbeit kann in die folgenden Teilschritte gegliedert werden, die im Rahmen der Problemstellung nur übersichtsartig beleuchtet werden. Die detaillierte Ausarbeitung der Einzelschritte findet sich im Kapitel Stand der Technik und wissenschaftliche Literatur.

4.1. Herstellung von Seltenerd-dotiertem Massivmaterial

Zur Herstellung eines Sol-Gel-basierten, Seltenerd-dotierten Materials muss überprüft werden, inwiefern die Dotierung des Gels mit Seltenerdkomplexen die Chemie des Sol-Gel-Prozesses beeinflusst.

Um die Einflüsse der Dotierstoffe auf die Qualität des Gelmaterials von den Einflüssen der Schichtherstellung zu entkoppeln, werden die Dotierungen und weitere Zuschläge zuerst anhand von massiven Materialien untersucht. Da eine Vielzahl von Arbeiten über die

Dotierung von Sol-Gel-basiertem Massivmaterial existiert, kann anhand bekannter Rezepte die Dotierung mit den ausgewählten Seltenerdkomplexen untersucht werden.

Die Herstellung von Massivmaterialien hat den weiteren Vorteil, dass aufgrund der größeren Schichtdicke Trübungen und Verfärbungen leichter erkennbar sind.

Durch das Zerkleinern des Massivmaterials lassen sich Pulverspektren anfertigen, die eine höchstmögliche Lichtausbeute haben (Prinzip der halbumendlichen Schicht). Durch Vergleich der gemessenen Spektren von Leuchtstoffen, deren Spektren bekannt sind, lassen sich Pulverspektren einfach korrigieren, das heißt die Gerätefehler kompensieren.

4.1.1. Rezeptvariation

Verschiedene Variationen eines Rezepts von Nogami [13] für eine reine SiO_2 -Matrix sollen getestet werden. Bei diesem Rezept läuft die Gelbildung im sauren bis neutralen pH-Bereich ab, so dass eine Dotierung mit der ausgewählten Gruppe von Leuchtstoffen möglich ist. Bei pH-Werten oberhalb von acht bilden sich die Hydroxide der Lanthanoidionen und es entstehen keine Komplexe mehr.

Es besteht die Möglichkeit, durch die Zugabe von Polymeren die Viskosität einzustellen, was für die Schichtdicke der im nächsten Schritt erzeugten Schichten wichtig ist. Weiterhin kann man versuchen, durch den Austausch des Lösungsmittels die Trocknung des Gels zu beeinflussen [14].

4.1.2. Seltenerdvariation

Da die Wellenlänge des emittierten Lichts fast ausschließlich vom verwendeten Zentralatom des Leuchtkomplexes abhängt, ändert die Variation des Seltenerd-Elements die Farberscheinung des Komplexes und damit auch der Beschichtung. Weiterhin ist eine veränderte chemische oder optische Stabilität der Komplexe von Carboxylaten mit unterschiedlichen Zentralatomen denkbar.

4.1.3. Ligandenvariation

Durch die Veränderung der Liganden ändert sich die Anregungswellenlänge des Komplexes [15]. Durch eine Änderung der Anregungswellenlänge sollte es möglich sein, das UV-Spektrum spektral selektiv zu vermessen, wenn es gelingt, unterschiedlich dotierte Strukturen nebeneinander zu erzeugen. Da die Absorption in π -Systemen breite Banden erzeugt, wird man keine präzise Auflösung wie in einem Monochromator erreichen können. Eine Unterscheidung in UV-A, UV-B und UV-C sollte aber möglich sein.

Als Liganden sind Salicylate und andere Carboxylate denkbar, wie sie auch in Sonnenschutzmitteln vorkommen [16]

4.2. Herstellung von Seltenerd-dotierten Schichten

4.2.1. Unterschiedliche Substrate

Um eine möglichst große Bandbreite an potentiellen Anwendungen zuzulassen, sollen Beschichtungen auf allen industriell relevanten Substraten getestet werden. Dazu zählen neben Glas Silicium, Aluminium und eine Auswahl von Kunststoffen mit polarer und unpolarer Oberfläche.

In der Literatur wurde die Beschichtung von einer Vielzahl von Metallen [17], Gläsern und Kunststoffen mit Sol-Gel-basierten Materialien bereits beschrieben. An metallischen Substraten sollen im Rahmen dieser Arbeit nur die Beschichtung der in der Sensortechnik relevanten Metalle Silicium und Aluminium untersucht werden. Als weitere Substrate wurden Quarzglas und Fensterglas, sowie eine Auswahl von unmodifizierten Kunststoffen mit polarer oder unpolarer Oberfläche verwendet.

Da die Substrate unterschiedliche chemische Oberflächeneigenschaften aufweisen, soll weiterhin untersucht werden, ob eine Vorbehandlung der Substrate die Haftung der Schichten auf den Substraten ermöglicht beziehungsweise verbessert.

4.2.2. unterschiedliche Beschichtungsverfahren

Eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren ist in industriellen Prozessen relevant. Für den hier untersuchten Sol-Gel-Prozess kommen nur Verfahren in Frage, in denen die Beschichtung flüssig auf das Substrat aufgebracht wird. Aufgrund des Partikelwachstums im Sol wurden Sprühverfahren nicht untersucht, da die Partikel die Düsen verstopfen. Somit bleiben Spincoating und Dipcoating als Beschichtungsverfahren, bei denen die Flüssigkeit nicht verdunstet wird.

In der Mikrosystemtechnik und bei der Herstellung von Computerchips ist das Spincoating das Verfahren der Wahl [18-20]. Bei diesem Verfahren rotieren die Substrate, während die Beschichtungsflüssigkeit aufgebracht wird. Durch die Fliehkräfte verteilt sich die Flüssigkeit gleichmäßig auf dem Substrat und überschüssige Flüssigkeit wird abgeschleudert.

Ein ebenfalls verbreitetes Verfahren zur industriellen Beschichtung ist das Dipcoating [1, 21-25]. Hierbei wird das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht und wieder herausgezogen. Die überschüssige Flüssigkeit tropft in den Vorratsbehälter zurück. Ein Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum Spincoating ist die Möglichkeit, beliebig große

und beliebig geformte Substrate zu beschichten [14]. Außerdem ist eine elektrophoretische Unterstützung des Beschichtungsprozesses denkbar.

4.3. Strukturierung von Schichten

Damit verschieden dotierte Schichten nebeneinander platziert werden können, ist es notwendig, die Schichten zu strukturieren. Die unterschiedlichen Strukturierungsverfahren kann man einerseits nach ihrem Auflösungsvermögen unterscheiden. Es existieren verschiedene Verfahren mit unterschiedlich feiner Auflösung.

Eine eher grobe Strukturierungsmethode ist das Abkleben von Teilen des Substrates mit einem Klebeband. Abhängig von der Geschicklichkeit sind so Strukturen im Millimeterbereich möglich.

Für feinere Auflösungen gibt es Druckverfahren wie Tampondruck oder Siebdruck. Die höchste Auflösung haben photolithographisch strukturierte Masken. Mit Hilfe der Photolithographie sind Strukturen im Mikrometerbereich möglich.

Zum anderen ist eine Unterscheidung der Strukturierungsverfahren nach dem Mechanismus der Strukturierung denkbar: Durch eine geeignete Vorbehandlung kann man die Schichtbildung auf dem Substrat verhindern, zum Beispiel durch eine Maske oder durch eine chemische Behandlung des Substrats, so dass hydrophobe und hydrophile Flächen entstehen. Die zweite Möglichkeit ist, eine Schicht bereits strukturiert auf das Substrat aufzubringen. Dies ist durch Druckverfahren wie Tampondruck, Siebdruck oder das Tintenstrahlverfahren möglich.

Eine Methode für noch feinere Strukturierungen als durch Photolithographie erreichbar sind, ist die Dip-Pen-Nanolithographie. Hierbei wird ein Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet, um Tinte auf ein Substrat aufzutragen. Diese Anwendung ist inzwischen kommerziell verfügbar [26] und findet in der Strukturierung auf Nanoebene vielfach Anwendung [27-29].

Als dritte Alternative bietet es sich an, die fertige Schicht teilweise zu entfernen. Dies kann bei glasartigen Materialien zum Beispiel durch Ätzen mit Flußsäure geschehen.

Wenn es nicht nötig ist, die Schicht als Ganzes zu strukturieren, ist auch die orts aufgelöste Synthese des Leuchtstoffes oder dessen Zerstörung möglich.

Aufgrund des Partikelwachstums im Sol sind alle Strukturierungstechniken ungeeignet, die den Transport des Sols durch Leitungen oder Düsen benötigen. Die Drucktechniken und auch die Dip-Pen-Nanolithographie wurden daher als ungeeignet angesehen und nicht untersucht.

Die kürzlich vorgestellte „Wet Stamping“-Methode [30] zur gleichzeitig mehrfarbigen Mikrostrukturierung von Gelatinegelelen, die sich die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Ionen im Gel zu Nutze macht, wird im Hinblick auf die

Diffusion von Leuchtstoffen beziehungsweise einzelner Leuchtstoffbestandteile im Gel untersucht.

Die von Righini und Pelli [31] vorgestellte Methode der Verdichtung der Gelschicht mittels Laserstrahlung und der anschließenden Entfernung des nicht verdichteten Gels mittels Ätzung mit HF konnte in dieser Arbeit nicht angewendet werden, da eine lokale Erwärmung des Gels auf 650 °C für die Verdichtung notwendig ist. Bei dieser Temperatur würde der Leuchtstoff allerdings zerstört.

4.4. Alternative zur Strukturierung: Beschichtung von Glasfasern

Die Auswertung unterschiedlich dotierter Schichten ist nicht nur durch die strukturierte Anordnung der Schichten auf einem festen Substrat, sondern auch durch die Beschichtung verschiedener Lichtwellenleiter (Glasfasern) möglich, die in einem Gerät abgefragt werden. Einen zusätzlichen Nutzen bietet hierbei die Möglichkeit, das Signal über eine gewisse Distanz zu transportieren, bevor es abgefragt wird.

4.4.1. Tauglichkeit für unterschiedliche Glasfaserlängen

Glasfasern sind üblicherweise für die Übertragung von Informationen im infraroten Wellenlängenbereich des Lichts optimiert. Für UV-Licht und sichtbares Licht nimmt die Dämpfung stark zu (vgl. Kapitel Signalübertragung in planaren Wellenleitern und Glasfasern). Daher muss geklärt werden, welche Signalstärken in den Schichten mindestens gewährleistet sein müssen.

4.4.2. Vorbehandlung der Glasfaser

Ähnlich wie bei der Beschichtung anderer Substrate wird eine Vorbehandlung der Glasfaser vor der Beschichtung einen Einfluss auf die Güte der Schicht haben. Daher soll überprüft werden, durch welche Vorbehandlung die Signalintensität am höchsten ist.

4.5. Anwendung einer UV-empfindlichen Schicht

Die in der Arbeit zusammengetragenen Erkenntnisse sollen auf ihre Anwendbarkeit überprüft werden. Dazu soll UV-Licht mittels eines Leuchtstoffes in sichtbares Licht umgewandelt und das entstandene sichtbare Licht mittels einer Photozelle detektiert werden.

5. Stand der Technik und wissenschaftliche Literatur

5.1. UV-Licht

UV-Licht ist ein Teil des elektromagnetischen Spektrums, welches von der Sonne auf die Erde gestrahlt wird. Es handelt sich um eine kurzwelligere, und damit energiereichere, Strahlung als das sichtbare Licht, die sich an das sichtbare Lichtspektrum anschließt. Daher kommt auch der Name „Ultraviolett“.

Das UV-Licht wird in drei Arten unterschieden. Im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 320 nm findet man das UV-A-Licht, von 320 nm bis 280 nm [16] bzw. 290 nm [32] ist das UV-B-Licht und bei kürzeren Wellenlängen von 280 nm bis 100 nm das UV-C-Licht definiert.

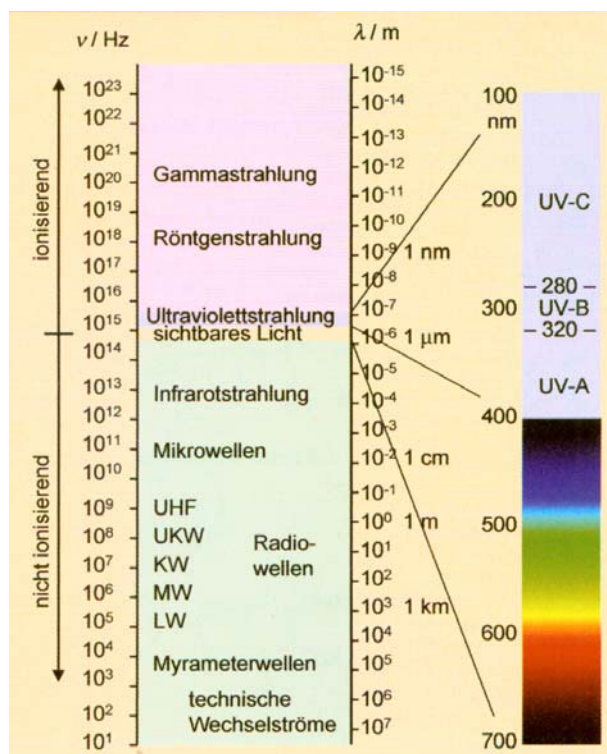


Abbildung 2: Bereiche der elektromagnetischen Strahlung (aus [16], mit freundlicher Erlaubnis des Verlages)

UV-C-Licht kommt als solare Strahlung auf der Erde nicht vor, da es durch Sauerstoff in der Stratosphäre absorbiert wird [16].

Der UV-Anteil im Sonnenlicht reicht aus, um auf der Erde Schädigungen an Mensch, Tier und Pflanzen hervorzurufen. Ein großer Teil des UV-Lichts unterhalb einer Wellenlänge von 330 nm wird durch die Ozonschicht in der Atmosphäre absorbiert. Durch den Abbau der Ozonschicht durch FCKW einerseits und ein verändertes Freizeitverhalten, wie vermehrte

Aufenthalte in sonnenreichen Gebieten, andererseits hat die Strahlenbelastung zugenommen. Dies äußert sich unter anderem in einem starken Anstieg der Hautkrebserkrankungen [32]. Abbildung 3 zeigt das Spektrum des UV-Lichts in Deutschland an einem wolkenlosen Tag zum Zeitpunkt der stärksten Sonnenstrahlung.

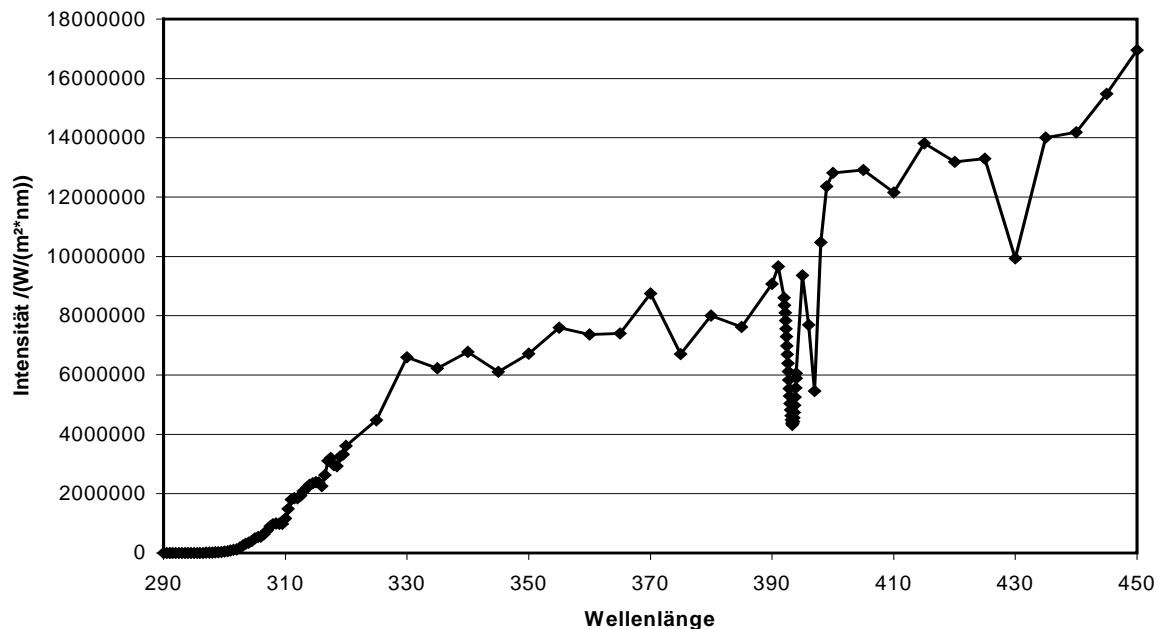


Abbildung 3: Spektrum des UV-Lichts in München-Neuherberg am 17.6.03 um 13:00 Uhr MESZ [33]. Die Bande bei 393 nm ist die Fraunhoferlinie, bei 430 nm absorbiert NO₂.

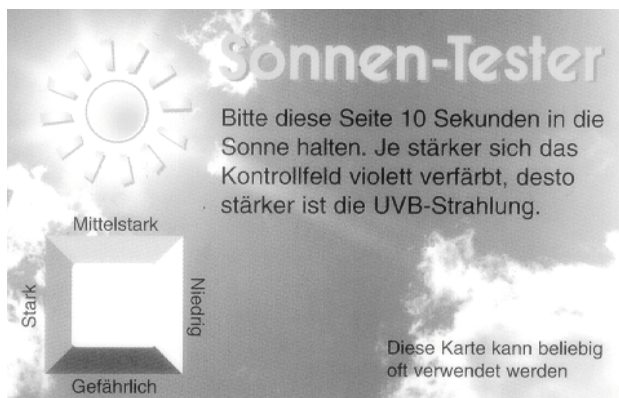


Abbildung 4: UV-Sensor (Werbebesenke der Techniker Krankenkasse) – Das weiße Quadrat unten links verfärbt sich abhängig von der UV-Bestrahlung violett und kann dann mit den vier Flächen an den Seiten verglichen werden.

Neben sehr einfachen Sensoren, die als Werbebesenke (Abbildung 4) verteilt werden, gibt es einen Bedarf an präziser Messtechnik, besonders für kontrollierte Anwendungen von UV-Licht als therapeutische Maßnahmen in der Medizintechnik und bei der Verwendung von UV-

Licht in industriellen Prozessen, wie zum Beispiel UV-härtende Lacke oder bei der photolithographischen Strukturierung.

Die Firma Safesun (www.safesun.com, Abbildung 5) hat ein Gerät für private Anwendungen entwickelt, welches aus einem System aus Filtern und einer Photozelle besteht. Dieses Gerät ist inzwischen kommerziell verfügbar.



Abbildung 5: Safesun, ein kommerziell verfügbarer UV-Sensor

5.2. Das Sol-Gel-Verfahren

Zum ersten Mal wurde die Möglichkeit, aus Kieselsäure einen Feststoff herzustellen 1845 von Ebelmen beschrieben. Schon er stellte sich vor, mit diesem Verfahren optische Geräte herzustellen [34]. Industriell wurde das Verfahren in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts zum ersten Mal von der Firma Schott zur Veredelung von Gläsern genutzt. In diesem Zusammenhang wurde auch das Dipcoating entwickelt [34].

Als Sol wird eine kolloidale Lösung bezeichnet, in der Partikel oder Makromoleküle in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln ist klein, so dass die Sole über längere Zeit stabil sind [35].

Ein Gel ist ein zweiphasiger Stoff, in dem eine feste Phase in Form eines weitmaschigen Netzwerkes vorhanden ist, dessen Poren mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind [35].

Der Begriff Sol-Gel-Verfahren bezeichnet den Übergang von einem Sol, also einer Flüssigkeit mit kolloidal gelösten Nanopartikeln zu einem kontinuierlichen Festkörper, der die Flüssigkeit in seinen Poren festhält und Gel genannt wird. Alltagsbeispiele für ein Gel sind viele Lebensmittel, in denen bekanntlich Wasser in einem Gelatinenetzwerk gespeichert ist.

Die Vorteile des Sol-Gel-Verfahrens liegen in seiner vielfältigen Anwendbarkeit. Da das Ausgangsmaterial des Prozesses molekulare Einheiten sind, ist eine optimale Durchmischung der Reaktionspartner gewährleistet; außerdem können die Ausgangsstoffe in hoher Reinheit bereitgestellt werden. Ein weiterer Vorteil ist die niedrige Reaktionstemperatur. Poröse,

glasartige Matrices können schon bei Raumtemperatur erzeugt werden. Dadurch können temperaturempfindliche Stoffe in das Gel dotiert und Verdampfungsverluste minimiert werden. Eine Reaktion mit den Behältern ist bei Raumtemperatur nicht möglich, daher kommt es zu keinen Verunreinigungen des Produkts. Mit dem Sol-Gel-Verfahren können daher nichtkristalline Feststoffe erzeugt werden, die mit den üblichen Verfahren zur Glasherstellung nicht erreichbar sind. Aus diesen nichtkristallinen Feststoffen sind neue kristalline Phasen ebenfalls zugänglich [36].

Die Porosität der erzeugten Festkörper ist vielfach ein Vorteil, da die große innere Oberfläche für Oberflächenreaktionen (z.B. als Katalysator [37] oder als Katalysatorträger [36]) genutzt werden kann, oder das erzeugte Material aufgrund seiner geringen Dichte als Wärmeisolierung dienen kann [35, 38, 39]. Die Poren eignen sich ebenfalls hervorragend zur Immobilisierung und Stabilisierung von chemisch oder mechanisch empfindlichen Einheiten, wie eben Indikatoren für die Sensorik.

Da sich beim Sol-Gel-Verfahren ein flüssiges Reaktionsgemisch mit Ablauf der Reaktion verfestigt, ist eine Formgebung leicht möglich. Allerdings kommt es aufgrund eines hohen Anteils an Flüssigkeit in den Poren und den beim Trocknen auftretenden Kapillarkräften zu starken Schrumpfungen.

Neben der Schrumpfung der Gele beim Trocknen sind die kostspieligen Ausgangsverbindungen und die langen Reaktionszeiten ein Nachteil. In manchen Anwendungsfällen kann die Porosität des Reaktionsprodukts ungünstig sein, da in den Poren unreaktierte Hydroxylgruppen und auch Kohlenstoffreste zurückbleiben [36].

Die Gele werden unterschieden nach dem Inhalt ihrer Poren. Gele mit Alkohol in den Poren werden Alkogege, und mit Wasser in den Poren Hydrogele genannt. Gele, deren Poren nichts enthalten, werden Xerogege (nach dem Griechischen $\xi\rho\acute{o}\varsigma$ „trocken“) genannt.

5.3. Planare Sensoren aus Sol-Gel-Material

Das Sol-Gel-Verfahren ist inzwischen weit verbreitet, so dass es eine Vielzahl möglicher Anwendungen gibt [36, 38-41]. Im Rahmen dieser Arbeit seien hier nur Beispiele für die Anwendung von Dünnschichten im Bereich der Sensorik angeführt.

Lin und Brown nennen in ihrem Übersichtsartikel [6] eine Reihe von Sensoren, die inzwischen mit der Sol-Gel-Methode hergestellt worden sind.

So sind von Avnir und seinen Mitarbeitern Sol-Gel-Gläser mit Indikatorfarbstoffen dotiert worden und dienen so als pH-Sensoren. Man kann die Messungen durch Auswertung der Farbreaktion oder der optischen Lebenszeit eines pH-empfindlichen Komplexes durchführen.

Es gibt auch Sensoren für Ionen. So kann man zum Beispiel mit 1,10-Phenanthrolin einen Sensor für Fe^{2+} mit einer Detektionsschwelle von 0,1 ppb herstellen. Zink kann mit Porphyrin durch Änderungen im Fluoreszenzspektrum nachgewiesen werden. Auf diese Weise sind auch Teströhrchen zur Wasseranalytik hergestellt worden. Wolfbeis et al. [42] beschreiben einen Sensor für H_2O_2 , in dem Tetracyclin in einem Polyurethan-Hydrogel eingebaut wurde. Die Herstellbarkeit solcher Sensoren zeigt, dass die im Gel eingeschlossenen Reagenzien eine relativ große Bewegungsfreiheit in den Poren des Gels haben, um Komplexe zu bilden.

Üblicherweise wird die Indikatorsubstanz hinzugefügt, wenn das Reaktionsgemisch noch flüssig ist. Es sind aber auch Schichtstrukturen möglich, bei denen der Indikator als dünne Schicht zwischen Gelschichten eingebettet ist [6].

Auch Gassensoren werden in dem Übersichtsartikel von Lin und Brown [6] beschrieben. So kann man Stickoxid (NO) über ein mit einem Cobalt-Komplex dotiertes Glas nachweisen. Andere Forscher nutzten Myoglobin, Cytochrome C und Hämoglobin, um NO und CO in der Gasphase zu detektieren.

Gasförmiger Ammoniak und Säuren in der Gasphase konnten mit einem mit einem pH-empfindlichen Farbstoff dotierten Sol-Gel-Glas nachgewiesen werden. Ein amperometrischer Sensor für Ammoniak wird in dem Übersichtsartikel ebenfalls erwähnt.

Die Analyse von gasförmigem Sauerstoff ist durch die Dotierung des Gels mit Platin-octaethylporphin ebenfalls möglich. Durch die Einstellung der Sauerstoff-Permeabilität des Gels durch unterschiedliche Reagenzien kann man den Detektionsbereich regeln.

Die Herstellung von enzymbasierten Glucosesensoren, Sensoren für Harnstoff, sowie die Dotierung des Gels mit weiteren Enzymen wird in dem Übersichtsartikel ebenfalls erwähnt.

Sogar die Immobilisation von lebenden Zellen im Gelfilm ist möglich [5].

Tsuchida et al. berichten von LaCoO_3 -Dünnschichten, die für die selektive Hydrogenphosphatanalyse eingesetzt werden können [43]. Mit dem Sol-Gel-Verfahren erzeugtes TiO_2 kann als Lambda-Sonde die Gaszusammensetzung im Abgasstrom eines Ottomotors vermessen [44]. Durch den Einsatz unterschiedlich dotierter SnO_2 -Schichten kann man verschiedene Affinitäten hinsichtlich reduzierender und oxidierender Gase einstellen und so eine Art „elektronische Nase“ herstellen [7].

Der Einsatz von dotierten Kieselgelschichten als Sensoren ist ebenfalls beschrieben. Murtagh et al. [45] nutzten die Fluoreszenzänderungen eines Rutheniumkomplexes in einer Kieselgelmatrix als Sauerstoffsensor.

5.4. Glasfasersensoren

Als Alternative zur Strukturierung von Gelschichten zur Herstellung von Sensoren mit unterschiedlichen Detektionswellenlängen ist die Verwendung von Glasfaserbündeln möglich. Die Beschichtung von Glasfasern mit farbigen Indikatoren und die Messung der Farbwechsel bzw. der Änderung der Fluoreszenz wird für eine Vielzahl von unterschiedlichen Analyten beschrieben.

Ein weiterer Vorteil der Glasfasertechnik ist die Miniaturisierbarkeit der Sensoren. Da die Glasfasern nur Bruchteile von Millimetern breit sind, sind Konzentrationsmessungen in chemischen Lösungen orts aufgelöst möglich [46].

So werden Glasfasern beispielsweise in der Biotechnologie eingesetzt, um den Blut-pH-Wert [47] und andere biochemische Parameter wie die Adriamycinkonzentration im lebenden Tier [48], Riboflavin (Vitamin B2) [49] oder Glucose in Erfrischungsgetränken [50] zu bestimmen.

In wässrigen Systemen können Sol-Gel-basierte Glasfasersensoren für die Analyse von Pestiziden [51], Schwefelwasserstoff [52], Hydrazin [53], gelöstem Sauerstoff [54, 55] und auch für die Detektion von Metallionen wie Mg^{2+} [56] oder Cu^{2+} [57] eingesetzt werden.

Auch in der Automobilbranche finden inzwischen Glasfasern als Sensoren für den Sauerstoffgehalt von Abgasen Anwendung [58]. In anderen Hochtemperaturanwendungen können mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Glasfasersensoren Sauerstoff und Gasmischungen von Sauerstoff mit reduzierenden Gasen detektieren [59]. Weitere Sensoren sind für die Detektion von Wasserdampf [60], CO_2 [61, 62], Wasserstoff [63, 64], Stickstoffdioxid [65], Ammoniak [63, 66], Alkanen, Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen [67, 68] in der Gasphase beschrieben.

Lin und Brown [6] geben in ihrem Artikel ebenfalls eine Übersicht über die Verwendung von Glasfasern in der Sensorik. Eine mit fluoresceinhaltigem Sol beschichtete Glasfaser kann als pH-Sensor verwendet werden, indem man den Farbstoff mittels Laserstrahlung durch die Glasfaser anregt und die Fluoreszenz mit einem Photomultiplier misst. Gupta und Sharma [69] konnten durch Beschichtung einer Glasfaser mit drei Indikatorfarbstoffen einen Sensor für den pH-Bereich von 4,5 bis 13 herstellen.

Ingersoll und Bright verwendeten in ihrer Arbeit [70] Glasfasern, die zur Detektion von gasförmigem Sauerstoff mit einem Gel beschichtet waren, welches mit 20 μM Pyren dotiert wurde. Die Glasfaser wurde dazu verwendet, dass Licht mit der Anregungswellenlänge 332 nm in die Schicht einzukoppeln. In dieser Arbeit erfolgte also die Anregung der Pyrenschicht durch die Glasfaser; die Auswertung der Messung erfolgte in einem

Spektrorfluorometer, in welchem die Glasfaser in einer mit Gas gefüllten Küvette positioniert war.

Die Glasfasern in diesen Experimenten [70] wurden mit einer Kombination aus Ätzen mit HF und anschließender Behandlung mit KOH für die Beschichtung vorbereitet. Die Behandlung mit KOH wurde durchgeführt, um die Menge an OH-Gruppen an der Oberfläche der Glasfaser zu erhöhen. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Ingersoll und Bright wurde die KOH-Behandlung in der vorliegenden Arbeit separat untersucht.

Im Gegensatz zum Ansatz von Ingersoll und Bright soll in dem in dieser Arbeit gewählten Ansatz nicht das Anregungssignal, sondern das zu detektierende Signal in der Glasfaser transportiert werden.

5.5. Signalübertragung in planaren Wellenleitern und Glasfasern

Zur Signalübertragung wird bei Glasfasern das Prinzip der Totalreflexion genutzt. Dieses Konzept kann man sich auch in planaren Schichten zunutze machen, um die Sensorfläche zu vergrößern.

Fällt ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren Medium mit Brechungsindex n_1 und einem optisch dünnerem Medium mit Brechungsindex n_2 , wird der Strahl in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_1 gebrochen oder totalreflektiert. Dieser Zusammenhang wird durch das Brechungsgesetz von Snellius beschrieben.

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2 \qquad \text{Gleichung 1}$$

Da die Winkel bezogen auf das Lot auf der Grenzfläche gemessen werden, muss der Austrittswinkel $\alpha_2 \geq 90^\circ$ betragen, um Totalreflexion zu erreichen. Somit kann man aus Gleichung 1 den Einfallswinkel berechnen, unter dem Totalreflexion auftritt. Dieser Winkel heißt auch Grenzwinkel der Totalreflexion.

$$\alpha_{Grenz} = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \qquad \text{Gleichung 2}$$

Die Totalreflexion wird in Lichtwellenleitern erreicht, indem man auf einen optisch dichteren Kern einen Mantel aus optisch dünnerem Material aufbringt.

Um den Grenzwinkel nicht zu unterschreiten, darf der Einfallswinkel θ_{Grenz} (definiert als Abweichung von der Längsachse des Lichtwellenleiters, da der Übergang von der Luft in den

Kern des Lichtwellenleiters berücksichtigt wird, siehe Abbildung 7) nicht überschritten werden. Lichtstrahlen, die unter zu großem Winkel auf die Stirnfläche des Lichtwellenleiters auftreffen, werden nicht totalreflektiert, sondern in den Mantel hinein gebrochen und unterliegen dort einer starken Dämpfung.

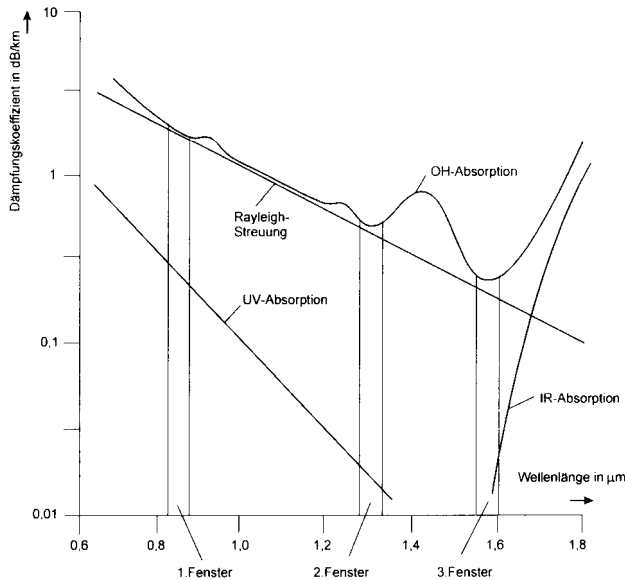


Abbildung 6: Dämpfungskoeffizient eines Lichtwellenleiters als Funktion der Wellenlänge [71] (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung des expert verlags)

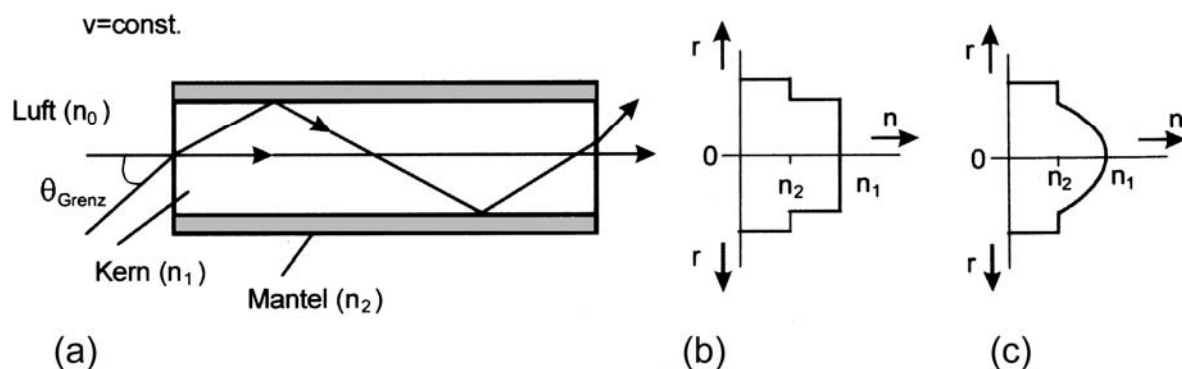


Abbildung 7: Schematischer Schnitt durch einen Stufenprofil-Lichtwellenleiter (a), Brechzahlprofil eines Stufenprofil-Wellenleiters (b) und eines Gradientenprofil-Wellenleiters (c) [71] (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung des expert verlags)

Obwohl man mit Lichtwellenleitern inzwischen Signale über große Distanzen senden kann, werden die Signale während der Übertragung gedämpft. Technisch relevant ist vor allem die Absorption von Wasser bei 880 nm, 945 nm, 1130 nm und 1900 nm. Weiterhin wird das Signal durch Rayleigh-Streuung und UV- bzw. IR-Absorption des Wellenleiter-Materials abgeschwächt. Für die Signaltechnik ergeben sich aus der Überlagerung dieser verschiedenen

Dämpfungen drei lokale Minima, die sogenannten Fenster, die für die Signalübertragung in Glasfasern genutzt werden (Abbildung 6).

Es gibt unterschiedliche Konstruktionen von Lichtwellenleitern. Die einfachste Konstruktion ist der Stufenprofil-Lichtwellenleiter, der durch die Ummantelung eines Kerns mit konstantem Brechungsindex mit einem Material mit niedrigerem Brechungsindex erzeugt wird. Bei planaren Lichtwellenleitern muss der Brechungsindex der lichtleitenden Schicht höher als der des Substrates und der Luft sein. Damit sich die Lichtwellen in einem Wellenleiter ausbreiten können, müssen planare Wellenleiter auf Glassubstraten zwischen $0,2\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ (abhängig vom Brechungsindex des Wellenleiters) dick sein [31].

In einem Stufenprofil-Lichtwellenleiter können sich Lichtwellen in unterschiedlichen Winkeln hinsichtlich der Neigung zur optischen Achse und durch eine azimutale Komponente auch schraubenförmig ausbreiten. Die ausbreitungsfähigen Lichtwellen werden Moden (Eigenwellen) genannt. Wenn sich in einem Lichtwellenleiter viele Moden ausbreiten können, wird er Multimoden-Lichtwellenleiter genannt. Die Vielzahl möglicher Eigenwellen im Stufenprofil-Lichtwellenleiter führt über eine große Distanz hinweg zu Unterschieden in der Laufzeit der Lichtwellen und somit zu einer Aufweitung des Signals, der sogenannten Dispersion. Durch sie wird die realisierbare Streckenlänge begrenzt, da sich zwei nacheinander gesendete Signale zu einem einzigen Signal überlagern können.

Für Medizin, Industrie und Forschung werden eine Vielzahl von Stufenprofil-Lichtwellenleitern angeboten.

Um die Dispersion des Signals zu begrenzen, wurde der Brechungsindex in Glasfasern nicht nur im Stufenprofil variiert, sondern im Kern selbst ein Gradient im Brechungsindex erzeugt. Durch die Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Brechungsindex kann man die Moden beschleunigen, die einen längeren Weg zurücklegen, indem man die Randbereiche des Kernmaterials mit einem geringeren Brechungsindex versieht als das Zentrum des Kerns. Das Optimum dieses Gradienten ist ein Parabelprofil (Abbildung 7 c).

Gradientenprofil-Lichtwellenleiter sind also Lichtwellenleiter mit annähernd parabelförmigem Brechzahlprofil im dotierten Quarzglaskern und meist undotiertem QuarzglasmanTEL. Ihr Einsatz erfolgt vorzugsweise in Datennetzen. Die typischen Übertragungswellenlängen sind $850\ \text{nm}$ und $1300\ \text{nm}$.

Gradientenprofil-Lichtwellenleiter gibt es mit Kerndurchmessern von $50\ \mu\text{m}$ und $62,5\ \mu\text{m}$. Die Vorteile des größeren Kerndurchmessers liegen in der Möglichkeit mehr Licht in den Lichtwellenleiter einzukoppeln. Diesem Vorteil steht aber der Nachteil der größeren Dispersion gegenüber.

Die Beschichtung von Glasfasern wurde inspiriert durch einen Vortrag von Prof. Maruszewski (Technische Universität Breslau, Polen) an der Fachhochschule Münster in Steinfurt, 4.12.2002.

Da Glasfasern in der Kommunikationstechnik inzwischen Standard sind, sind technische Lösungen zur Signalauswertung bereits vorhanden [71]. Daher erscheint die Untersuchung des Einsatzes von beschichteten Glasfasern in optischen Sensoren als vielversprechende Alternative.

5.6. Seltenerd-Komplexe

Als UV-sensitive Emitter wurden Komplexe von Seltenerd-Ionen ausgewählt.

Die Seltenerd-Ionen werden durch eine unvollständig gefüllte $4-f$ -Schale charakterisiert. Die $4-f$ -Orbitale sind von der Umgebung durch die vollständig besetzten $5s^2$ - und $5p^6$ -Orbitale abgeschirmt. Daher ist der Einfluss der Umgebung auf die optischen Übergänge klein [72]. Die optische Absorption ist durch die Paritäts-Auswahlregel streng verboten. Eine direkte Anregung ist aus diesem Grund nicht effektiv möglich.

Die Seltenerd-Elemente emittieren Licht über quantenmechanisch verbotene $f-f$ -Übergänge. Daher haben sie sehr schmale Emissionslinien und zeigen eine hohe Farbreinheit. Aufgrund ihrer hohen spektroskopischen Lebenszeiten ist es einfach möglich, die Fluoreszenz von Verunreinigungen mit kürzerer Lebenszeit durch eine verzögerte Detektion nach der Anregung zu ignorieren. Durch Filterung von allen Lichteffekten außerhalb des Wellenlängenbereichs der Emissionslinien und eine verzögerte Detektion nach der Anregung kann man ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreichen, was die Seltenerd-Elemente als besonders geeignet für die Anwendung in Sensoren erscheinen lässt.

Da die Elektronen in den $4-f$ -Schalen angeregt werden, sind sie von Einflüssen der Umgebung abgeschirmt. Dies zeigt sich im Konfigurations-Koordinaten-Diagramm (vgl. Abbildung 10) als nur in Richtung steigender Energie verschobene Parabeln ohne Versatz ΔR .

Da die Seltenerdelemente nicht direkt anregbar sind, ist eine effektive Anregung nur möglich, wenn die Anregungsenergie von außen auf das Seltenerd-Element übertragen wird. Dazu macht man sich den sogenannten Antenneneffekt [72, S. 208 ff.] zunutze.

Antenneneffekt bedeutet, dass die Energie in einem leicht anregbaren Elektronensystem, zum Beispiel einem konjugierten π -System, aufgenommen wird und dann auf das Seltenerd-Element übertragen wird.

Der Weg der Energie läuft also bei der Ausnutzung des Antenneneffekts über eine Abfolge von Zwischenschritten. Zuerst absorbiert die „Antenne“ die Energie: Das π -System des Liganden wird angeregt. Dieser angeregte Singulett-Zustand (die betrachteten Elektronen

haben entgegengesetzte Spins) geht in einen Triplett-Zustand über (spinparallele Elektronen). Aus dem Triplett-Zustand wird die Energie vom Liganden auf das Lanthanoid-Zentralion übertragen (Abbildung 8). Dieser Weg ist aufgrund der Spin-Auswahlregel erlaubt; daher erfolgt die Anregung des Zentralions auf diesem Weg mit hoher Effizienz. Aus dem angeregten Zustand (z. B. für Europium: 5D_J $J=(4..0)$) relaxiert das Zentralion strahlungslos zum 5D_0 -Zustand ^a. Erst von dort erfolgt der strahlende Übergang in den Grundzustand. Da auch im Grundzustand wieder mehrere Schwingungszustände möglich sind, erfolgt die Lumineszenz nicht nur bei einer Wellenlänge. Es sind in den Spektren von Terbium und Europium bei Raumtemperatur vier Lumineszenzlinien zu beobachten.

Europium (Eu^{3+}) besitzt $4f^6$ Konfiguration. Die Emissionslinien haben ihr Maximum bei 612 nm (rot). Die Linien entsprechen den Übergängen vom 5D_0 Zustand zu den 7F_J ($J=0,1,..6$) Zuständen. Der Übergang von 5D_0 nach 7F_2 liefert die Hauptemission bei 612 nm.

Die Emission von Tb^{3+} entsteht durch $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ Übergänge, die überwiegend im grünen Spektralbereich liegen. Der Übergang von 5D_4 nach 7F_5 ist die Hauptemission mit einer Wellenlänge von 545 nm.

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Lanthanoidkomplexe mit denen man diesen Effekt ausnutzen kann. Zum Beispiel werden baumartige Polybenzylether[73], Salicylidenethylendiamin-Derivate [74], Phosphinderivate [75], neutrale Chelatbildner wie β -Diketonate [11], Bipyridin und Phenantrolin [9, 45, 76, 77] und auch aromatische Carboxylate [11, 78-80] als Liganden verwendet; zum Teil auch in Kombination von unterschiedlichen Ligandenklassen [z.B. 81, 82].

Aromatische Carboxylatkomplexe der Seltenerd-Ionen haben eine ausgezeichnete Anregbarkeit im UV-Bereich verknüpft mit einer, sowohl absolut als auch im Vergleich mit anderen Komplexen, sehr hohen Quantenausbeute nahe 100 % [83]. Es werden keine isolierten Komplexe gebildet, sondern es entstehen polymerartige Ketten von Komplexen (Abbildung 9) [15].

Es wurde vorgeschlagen, diese Art von Komplexen in der Messung von UV-Licht zu verwenden. Da sie sich während der Messung verbrauchen, wurde aber nur an den Einsatz in Dosimetern gedacht [85].

^a Die Grundlagen der Spektroskopie und auch die Herleitung der spektroskopischen Terme werden im folgenden Kapitel erläutert.

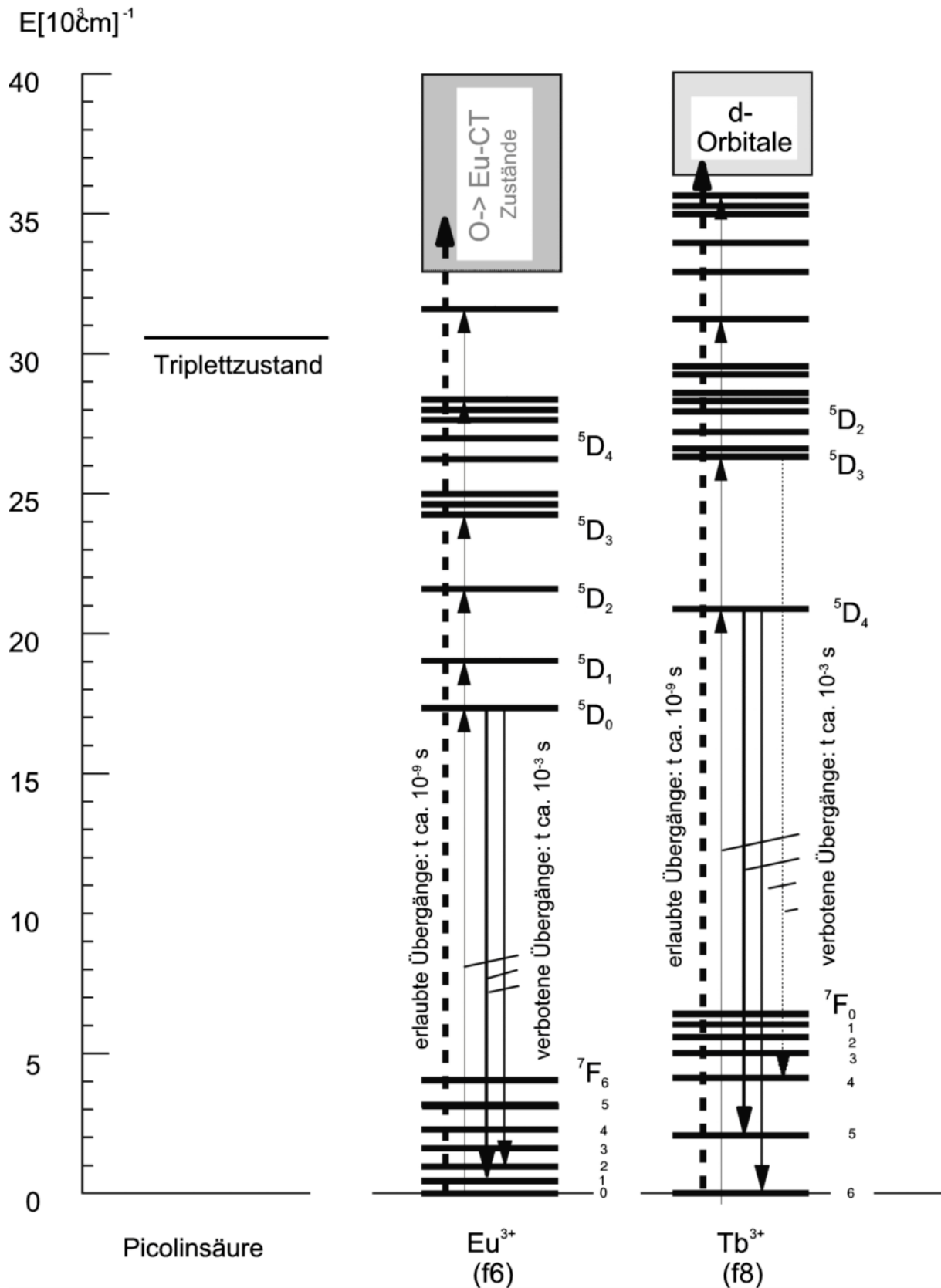


Abbildung 8: Termschemata von Europium (III) und Terbium (III) mit den spektroskopischen Lebensdauern von erlaubten und nicht erlaubten Übergängen. Die energetische Lage des Triplett-Zustandes von Picolinsäure (berechnet aus $\text{Zn}(\text{Pic})_4$) ist ebenfalls eingezeichnet [84].

Die Lanthanoidkomplexe sind als isolierter Feststoff weich (im mechanischen Sinn) und in einigen Lösungsmitteln löslich [3], sie lassen also auch wesentliche mechanische Eigenschaften für die direkte Anwendung in Sensoren vermissen. Daher ist der Einbau in eine schützende Matrix nötig, um die Lanthanoidkomplexe in der Sensorik anzuwenden.

Die verwendeten Lanthanoidkomplexe wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Kynast ausgewählt. Sie zeichnen sich durch einfach verfügbare Liganden und unkomplizierte Synthese aus. Das spektroskopische Verhalten als isolierte Komplexe und als Dotierung in Zeolithen ist bereits bekannt [82]; durch Variation der Liganden ist die Anregung in einem großen Bereich des UV-Spektrums möglich.

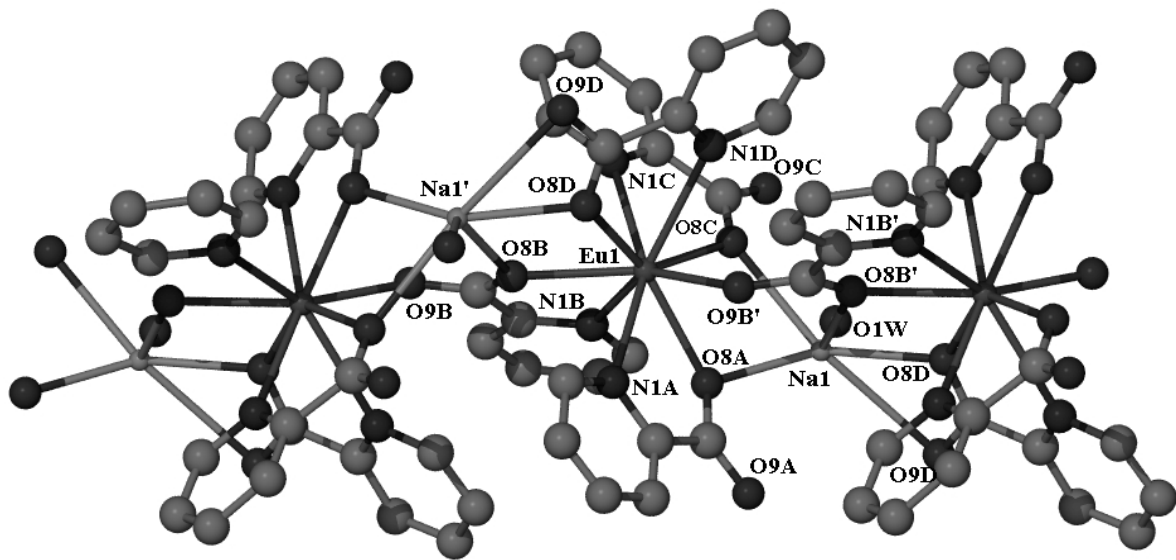


Abbildung 9: Kristallstruktur von Europiumpicolinat [15]

5.7. Grundlagen der Spektroskopie

5.7.1. Anregung

Lumineszenz ist die Abgabe von Energie in Form von Lichtquanten. Damit ein Stoff luminesziert, muss er also vorher diese Energie aufgenommen haben. Diesen Vorgang der Energieaufnahme nennt man Anregung. Diese Anregung kann entweder direkt oder auf Umwegen erfolgen.

Da die direkte Anregung der Seltenerd-Elemente bei nicht zu hohen Energien quantenmechanisch meist verboten ist, weil es sich um $f-f$ -Übergänge handelt, muss man die Anregungsenergie über einen Umweg auf das Seltenerd-Element übertragen. Dazu macht man sich den sogenannten Antennen-Effekt (vgl. Erläuterungen zu Abbildung 8) zunutze.

Die energetischen Zustände von Komplexen können in einem Diagramm dargestellt werden, in dem die Energie über der Konfigurationskoordinate aufgetragen wird. Dieses Diagramm zeigt die Kurven der potentiellen Energie der absorbierenden Zentren als Funktion der Konfigurationskoordinate. Diese Koordinate beschreibt einen der Schwingungszustände, die der Komplex einnehmen kann. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das Zentralatom in Ruhe bleibt und alle Liganden sich gleichmäßig vom Zentralatom entfernen und zurück kommen, also eine symmetrische Streckschwingung beschrieben wird.

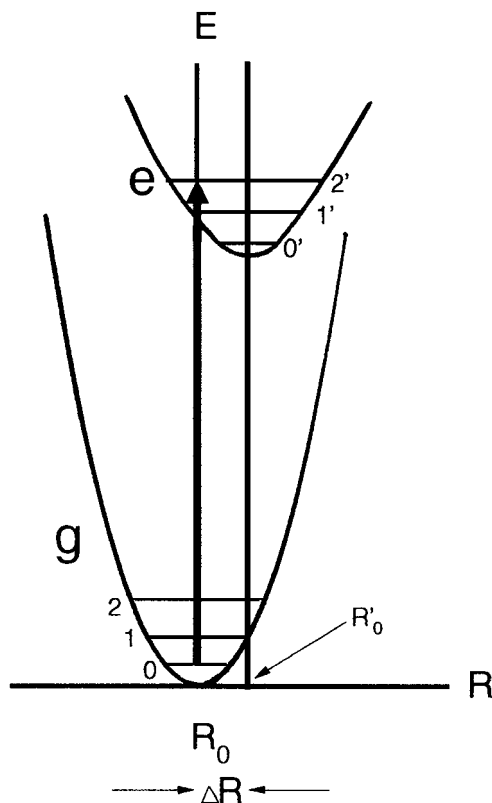


Abbildung 10: Konfigurations-Koordinaten-Diagramm der Absorption. Der Grundzustand (g) hat die Gleichgewichtsentfernung R_0 . Die Schwingungszustände $v=0,1,2$ sind dargestellt. Der angeregte Zustand (e) hat die Gleichgewichtsentfernung R'_0 . Die Schwingungszustände $v'=0,1,2$ sind dargestellt. Der Versatz zwischen den Parabeln ist ΔR ($=R'_0-R_0$). (nach [72])

Durch diese Vereinfachung reduziert sich das Diagramm zur Auftragung der Energie E gegen den Abstand der Liganden zum Zentralatom R . Es werden in dieser Darstellung also alle anderen Schwingungen des Moleküls ignoriert, was die Verzerrungen des Komplexes im angeregten Zustand außer acht lässt.

In Abbildung 10 sieht man eine parabelförmige Kurve für den Grundzustand und eine zweite Kurve für einen angeregten Zustand. Die Form der Parabel resultiert aus der Annahme, dass die Schwingungsbewegung harmonisch ist, also die Rückstellkraft F proportional zur Verzerrung R nach dem Zusammenhang $F=-k(R-R_0)$. Eine Kraft dieser Art ergibt eine

potentielle Energie $E=1/2 k(R-R_0)^2$. Das Minimum R_0 entspricht der Gleichgewichtsentfernung im Grundzustand.

Die quantenmechanische Lösung dieses Problems ergibt als Energiezustände $E_v=(v+1/2)h\nu_0$ mit $v = 0,1,2,3,\dots$ und ν_0 als Grundfrequenz. Einige dieser Zustände sind in die Abbildung eingetragen. Aus den Wellenfunktionen der Schwingungszustände ergibt sich, dass für $v=0$ das System mit der höchsten Wahrscheinlichkeit in der Position R_0 ist, während es sich in hohen Schwingungszuständen ähnlich einem Pendel mit höchster Wahrscheinlichkeit in den Randbereichen der Parabel, also nahe den Umkehrpunkten der Schwingung, befindet.

Ganz ähnlich verhält sich das System im elektronisch angeregten Zustand, nur dass die Kraftkonstante k' und die Gleichgewichtsentfernung R_0' andere Werte haben. Diese Unterschiede sind dadurch zu erklären, dass die chemischen Bindungen im angeregten Zustand anders (oftmals schwächer) als im Grundzustand sind.

Übergänge zwischen den Parabeln sind Elektronenübergänge. Somit werden mit diesem Modell Wechselwirkungen der Elektronen und Schwingungen des optischen Zentrums berücksichtigt.

Bei der Absorption wird der Komplex in einen angeregten Zustand gebracht. Dies wird im Konfigurationsdiagramm durch eine vertikale Linie dargestellt. Da sich die Elektronen wesentlich schneller bewegen als die Kerne, die sich nach der Anregung in den neuen Gleichgewichtszustand einpendeln müssen, findet die Anregung in guter Näherung in einer statischen Umgebung statt.

Der optische Übergang fängt im niedrigsten Schwingungszustand an, also bei $v=0$. Daher geschieht der wahrscheinlichste Übergang bei $R=R_0$, wo die Wellenfunktion der Schwingung ihr Maximum hat. Der Übergang endet im Randbereich der Parabel des angeregten Zustands, wo die Schwingungszustände die höchste Wahrscheinlichkeit haben. Dieser Übergang entspricht dem Maximum der Absorptionsbande. Es ist genauso möglich, dass die Absorption von einem anderen Schwingungszustand aus beginnt oder in einem anderen Zustand endet, aber weniger wahrscheinlich. Dies führt zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande im Spektrum, da die aufgewendete Energie für die Anregung jeweils unterschiedlich ist.

Bei höheren Temperaturen kann der Ausgangszustand auch ein anderer als $v=0$ sein, was ebenfalls zu einer Verbreiterung der Bande führt. Auch dies kann leicht mit dem Konfigurationsdiagramm erklärt werden.

Nicht jeder Übergang zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand kann auftreten. Dies liegt wesentlich in den folgenden Auswahlregeln begründet:

- die Spin-Auswahlregel, die elektronische Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Spinzuständen verbietet ($\Delta S \neq 0$)
- die Paritäts-Auswahlregel, die elektronische Übergänge zwischen Zuständen mit der gleichen Parität (gerade/ungerade) verbietet, zum Beispiel elektronische Übergänge innerhalb der d -Orbitale, innerhalb der f -Orbitale und zwischen d - und s -Orbitalen.

Diese Auswahlregeln können allerdings nur selten als absolut angesehen werden. Dies beruht auf der Verzerrung der Orbitale aufgrund von verschiedenen physikalischen Phänomenen wie Spin-Bahn-Kopplung, Elektronen-Schwingungs-Kopplung und unregelmäßigen Kristallfeldern.

Im Gegensatz zu den Übergängen in den f -Orbitalen gibt es auch Übergänge, in denen Ladung vom Liganden auf das Zentralatom übertragen wird. Diese Charge-Transfer-Übergänge werden bei Seltenerd-Elementen gefunden, die leicht reduziert werden. $4f$ - $5d$ -Übergänge finden bei Elementen statt, die leicht oxidiert werden [72].

5.7.2. Emission

Die Energie, die vom Komplex absorbiert wurde, kann durch strahlende oder nichtstrahlende Übergänge wieder freigesetzt werden. Als erstes seien hier die strahlenden Übergänge betrachtet.

Abbildung 11 zeigt ein Konfigurations-Koordinaten-Diagramm mit einem Versatz zwischen den Parabeln des Grundzustands und des angeregten Zustands. Wie zuvor beschrieben, geschieht die Absorption in einem breiten Band, welche das Lumineszenz-Zentrum in einen hohen Schwingungszustand des angeregten Zustands bringt. Das Zentrum kehrt zunächst in den niedrigsten Schwingungszustand des angeregten Zustands zurück, indem es Energie an die Umgebung abgibt. Diesen Vorgang kann man auch so beschreiben, dass die Kerne ihre Position dem angeregten Zustand anpassen, so dass die Abstände zwischen den Atomen der Gleichgewichtsdistanz im angeregten Zustand entsprechen. Die Konfigurationskoordinate ändert sich um ΔR . Dieser Vorgang wird Relaxation genannt.

Aus dem niedrigsten Schwingungszustand kann das System spontan unter Emission von Strahlung in den Grundzustand zurückkehren. Die Regeln für diesen Prozess sind die gleichen wie für die Absorption. Der Unterschied ist, dass Emission spontan auftritt (also in Abwesenheit eines Strahlungsfelds), während Absorption nur auftreten kann, wenn ein Strahlungsfeld vorhanden ist. Die Umkehrung der Absorption ist somit stimulierte Emission und nicht spontane Emission [72].

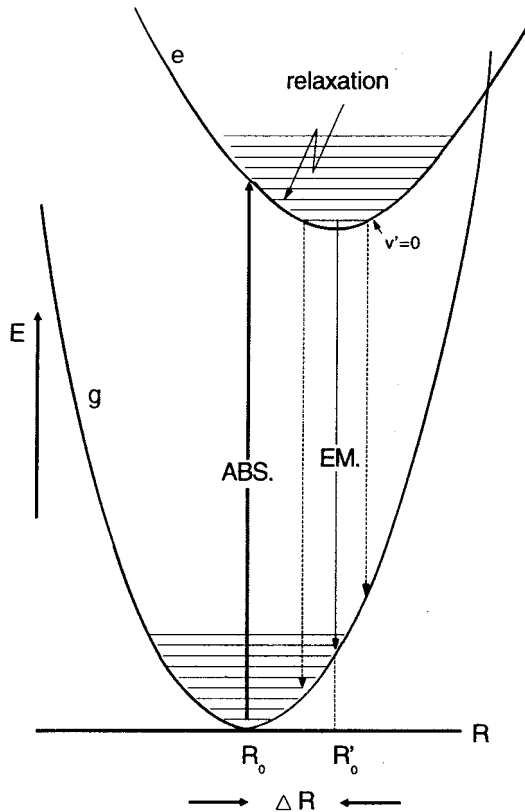


Abbildung 11: Konfigurations-Koordinaten-Diagramm. Der Absorptionsübergang $g \rightarrow e$ ist zur Verdeutlichung als einzelne Linie (Übergang mit maximaler Intensität) dargestellt. Nach der Absorption erreicht das System einen hohen Schwingungszustand des angeregten Zustands. Anschließend relaxiert es in den niedrigsten Schwingungszustand $v'=0$, von wo die Emission $e \rightarrow g$ in einem breiten Band stattfindet. Der Versatz zwischen den Parabeln ist mit ΔR beschrieben. (nach [72])

Durch die Emission erreicht das System einen höheren Schwingungszustand im Grundzustand. Wiederum tritt Relaxation zum niedrigsten Schwingungszustand im Grundzustand auf. Die Emission setzt also aufgrund der Relaxationsprozesse weniger Energie frei, als während der Absorption aufgenommen wurde. Dieser Unterschied zwischen der Anregungs- und Emissionsbande wird Stokes-Shift genannt.

5.7.3. Nichtstrahlende Übergänge

Die Rückkehr aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand ist nicht nur durch strahlende Übergänge, sondern auch durch nichtstrahlende Übergänge möglich.

Jede Energie, die in einem Leuchtstoff nicht durch Strahlung emittiert wird, wird als Wärme an die Umgebung abgegeben. Da es in Leuchtstoffen wichtig ist, eine starke Emission zu haben, müssen also die nichtstrahlenden Übergänge unterdrückt bzw. weniger wahrscheinlich gemacht werden.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde angenommen, die Übergänge seien immer strahlend. Dies ist üblicherweise aber nicht der Fall.

Wenn man sich nochmals die Abbildung 11 vor Augen führt, gibt es dort einen Punkt, in dem sich die Parabeln für den angeregten Zustand und für den Grundzustand schneiden. Wenn die Temperatur hoch genug ist, kann der Schwingungszustand im angeregten Zustand diesen Schnittpunkt erreichen und auf diese Weise einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand ermöglichen. Die Anregungsenergie wird dann komplett als Wärme an die Umgebung abgegeben.

Eine andere Möglichkeit für einen strahlungslosen Übergang ist gegeben für den Fall, dass die Parabeln parallel sind und es keine Schnittpunkte gibt. Wenn dies der Fall ist und der Energieunterschied weniger als das 4-5-fache der nächsthöheren Schwingungsfrequenz der Umgebung beträgt, kann die Energiemenge simultan einige hochenergetische Vibrationen des elektronischen Grundzustands auslösen und ist auf diese Weise verloren für einen Strahlungsvorgang. Dieser Vorgang wird Multiphononen-Emission genannt.

Bei der Ausnutzung des Antenneneffekts gibt es aber auch erwünschte strahlungslose Übergänge, mit denen die Energie von der „Antenne“ auf das Zentralatom übertragen wird. Daher muss das Anregungsniveau der Liganden energetisch knapp oberhalb des Anregungsniveaus der Zentralatome liegen (siehe auch Abbildung 8).

5.7.4. Spektroskopische Terme

Die unterschiedlichen Zustände, die die Elektronen im Zentralatom eines Komplexes einnehmen können, werden mit den sogenannten spektroskopischen Termen beschrieben.

Diese Terme setzen sich zusammen nach dem Schema $\text{Spinmultiplizität}^{\text{Bahndrehimpuls}}_{\text{Gesamtdrehimpuls}}$. Die einzelnen Drehimpulse berechnen sich aus den Quantenzahlen der Elektronen der äußersten Schale des Atoms.

Die Spinmultiplizität berechnet sich aus der Summe der Spinquantenzahlen S nach der Formel $2S+1$. Der Bahndrehimpuls wird aus der Summe der Bahndrehimpulse berechnet und für $L=0$ als S, $L=1$ als P, $L=2$ als D, $L=3$ als F und dann weiter in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet [86].

Der Gesamtdrehimpuls J ist $L+S \dots L-S$. Bis zu einem halb besetzten Orbital stellt der kleinste Gesamtdrehimpuls den Grundzustand dar, danach der größte.

5.7.5. Lösungsmittelleffekte

Die spektroskopischen Eigenschaften von Leuchtstoffen ändern sich nicht nur durch ihre chemische Zusammensetzung, sondern auch durch Einflüsse der Umgebung wie Temperatur,

Viskosität und Polarität des Lösungsmittels. Durch eine Steigerung der Polarität des Lösungsmittels wird die Emission im Allgemeinen schwächer, und die Emissionsspektren zeigen eine Rotverschiebung [87]. Für diesen Effekt gibt es zwei Gründe: Zum einen dehnt sich durch die elektronische Anregung die Elektronenwolke des Leuchtstoffs aus und vergrößert ihre Polarisierbarkeit und verringert damit die Anregungsenergie. Zum andern findet der Prozess der Anregung innerhalb von nur ca. 10^{-15} s statt, während die Prozesse zur Reorientierung der Kerne und der Lösungsmittel mit ca. 10^{-10} s wesentlich länger brauchen. Beim Wasser, welches bekanntlich ein großes Dipolmoment zeigt, ist dies besonders ausgeprägt. Innerhalb einer folgenden Zeitspanne von 10^{-9} s findet von diesem Zustand aus schließlich die Emission statt. Wiederum findet die Reorientierung der Kerne und Lösungsmittelmoleküle in den Grundzustand um einen gewissen Zeitfaktor verzögert statt [87].

Je größer die Polarität der Umgebung und die Polarisierbarkeit des Leuchtstoffes sind, desto größer ist im Allgemeinen die Rotverschiebung der Spektren. Die Spektralverschiebung ist jedoch nicht immer als Polaritätsänderung interpretierbar. Auch wenn die Neuorientierung des Lösungsmittels um den angeregten Leuchtstoff lediglich behindert ist (mit Folge geringerer Energieerniedrigung des angeregten Zustandes), äußert sich das in einer Verschiebung des Absorptionsspektrums in den kurzwelligeren Bereich des Spektrums (hypsochrome Verschiebung) [87].

5.8. Sol-Gel-Verfahren

In diesem Kapitel sind wesentliche Erkenntnisse zur Chemie des Sol-Gel-Verfahrens in enger Anlehnung an das Buch von Brinker und Scherer [88] zusammengefasst, soweit sie für die Planung und Interpretation der dieser Arbeit zugrundeliegenden Aufgabenstellung nützlich sind.

5.8.1. Grundlagen

Hauptoxidationsstufe N für Silicium ist 4, die Koordinationszahl z ist ebenfalls 4. Verglichen mit den Übergangsmetallen ist Si normalerweise weniger elektropositiv. Die Partialladung $\delta(\text{Si})$ in $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ist +0,32 während die in Ti +0,63 und in Zr +0,65 ist (Jeweils $\text{M}(\text{OEt})_4$ verglichen). Die niedrige Partialladung macht Si vergleichsweise weniger nukleophil angreifbar, da wegen $N=z$ keine Erhöhung der Koordination durch nukleophile Reagenzien geschieht. Diese Faktoren machen die Kinetik der Hydrolyse und Kondensation deutlich langsamer als in vergleichbaren Übergangsmetallsystemen.

Si(OH)_4 ist die vorherrschende Spezies in wässrigen Systemen mit pH-Wert kleiner 7. Bei pH-Wert oberhalb 7 führt weitere Protolyse zu anionischen Molekülen.



Dabei ist SiO(OH)_3^- die vorherrschende mononukleare Spezies bei pH-Werten oberhalb 7 [89]. Diese Spezies reagieren durch Kondensation weiter; dies ist formal mit der Polykondensation mancher Polymere vergleichbar.

Iler [90] schreibt jedoch: „Es gibt keine Verbindung oder Analogie zwischen in wässriger Lösung polymerisierter Kieselsäure und kondensierten organischen Polymeren.“ Statt dessen polymerisiert Kieselsäure in einzelne Partikel die dann zu Ketten und Netzwerken aggregieren, wie sie zuerst von Carman [91] entdeckt wurden.

Nach Iler läuft die Polymerisation in drei Stufen ab:

1. Polymerisation des Monomers zu Partikeln
2. Wachstum der Partikel
3. Verknüpfung der Partikel zu Ketten, dann Netzwerken, die sich durch die Flüssigkeit ausdehnen und so das Gel verdicken

5.8.2. Ausgangsstoffe

Die am häufigsten verwendeten Tetraalkoxysilane im Sol-Gel-Verfahren sind TEOS (Tetraethylorthosilikat) und TMOS (Tetramethylorthosilikat). Die traditionelle Methode zu deren Synthese ist die Reaktion von Tetrachlorsilan mit Alkohol. Tetrachlorsilan könnte auch direkt für das Sol-Gel-Verfahren verwendet werden, dies hätte aber auch viele Nachteile. So entsteht bei der Hydrolyse als Nebenprodukt Salzsäure, die den pH-Wert beeinflusst und somit die Reaktion beschleunigt und die Porenflüssigkeit im Gel für einige Anwendungen unbrauchbar macht.

Bei den monomeren Edukten werden die sterischen Effekte und die elektronenschiebenden oder -ziehenden Eigenschaften der organischen Substituenten am Silicium wesentlich die Kinetik der Hydrolyse und Kondensationsreaktionen bestimmen. Daher wird die Verwendung spezifischer Edukte oft durch kinetische Abwägungen oder die Kompatibilität mit Ausgangsstoffen anderer netzwerkbildender Elemente in Multikomponentengelen beeinflusst werden. Oligomere werden verwendet, wenn es nötig ist, den Silikatgehalt einer Lösung zu erhöhen oder eine spezielle Unterstruktur notwendig ist.

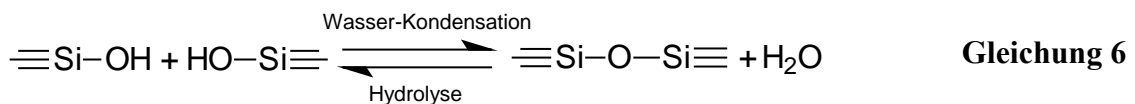
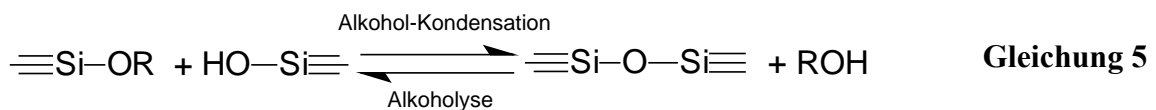
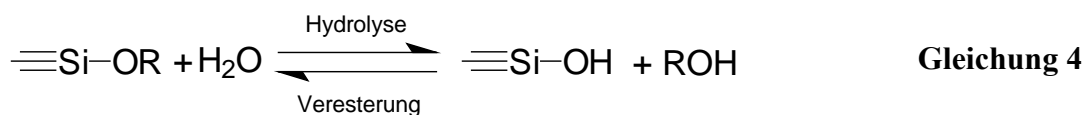
Organisch modifizierte Silikate (ORMOSIL oder CERAMER) verkörpern Hybridysteme, in denen viele Arten von Ausgangsstoffen kombiniert sind. Schmidt und Mitarbeiter [92] haben

Silikate mit einzigartigen Eigenschaften durch Kombination von Tetraalkoxysilanen mit alkylsubstituierten und organofunktionalisierten Alkoxysilanen synthetisiert. Wenn die organischen Substituenten polymerisierbar sind, ist es möglich, zusätzlich ein organisches Netzwerk zu erzeugen [93].

Prinzipiell erlaubt solch ein Hybridsystem eine unbegrenzte Anzahl an chemischen und strukturellen Modifikationen. Die Auswahl der spezifischen Ausgangsstoffe kann auf der Basis der Löslichkeit oder der thermischen Stabilität der organofunktionellen Substituenten gemacht werden.

5.8.3. Hydrolyse und Kondensation von Silikonalkoxiden

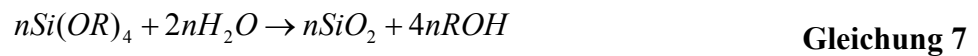
Kieselgele werden meistens durch Hydrolyse von monomeren, tetrafunktionalen Alkoxiden unter Verwendung einer Mineralsäure (z.B. HCl) oder einer Base (z.B. NH₃) als Katalysator synthetisiert. Auf der Ebene der funktionellen Gruppen werden normalerweise drei Reaktionen bzw. deren Rückreaktionen verwendet, um den Sol-Gel-Prozess zu beschreiben:



Die Hydrolyse ersetzt eine Alkoxidgruppe durch eine Hydroxylgruppe. Anschließende Kondensationsreaktionen, die die Silanolgruppen nutzen, erzeugen Siloxanbindungen (Si-O-Si) und die Nebenprodukte Alkohol bzw. Wasser. Unter den meisten Bedingungen fängt die Kondensation an, bevor die Hydrolyse abgeschlossen ist. Da Wasser und Alkoxysilane unmisierbar sind, wird ein Lösungsmittel wie Alkohol normalerweise als Homogenisierungsmittel verwendet. Gele können aber auch ohne Lösungsmittel hergestellt werden [94], da der als Nebenprodukt gebildete Alkohol zur Homogenisierung des vorher phasengetrenten Systems ausreicht. Der Alkohol ist kein reines Lösungsmittel, er kann in der Veresterung oder Alkoholyse an den Reaktionen teilnehmen.

Das Wasser:Si-Verhältnis r wurde von weniger als 1 bis über 50 und die Konzentrationen an Säuren und Basen wurden, abhängig vom gewünschten Endprodukt, von weniger als 0,01 mol/L [95] bis zu 7 mol/L [96] variiert.

Da Wasser als Nebenprodukt entsteht, ist ein r von 2 theoretisch ausreichend für vollständige Hydrolyse und Kondensation, um wasserfreies Kieselgel nach der Nettoreaktion



zu erzeugen. Aber auch mit Wasserüberschuss ($r \gg 2$) läuft die Reaktion nicht vollständig ab [89]. Statt dessen wird ein Spektrum an Übergangsverbindungen erzeugt, wie man durch eine Sequenz von Si-NMR-Spektren, die die zeitliche Entwicklung der Kieselgelspezies in einem säurekatalysierten Sol mit $r=2$ zeigen, beweisen kann [89]. Die Reaktionen sind nicht vollständig abgelaufen, wie man an der Existenz einer komplexen Verteilung von Q^0 bis Q^4 Spezies^b auch noch nach langer Reaktionszeit erkennen kann.

Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass Variationen der Synthesebedingungen (z.B. des Wertes von r , der Art des Katalysators und seiner Konzentration, des Lösungsmittels, der Temperatur und des Drucks) Modifikationen in der Struktur und den Eigenschaften des Produkts verursachen. Zum Beispiel beobachteten Sakka et al. [97, 98], dass die Hydrolyse von TEOS mit r -Werten von 1-2 und 0,01 M HCl als Katalysator viskose, spinnbare Sole (aus denen man also Fasern ziehen kann) ergibt, wenn das Sol in offenen Behältern an der Atmosphäre gealtert wird. Nachfolgende Studien zeigten, dass spinnbare Lösungen eine starke Konzentrationsabhängigkeit der inhärenten Viskosität zeigten. Die Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität η vom durchschnittlichen Molekulargewicht M konnte mit den für Molekülketten üblichen Methoden beschrieben werden:

$$[\eta] = kM^\alpha \quad \text{Gleichung 8}$$

Der Wert für α liegt zwischen 0,5 bis 1, was auf lineare oder Kettenmoleküle hinweist. Kamiya et al. [99] haben postuliert, dass leiterartige Polymere für die Spinnbarkeit verantwortlich sind.

Im Vergleich produzierten Hydrolysen mit r -Werten größer als 2 und/oder basenkatalysierte Reaktionen Lösungen, die nicht spinnbar waren trotz vergleichbarer Viskositäten [98]. Werte von α in der obigen Gleichung lagen zwischen 0,1 bis 0,5, was auf scheibenförmige Moleküle hinweist. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Strukturen, die beim sogenannten „Stöber Prozess“ [96] zur Erzeugung von SiO_2 Pulvern auftreten; Hydrolyse von TEOS mit r Werten

^b In der Q^n Notation bedeutet die hochgestellte Ziffer n die Anzahl der verbrückten Sauerstoffatome ($-\text{OSi}$), die das Siliciumatom umgeben.

von 20 bis 40 und Ammoniak-Konzentrationen von 1 bis 7 M ergeben monodisperse sphärische Partikel [89].

Basierend auf SAXS-Studien zeigten Schaefer, Keefer und Mitarbeiter [95], dass Variationen in den Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen die Strukturen auf mittleren Längenskalen $\sim 1\text{-}20$ nm schwerwiegend beeinflussen. Eine Zweischrithydrolyse (1 H₂O / Si unter sauren Bedingungen, 90 min rühren, dann zusätzlich 3-4 H₂O / Si unter sauren oder basischen Bedingungen) produzierte verzweigte Strukturen, die durch eine Massenfraktal-Dimension d_f^c charakterisiert wurden. Ein-Schritt-basenkatalysierte Hydrolyse lieferte fraktal raue Partikel, die durch eine oberflächenfraktale Dimension d_s charakterisiert wurden; und basenkatalysierte Hydrolyse und Kondensation unter wässrigen Bedingungen lieferte kolloidale (nicht fraktale) Partikel.

Somit erscheint ein konsistenter Trend: säurekatalysierte Hydrolyse mit niedrigem H₂O/Si-Verhältnis erzeugt schwach verzweigte „polymere“ Sole, wogegen basenkatalysierte Hydrolyse mit großen H₂O /Si-Verhältnis hoch kondensierte partikuläre Sole liefert. Mittlere Bedingungen liefern Strukturen zwischen diesen beiden Extremen.[89]

Es wird deutlich, dass die Struktur von Sol-Gel-Kieselgelen sich sequentiell als Produkt von sukzessiver Hydrolyse und Kondensationsreaktionen (und den Umkehrreaktionen) ergibt. Da strukturelle Variationen nur aus unterschiedlichen Abfolgen dieser drei Basisreaktionen folgen können, ist die Grundfrage, welche chemischen und physikalischen Faktoren die präzise Abfolge dieser Reaktionen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bestimmen. In den nächsten drei Sektionen werden die Mechanismen und die Kinetik der Hydrolyse und Kondensationsreaktion (und der Umkehrreaktionen) im Hinblick auf katalytische, sterische, induktive und Lösungsmittelleffekte behandelt. Die verbleibenden Abschnitte dokumentieren strukturelle Veränderungen, die zur Gelierung führen, basierend auf den Ergebnissen von analytischen In-Situ-Methoden. Die auf kurzen Längenskalen auftretende Chemie wird mit

^c Wenn ein polyfunktionelles Monomer zufällig Bindungen eingeht oder wenn ein partikuläres Sol aggregiert, werden üblicherweise *fraktale* Strukturen gebildet. Ein Massenfraktal wird von einem euklidischen Objekt durch die Tatsache unterschieden, dass die Masse des Fraktals m mit seinem Radius r gemäß $m \propto r^{d_f}$ ansteigt, wobei d_f die Massenfraktal-Dimension genannt wird. Bei einem euklidischen Körper gilt $m \propto r^3$, bei Fraktalen hingegen ist $d_f < 3$, somit nimmt seine Dichte ($\rho \propto m/r^3$) mit steigendem Radius ab. Ein Beispiel für solch ein Fraktal ist ein Baum, bei dem die Zweige immer dünner werden, je weiter man sich vom Stamm entfernt. Daher steigt die Masse des Baumes weniger als die dritte Potenz seiner Höhe.

Ein Oberflächenfraktal hat eine Oberfläche S , die schneller als r^2 wächst: $S \propto r^{d_s}$
 d_s ist in diesem Fall die Oberflächenfraktal-Dimension.

makroskopischen Modellen über kinetisches Wachstum verknüpft, um physikalische Einsicht in die Strukturentwicklung in Kieselgelen zu erlangen.

5.8.3.1. Hydrolyse

Die Hydrolyse läuft über den nukleophilen Angriff des Sauerstoffs eines Wassermoleküls an ein Siliciumatom ab, wie mit der Reaktion von isotopenmarkiertem Wasser mit TEOS bewiesen wurde, weil die Reaktion nur unmarkierten Alkohol sowohl in basen- als auch säurekatalysierten Systemen produzierte [100].



Das gleiche Verhalten wird in Organoalkoxysilanen $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ mit $x=1,2,3$ beobachtet. Die Alkoxysilane ($x=0,1,2$) hydrolysieren schon bei Kontakt mit Wasserdampf [101]. Die Hydrolyse wird durch Gegenwart von Homogenisatoren (Alkoholen, Dioxan, THF, Aceton etc.) begünstigt, welche besonders vorteilhaft für die Hydrolyse von Silanen sind, die große organische oder Alkoxygruppen enthalten, und somit im ungelösten Zustand bei Kontakt mit Wasserdampf nicht hydrolysieren [101]. Es sollte jedoch betont werden, dass der Zusatz von Lösungsmitteln die Veresterung oder Depolymerisation aufgrund der Förderung der Rückreaktionen begünstigt.

5.8.3.1.1. Einfluss des Katalysators

Die Hydrolyse läuft am schnellsten und vollständigsten ab, wenn Katalysatoren eingesetzt werden. Obwohl in der Sol-Gel-Herstellung überwiegend Mineralsäuren und Ammoniak eingesetzt werden, sind weiterhin als Katalysatoren bekannt: Essigsäure, KOH, Amine, KF, HF, Titanalkoxide und Vanadiumalkoxide und -oxide [101]. Viele Autoren berichten, dass Mineralsäuren die effektiveren Katalysatoren als äquivalente Konzentrationen an Basen sind. Weder die zunehmende Acidität der Silanolgruppen mit dem Fortschritt der Hydrolyse und Kondensation (saure Silanole können basische Katalysatoren neutralisieren [102]) noch die Bildung unhydrolysierter Monomere durch basenkatalysierte alkoholische oder hydrolytische Depolymerisation wurden jedoch berücksichtigt.

McNeil und Mitarbeiter [103] und auch Pohl und Osterholtz [104] haben die Hydrolyse von Alkyltriethoxysilanen in gepufferten wässrigen Lösungen untersucht. Diese Studien sind nicht durch Komplikationen, wie etwa pH-Abweichungen, Polymerisationen oder gemischte organisch-wässrige Lösungsmittelsysteme, beeinträchtigt. In wässrigen Lösungen

(Wasserüberschuss) wurden Geschwindigkeitskonstanten pseudo erster Ordnung bis zur Pufferkonzentration 0 extrapoliert, um die spontanen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bei einem bestimmten pH zu erhalten. Nach Pohl und Osterholtz scheint die Hydrolyse sowohl spezifisch sauer (Hydronium-Ion) als auch spezifisch basisch (Hydroxyl-Ion) katalysiert zu sein, denn man findet ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 7 und eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert unterhalb und oberhalb des Minimums [104].

Aelion et al. [105] untersuchten die Hydrolyse von TEOS unter sauren und basischen Bedingungen unter Verwendung diverser Ko-Lösungsmittel: Ethanol, Methanol und Dioxan. Das Ausmaß der Hydrolyse wurde durch Destillation des als Nebenprodukt erzeugten Ethanols bestimmt. Karl-Fischer-Titration wurde verwendet, um den Verbrauch an Wasser während der Hydrolyse und die Bildung von Wasser während der Kondensation zu verfolgen. Quantitative Informationen (z.B. spezifische Geschwindigkeitskonstanten) aus diesen Untersuchungen sind nicht verwendbar, da die Karl-Fischer-Bestimmung durch Silanolgruppen gestört wird; einige grundlegende qualitative Eigenschaften lassen sich aber entnehmen. Aelion beobachtete, dass die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Hydrolyse am stärksten durch die Stärke und Konzentration des Katalysators beeinflusst wurde. Temperatur und Lösungsmittel waren von sekundärer Bedeutung. Er fand heraus, dass alle starken Säuren sich gleich verhielten, während schwächere Säuren längere Reaktionszeiten für den gleichen Reaktionsfortschritt benötigten. Aus einer doppelt logarithmischen Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse unter HCl-Katalyse gegen die Konzentration der Säure erhielten sie eine Steigung von eins und schlossen, dass die Reaktion in erster Ordnung von der Säurekonzentration abhängig war. Obwohl die Säurekatalyse nicht vollständig beschrieben wurde, enthalten die beiden veröffentlichten Reaktionsmechanismen der Hydrolyse Wasserstoff-Ionen, die auf eine spezifische Säurekatalyse hindeuten.

Wie unter sauren Bedingungen, ist die Hydrolysegeschwindigkeit von TEOS in basischen Medien eine Funktion der Katalysatorkonzentration [105]. Die Reaktionsordnung wurde bestimmt durch Vergleich der für einen bestimmten Hydrolysegrad benötigten Zeiten in unterschiedlich konzentrierten TEOS-Lösungen. In sehr verdünnten Lösungen war die Hydrolysereaktion erster Ordnung in [NaOH]. Wenn die Konzentration an TEOS erhöht wurde, erhöhte sich auch die Reaktionsordnung. Die Reaktion folgte nicht länger einer einfachen Ordnung, sondern wurde durch sekundäre Reaktionen verkompliziert. Die schwächeren Basen NH_4OH und Pyridin lieferten messbare Reaktionsgeschwindigkeiten nur, wenn sie in sehr großen Konzentration vorlagen [89].

Die Auswirkungen einer Vielzahl von Katalysatoren auf die Hydrolyse und Kondensationsgeschwindigkeit, beurteilt anhand der Zeit bis zur vollständigen Gelierung, wurden von Pope und Mackenzie [106] für TEOS, welches mit vier Äquivalenten Wasser hydrolysiert wurde, zusammengestellt. Ihre Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen nicht nur die Wirkung des Hydronium-Ions und des Hydroxyl-Ions auf die Gelierungszeit, sondern auch die Auswirkungen der konjugierten Base, am deutlichsten bei F⁻.

Tabelle 1: Gelierungszeit und pH-Werte für die Reaktion von TEOS mit unterschiedlichen Katalysatoren [106]

Katalysator	Konzentration (mol/TEOS)	Anfangs-pH der Lösung	Gelierungszeit (h)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO ₃	0,05	0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	0,05	106
HAc	0,05	3,70	72
NH ₄ OH	0,05	9,95	107
Kein Katalysator		5,00	1000

Es gibt Hinweise [107] darauf, dass die Reduktion der Gelzeit bei Verwendung von Essigsäure (HAc) (verglichen mit HCl, HNO₃ oder H₂SO₄) nicht durch einen Einfluss des Acetations verursacht wird, sondern durch eine Reduktion der Acidität von HAc in Alkohol.

5.8.3.1.2. Sterische und induktive Effekte auf die Hydrolyse

Sterische Effekte üben den größten Einfluss auf die hydrolytische Stabilität von Organoxysilanen aus [101]. Aelion et al. beobachteten, dass jede Vergrößerung der Alkoxygruppe die Hydrolyse von Alkoxysilanen verzögert, am stärksten aber wird die Hydrolysegeschwindigkeit durch verzweigte Alkoxygruppen abgesenkt [105].

Die Substitution von Alkylgruppen durch Alkoxygruppen erhöht die Elektronendichte am Silicium. Umgekehrt erniedrigt Hydrolyse (Substitution von OR durch OH) oder Kondensation (Substitution von OH oder OR durch OSi) die Elektronendichte am Silicium. Die Alkylsubstitution und die Substitution von Hydroxyl oder verbrückenden Sauerstoffatomen erhöhen daher die Stabilität von positiv beziehungsweise negativ geladenen Übergangszuständen. Wenn induktive Effekte wichtig sind, sollte dies die Reaktionskinetik, die über solche positiv oder negativ geladenen Übergangszustände abläuft, beeinflussen [89].

Induktive Effekte sind aus Untersuchungen der Hydrolyse von Methylethoxysilanen [108] $(\text{CH}_3)_x\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{4-x}\text{Si}$ ($0 < x < 3$) bekannt. In diesen Untersuchungen wurde gezeigt, dass unter sauren Bedingungen die Hydrolysegeschwindigkeit mit dem Substitutionsgrad x der elektronenliefernden Alkylgruppen steigt, während unter basischen Bedingungen der umgekehrte Trend klar beobachtet wird. Der beschleunigende Effekt von Methoxidsubstitution auf die Hydrolysegeschwindigkeit (TMOS gegen TEOS) wurde ebenfalls nachgewiesen. Die konsistente Beschleunigung und Verlangsamung der Hydrolyse mit steigendem x unter sauren bzw. basischen Bedingungen deutet darauf hin, dass der Mechanismus der Hydrolyse gegen induktive Effekte empfindlich ist und (basierend auf konsistenten Trends) durch den Grad der Alkylsubstitution unbeeinflusst bleibt. Da die steigende Stabilität des Übergangszustandes die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen wird, sind induktive Effekte ein Hinweis auf positive bzw. negative Übergangszustände oder Zwischenprodukte unter sauren bzw. basischen Bedingungen [89].

Die Richtung dieser Gedanken führte Brinker und Scherer zu der Hypothese, dass unter sauren Bedingungen die Hydrolysegeschwindigkeit mit jedem weiteren Hydrolyseschritt (elektronenziehend) sinkt, während unter basischen Bedingungen die stärkeren elektronenziehenden Eigenschaften von OH (und OSi) verglichen mit OR Bedingungen schaffen können, in denen jeder weiteren Hydrolyseschritt mit dem Fortschritt der Hydrolyse und Kondensation schneller abläuft. Bei organisch-modifizierten Alkoxysilanen $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ gilt aufgrund der induktiven Effekte, dass säurenkatalysierte Bedingungen zu bevorzugen sind, weil eine Säure bei der Beschleunigung der Hydrolyse, sowohl wenn $x=0$ als auch wenn $x>0$ ist, effektiver ist [89].

5.8.3.1.3. $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ -Verhältnis r

Wie bereits erwähnt, wurde die Hydrolysereaktion mit r -Werten im Bereich von <1 bis über 25 abhängig vom gewünschten Polysilikat, z.B. Fasern, Monolithen oder kolloidalen Partikeln, durchgeführt. Aus Gleichung 4 wird bei erhöhten Werten von r eine Beschleunigung der Hydrolyse erwartet. Aelion et al. [105] fanden, dass die säurenkatalysierte Hydrolyse von TEOS eine Reaktion erster Ordnung in H_2O ist. Sie beobachteten jedoch eine Abhängigkeit nullter Ordnung von der Wasserkonzentration unter basischen Bedingungen. Wie später beschrieben, hängt dies vermutlich mit der Produktion von Monomeren durch Hydrolyse von Siloxanbindungen und Umverteilungsreaktionen zusammen.

Pouxviel und Mitarbeiter [109] haben mittels ^{29}Si -NMR die säurenkatalysierte Hydrolyse von TEOS in drei Systemen mit $r=0,3$ (wenig Wasser), 4 (stöchiometrischer Wassergehalt) und 10

(viel Wasser) untersucht. Der offensichtlichste Effekt der Erhöhung des r -Wertes ist die Beschleunigung der Hydrolyse-reaktion: Beim $r=4$ System überdauerten messbare Mengen des unhydrolysierten Monomers vier Stunden an Reaktionszeit, während bei $r=10$ nach einer Stunde kein unhydrolysiertes Monomer mehr zurückblieb. Dieses Ergebnis widerspricht früheren Ergebnissen [110], die einen dämpfenden Effekt eines erhöhten $H_2O:Si$ -Verhältnisses auf die Hydrolysegeschwindigkeit unter sauren Bedingungen zeigten. Es wird ebenfalls deutlich aus dem Vergleich der Konzentration des voll hydrolysierten Monomers Q_0 bei unterschiedlichen Werten von r , dass ein höherer Wert von r eine vollständigerere Hydrolyse des Monomers verursacht, bevor signifikante Kondensation auftritt. Nach Gleichung 5 und Gleichung 6 sollten unterschiedliche Ausmaße an Hydrolyse die relativen Geschwindigkeiten der alkohol- und wasserproduzierenden Kondensationen beeinflussen. Generell wird bei unterstöchiometrischen ($r \ll 2$) Wassermengen die alkoholproduzierende Kondensation bevorzugt, während die wasserbildende Kondensation bevorzugt wird, wenn $r \geq 2$ ist [89].

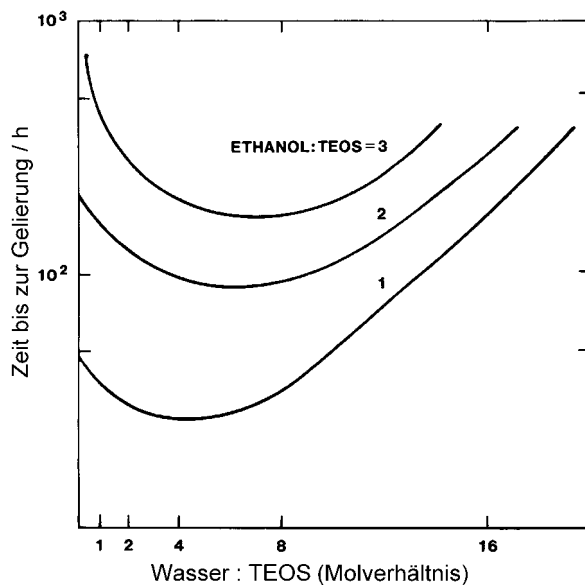


Abbildung 12: Gelerungszeit gegen molares Verhältnis Wasser:TEOS bei unterschiedlichem Ethanol:TEOS-Verhältnis [111]

Obwohl erhöhte r -Werte die Hydrolyse beschleunigen, reduziert sich die Silikatkonzentration wenn r erhöht und ein konstantes Lösungsmittel/TEOS-Verhältnis beibehalten wird. Dieses reduziert die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit, was zu einer Erhöhung der Gelzeit führt [111]. Dieser Effekt zeigt sich in Abbildung 12, in der die Gelzeiten für TEOS-Systeme als Funktion von r bei unterschiedlichen EtOH:TEOS-Molverhältnissen dargestellt sind. Das in dieser Arbeit verwendete Verhältnis r von 1:5 liegt also in der Nähe des Minimums der Gelzeit.

Große r -Werte verursachen Unmischbarkeiten; trotzdem führen der Alkohol, der als Nebenprodukt erzeugt wird, und die Hydrolyse von TEOS zur Homogenisierung. Da Wasser ein Nebenprodukt der Kondensationsreaktion ist, fördern hohe r -Werte die Hydrolyse von Siloxanbindungen. Die Auswirkungen der Rückreaktionen werden später ausführlich diskutiert.

Auch in Hinblick auf die Dicke von Beschichtungen mit dem Dipcoating-Verfahren kann eine Abhängigkeit der Schichtdicke von r nachgewiesen werden. Wenn man das Wasser:TEOS-Verhältnis über sechs hinaus erhöht, nimmt das Wasser nicht mehr an der Reaktion teil, sondern verdünnt das Sol, so dass die bis zu einem Wert für r von sechs kontinuierlich zunehmende Schichtdicke wieder abnimmt [112].

5.8.3.1.4. Lösungsmittelleffekte

Traditionell werden Lösungsmittel zugesetzt, um die Phasentrennung am Anfang der Hydrolyse zu verhindern und die Konzentration von Wasser und TEOS einzustellen, die die Gelierungskinetik kontrollieren. Kürzlich wurden die Auswirkungen von Lösungsmitteln besonders im Bezug auf Additive zur chemischen Trocknungssteuerung (drying control chemical additives DCCA) untersucht, die als Kosolvent mit Alkohol verwendet werden, um schnelles Trocknen von monolithischen Gelen ohne Sprünge zu ermöglichen [113].

Brinker und Scherer erwähnen als mögliches DCCA Formamid (HCONH_2) und zitieren einige Arbeiten dazu.

Verschiedene Gruppen [113-115] untersuchten die Verwendung von Formamid bei der Hydrolyse von TMOS in Methanol unter neutralen Bedingungen. Es wurde gezeigt, dass Formamid, verglichen mit der Verwendung von reinem Methanol als Lösungsmittel, eine Reduktion in der Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse verursacht (um einen Faktor von ungefähr fünf, gemessen am Verschwinden des Monomers), während die Konstante der Kondensationsgeschwindigkeit erhöht wird. Durch Verwendung ähnlicher Methoden beobachtete Hench [116], dass unter sauren Bedingungen das Ersetzen von 50 % des Methanols durch Formamid den umgekehrten Effekt hatte: erhöhte Hydrolyse- und verringerte Kondensationsgeschwindigkeiten.

Die Wirkung von Formamid unter neutralen Bedingungen wurde im allgemeinen auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen und den Auswirkungen auf die Viskosität erklärt. Obwohl sowohl Methanol als auch Formamid als Donoren oder Akzeptoren in Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können, zeigt Formamid höhere Werte sowohl für die Dielektrizitätskonstante ϵ als auch für die Viskosität η . Es wird daher erwartet, dass die Wasserstoffbrücken-Bindungen an Protonen oder Hydroxylanionen unter acidischen

beziehungsweise basischen Bedingungen stärker sind und somit die Aktivität des Katalysators reduziert wird. Zusätzlich ist die Viskosität von Formamid bei 25 °C siebenmal höher als die von Methanol. Da die Mechanismen der Hydrolyse eine Umordnung der Liganden, die den Kern umgeben, erfordern, um eine größtmögliche Separation der Ladung zwischen den angreifenden Gruppen und den Abgangsgruppen zu erreichen, wurde postuliert, dass die erhöhte Viskosität die Möglichkeiten des Kerns zur Umorientierung einschränkt [114].

Es ist davon auszugehen, dass Formamid nicht mit den Alkoxiden oder Alkoholen reagiert [117], es wird aber zu NH_3 und Ameisensäure hydrolysiert.

Diese Reaktionen führen zu einem fortschreitenden Ansteigen des pH-Werts des Reaktionsgemischs im Laufe der Zeit. Da die Hydrolyse im allgemeinen unter sauren Bedingungen schneller und vollständiger abläuft, während die durchschnittliche Kondensationsgeschwindigkeit bei einem pH-Wert um 4 maximal ist, sollte die Zugabe von Formamid zu säurekatalysierten Lösungen eine effiziente Hydrolyse (bei niedrigem pH) gefolgt von einer effizienten Kondensation (\sim pH 4) ermöglichen. Bei pH 4 ist die Löslichkeit und die Auflösungsgeschwindigkeit von Kieselgel niedrig [90]. Daher wird ein Effekt der Zugabe von Formamid die Verstärkung des Gels durch Maximierung des Kondensationsgrads ohne Reorganisation in eine partikuläre Struktur sein. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen, dass Formamid die Mikrohärtigkeit von feuchten Gelen und gleichzeitig die Porengröße von getrockneten Gelen unter Beibehaltung einer engen Porengrößenverteilung erhöht [116].

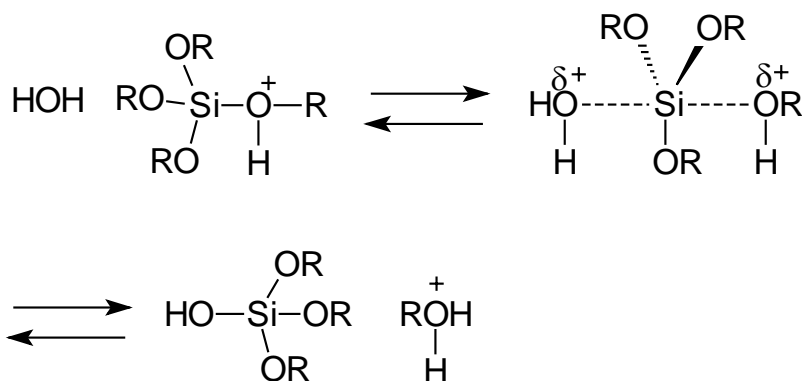
5.8.3.1.5. Hydrolysemechanismen

Die Hydrolysereaktion von Tetraalkyloxysilanen und Organoalkoxysilanen wird durch sterische und induktive Effekte beeinflusst und scheint spezifisch säuren- (H_3O^+) und spezifisch basen- (OH^-) katalysiert zu sein [89]. Die Reaktionsordnung in Bezug auf Wasser und Silikat ist zwei und eins, was zu einer Gesamtkinetik zweiter oder dritter Ordnung führt. Aufgrund dieser Tatsachen wird meistens behauptet, die Hydrolyse laufe über eine bimolekulare nukleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$) mit einem fünffach koordinierten Übergangszustand ab [103, 104], obwohl in Analogie zur Kohlenstoffchemie Silikonium-Ionen ($\text{Si}(\text{OR})_3^+$) möglich sein könnten [108].

5.8.3.1.5.1. Säurenkatalysierte Hydrolyse

Unter sauren Bedingungen ist es wahrscheinlich, dass eine der Alkoxidgruppen in einem schnellen ersten Schritt protoniert wird. Elektronendichte wird vom Silicium abgezogen, was es elektrophiler und somit empfänglicher für einen Angriff von Wasser macht. Pohl und

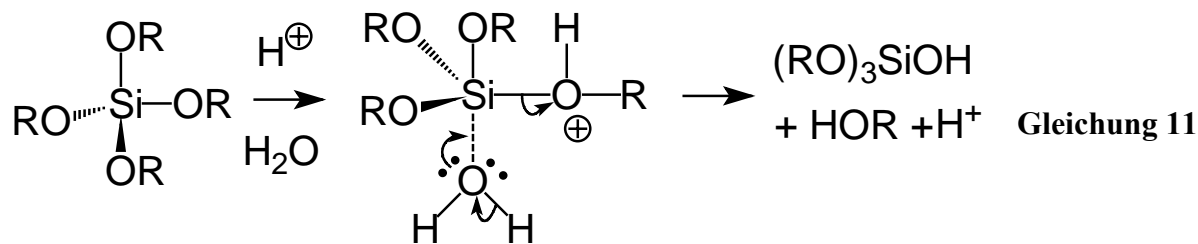
Osterholz [104] bevorzugen einen Übergangszustand mit signifikantem S_N2-Charakter. Das Wassermolekül greift von der Rückseite an und erhält eine positive Teilladung. Die positive Ladung der protonierten Alkoxygruppe wird entsprechend reduziert, was den Alkohol zu einer guten Abgangsgruppe macht. Der Übergangszustand zerfällt durch Eliminierung des Alkohols unter Inversion des Silicium-Tetraeders:



Gleichung 10

Übereinstimmend mit diesem Mechanismus wird die Hydrolysegeschwindigkeit durch Substituenten, die die sterische Behinderung reduzieren, erhöht. Elektronenliefernde Substituenten (z.B. Alkylgruppen), die positive Ladungen stabilisieren können, sollten ebenfalls die Hydrolysegeschwindigkeit erhöhen, aber in geringerem Ausmaß, da das Silicium eine geringe Ladung im Übergangszustand annimmt.

Keefe [102] hat mögliche Konsequenzen der Inversion des Silicium-Tetraeders im Hinblick auf eine Dämpfung der Hydrolyse von Silikatspezies in Polymeren betrachtet. Durch Verwendung von optisch aktiven Monomeren haben Sommer und Mitarbeiter bewiesen, dass eine Inversion während der Hydrolyse von verschiedenen Monomeren einschließlich R₃Si^{*}OCH₃ auftritt. Als generelle Regel tritt Inversion in Substitutionsreaktionen mit guten Abgangsgruppen wie Cl⁻ oder OCOR⁻ auf, deren konjugierte Säuren pK_s-Werte < 6 haben, unabhängig von der Art des Lösungsmittels unter der Voraussetzung, dass das angreifende Reagenz eine basischere Eingangsgruppe als die Abgangsgruppe bildet. Bei schlechteren Abgangsgruppen wie H oder OR, deren konjugierte Säuren einen pK_s-Wert >6 haben, läuft Retention oder Inversion abhängig von der Natur des Katalysatorions und der Polarität des Lösungsmittels ab. Zum Beispiel können Wasserstoffbrückenbindungen des Lösungsmittels die Inversion durch die Aktivierung schlechter Abgangsgruppen begünstigen.

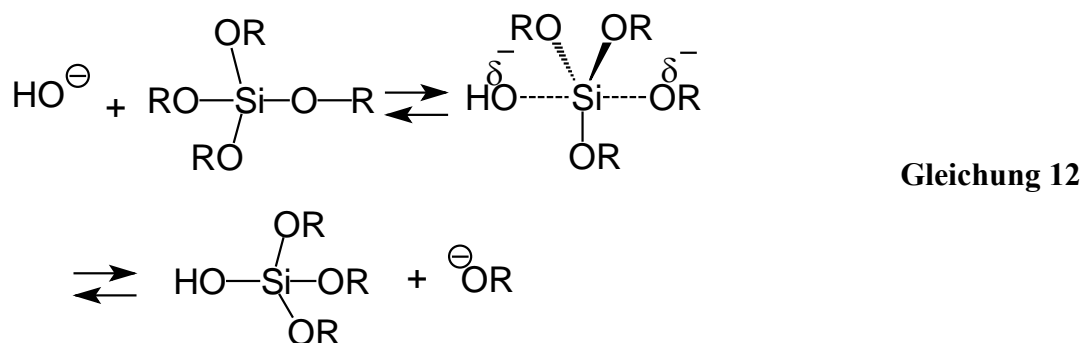


Dieser Mechanismus unterliegt sowohl sterischen als auch induktiven Effekten. Verglichen mit dem oben beschriebenen S_N2 Mechanismus sollten elektronenliefernde Substituenten einen größeren Effekt haben, weil das Silicium im Übergangszustand mehr Ladung trägt.

Der fünffach koordinierte Übergangszustand ist ein einfacher Weg für Substitutionen am Silicium, da aufgrund des im Vergleich zum Kohlenstoff größeren Atomdurchmessers die Siliciumketten flexibler sind [89].

5.8.3.1.5.2. Basenkatalysierte Hydrolyse

Unter basischen Bedingungen ist es wahrscheinlich, dass Wasser dissoziiert und nukleophile Hydroxylanionen in einem schnellen ersten Schritt produziert. Das Hydroxylanion greift dann das Silicium an. Iler [90] und Keefer [102] schlugen einen S_N2 -Si-Mechanismus vor, in dem OH^- OR^- unter Inversion des Siliciumtetraeders ersetzt.



Wie bei der säurenkatalysierten Hydrolyse diskutiert, wird dieser Mechanismus durch sterische und induktive Faktoren beeinflusst; sterische Faktoren sind jedoch wichtiger, da das Silicium im Übergangszustand nur geringe Ladung annimmt.

Die Hydrolyse läuft unter Entfernung eines Alkoxid-Anions ab, was durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Alkoxid-Anion und dem Lösungsmittel unterstützt werden kann.

Da das Silicium formal im Übergangszustand eine negative Ladung trägt, sind die S_N2 -Mechanismen ziemlich empfindlich gegen induktive und sterische Effekte. Elektronenziehende Substituenten wie OH oder OSi helfen, die negative Ladung am Si zu

stabilisieren, was zu einer Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit mit dem Ausmaß der OH-Substitution führt, während elektronenliefernde Gruppen zu einer Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit führen. Da eine Inversion der Konfiguration nicht impliziert wird, kann die Hydrolysegeschwindigkeit auch mit dem Grad der Kondensation zunehmen.

Die Kinetik der Hydrolyse ist erster Ordnung in $[\text{OH}^-]$ und zweiter Ordnung in Bezug auf Wasser und Silikat; es handelt sich also insgesamt eine Reaktion dritter Ordnung [89].

5.8.3.1.5.3. Umesterung, Veresterung und Hydrolyse

Die Hydrolysereaktion ist umkehrbar. Die Rückreaktion ist die Veresterung („Reesterification“). Diese Reaktion läuft nach den gleichen Mechanismen wie die Hydrolyse ab [89].

Beobachtungen des Ausmaßes an Veresterung von Polysiloxanen [95, 118] zeigen, dass sie unter sauren Bedingungen wesentlich weiter abläuft als unter basischen Bedingungen. Dies führte Keefer [102] zu der Schlussfolgerung, dass der basenkatalysierte Mechanismus eine Konfigurationsumkehr einschließt, während der säurenkatalysierte Mechanismus das nicht tut. Es ist wahrscheinlich, dass der erste Schritt der säurekatalysierten Veresterungsreaktion die Protonierung einer Silanolgruppe einschließt, während unter basenkatalysierten Bedingungen der erste Schritt die Deprotonierung eines Alkohols zum Nukleophil OR^- ist. Daher kann die Tendenz zur Veresterung (eher unter sauren als unter basischen Bedingungen) auch von der größeren Leichtigkeit der Protonierung von Silanolgruppen verursacht werden. Die sauren Bedingungen, wie sie normalerweise im Sol-Gel-Prozess verwendet werden (pH 1-3), gestatten eher die Protonierung als die Deprotonierung von Alkoholen unter den üblichen schwach basischen Bedingungen (pH 8-10) [89].

Die Veresterung ist wichtig während des Trocknens der Gele, weil in vielen Lösungsmittelsystemen (z.B. Ethanol und Propanol) überschüssiges Wasser über das Azeotrop, welches einen höheren Dampfdruck als das reine Lösungsmittel oder Wasser hat, vollständig entfernt werden kann. Daher ist auch verständlich, dass Gele, die mit leichtem Wasserüberschuss vollständig hydrolysiert werden, getrocknet trotzdem wesentlich verestert sind [95, 118].

Die Umesterung, bei der eine Alkoxygruppe durch eine andere Alkoxygruppe ersetzt wird, wurde umfassend untersucht [101, 119], da es die übliche Methode zur Herstellung verschiedener Siliciumalkoxide ist.

Im Sol-Gel-Prozess findet die Umesterung häufig statt, wenn Alkoxide in Alkoholen mit unterschiedlichen Alkylgruppen hydrolysiert werden. Zum Beispiel beobachteten Brinker et al. [118] substantielle Umesterung während der säurekatalysierten Hydrolyse von TEOS in n-

Propanol. Umesterung wird auch in Multikomponentensystemen wichtig sein, die unterschiedliche Alkoxide mit unterschiedlichen Alkoxidsubstituenten verwenden. Nachdem die Umesterung abgelaufen ist, hängt die Kinetik der folgenden Hydrolyse von den sterischen und induktiven Effekten der ausgetauschten Alkoxide ab. Der Austausch von Ethoxid durch n-Propoxid in TEOS reduzierte zum Beispiel die Hydrolysegeschwindigkeit [118].

Als Mechanismus für die Umesterung wird ein nukleophiler Mechanismus ähnlich dem der Veresterung vorgeschlagen, nur ist in diesem Fall ein Alkohol- statt einem Wassermolekül beteiligt. Daher sollte auch die Umesterung von sterischen und induktiven Effekten abhängen. Untersuchungen von Uhlmann et al. und Peace et al. zeigen, dass das Ausmaß der Umesterung wesentlich reduziert wird, wenn große sekundäre oder tertiäre Alkohole verwendet werden [120], und dass unter sauren Bedingungen die Umesterung nach partieller oder vollständiger Hydrolyse schneller abläuft, was ebenfalls auf sterische Beschränkungen hinweist [121]. Ähnlich wie im Fall der Veresterung beobachteten Yamane et al. [122] die Umesterung von TMOS unter säurekatalysierten Bedingungen, aber nicht unter Basenkatalyse.

Aus Studien von optisch aktiven Organosiliciumverbindungen wurde bestätigt, dass die Umesterung abhängig ist von der Art der Abgangsgruppe, des Lösungsmittels und des Katalysators und sowohl unter Retention als auch Inversion der Konfiguration ablaufen kann. Da Alkoxide sehr schlechte Abgangsgruppen sind, schlugen Voronkov et al. [101] vor, dass nur in sehr polaren Lösungsmitteln eine ausreichende Separation der Ladung im Übergangszustand erreicht werden kann, um einen S_N2 -Mechanismus zu realisieren, der über Inversion der Konfiguration abläuft. In weniger polaren Lösungsmitteln wird üblicherweise Retention der Konfiguration beobachtet.

Untersuchungen mit isotoopenmarkierten Reagenzien haben gezeigt, dass Silanole hydrolysiert werden können. Wenn Triethylsilanol mit sauerstoffmarkiertem Wasser unter sauren, neutralen oder basischen Bedingungen hydrolysiert wird, wird das Sauerstoffatom des Silanols komplett gegen das Sauerstoffatom des Wassers ausgetauscht [101].

Diese Reaktion ist nicht wichtig im Hinblick auf die Entwicklung der Struktur in Sol-Gel-Systemen; sie zeigt aber, dass alle Substituenten am Silicium recht labil sind und von Änderungen der Konzentration des Alkohols, Wassers, weiterer Lösungsmitteln und der Natur des Katalysators als auch von dem Ausmaß der Kondensation abhängen [89].

5.8.3.2. Kondensation

Die Polymerisation zur Bildung von Siloxanbindungen läuft entweder durch eine alkoholproduzierende Kondensation oder durch eine wasserproduzierende Kondensation ab.

Die Ergebnisse aus verschiedenen Untersuchungen zeigen, dass eine typische Abfolge der Kondensationsprodukte Monomer, Dimer, lineares Trimer, zyklisches Trimer, zyklisches Tetramer und Ringe höherer Ordnung ist. Wie weiter oben bereits beschrieben, bilden die Ringe das Grundgerüst für die Bildung diskreter kolloidaler Partikel, wie sie üblicherweise in wässrigen Systemen beobachtet werden [90].

Diese Abfolge der Kondensation benötigt sowohl Depolymerisation (Ringöffnung) als auch die Verfügbarkeit von Monomeren, welche in der Lösung im Gleichgewicht mit den oligomeren Spezies vorliegen und/oder durch Depolymerisation (Rückreaktionen) produziert werden. In den normalerweise verwendeten Alkohol-Wasser-Lösungen ist die Depolymerisationsgeschwindigkeit niedriger als in wässrigen Medien, besonders bei niedrigem pH [90].

5.8.3.2.1. Effekte des Katalysators

Obwohl die Kondensation thermodynamisch gesehen auch ohne Katalysator ablaufen kann, ist ihre Verwendung besonders bei Organosilanen oft hilfreich. Viele Katalysatoren wurden verwendet: Verbindungen, die sauren oder basischen Charakter haben, aber auch neutrale Salze und Übergangsmetallalkoxide wie $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. In Sol-Gel-Systemen werden meistens Mineralsäuren, Ammoniak, Alkalimetallhydroxide und Fluoridanionen verwendet. Das Verständnis der katalytischen Mechanismen ist häufig kompliziert, da sie durch die steigende Acidität der Silanolgruppen beeinflusst werden. Diese ist wiederum abhängig sowohl vom Grad der Hydrolyse als auch vom Polymerisationsgrad und von Effekten der Rückreaktionen, die mit steigenden Wasser- und Basenkonzentrationen immer wichtiger werden [89].

Verschiedene Untersuchungen [104] zeigten, dass die Reaktionsordnung eins bezogen auf die Konzentration von Säure bzw. Base ist.

Wenn man die Kondensationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert betrachtet, kann man sehen, dass sie beim pH-Wert von 1,5 minimal ist [107]. Stabile (nichtgelierende) Sole werden unter etwas basischeren Bedingungen erhalten. Das Minimum bei pH \sim 2 entspricht dem isoelektrischen Punkt von Kieselgel: die Silanolgruppen an der Oberfläche sind protoniert bzw. deprotoniert bei niedrigerem bzw. höherem pH-Wert [89]. Da Silanole mit dem Fortschritt der Kondensation des Siloxannetzwerks saurer werden, ist die Verschiebung des Minimums von \sim pD 4,5 ($= -\log c(\text{D}_3\text{O}^+)$) bei der Untersuchung der Kondensation von Monomeren $\text{RSi}(\text{OH})_3$ mit D_3O^+ [104]) zu pH 2 (Kondensation von polydispersen Polymeren höherer Ordnung, die zur Gelierung führt [107]) auf die steigende Acidität der Silanole mit dem Grad der Kondensation zurückzuführen. Unabhängig von der Ursache deutet die pH-Abhängigkeit darauf hin, dass bei stärker verknüpften Systemen protonierte und deprotonierte

Silanole in die säuren- und basenkatalysierten Kondensationsmechanismen bei pH-Werten <2 bzw. >2 involviert sind. Unter basischeren Bedingungen, bei denen steigende Gelierungszeiten beobachtet werden, laufen Kondensationsreaktionen ab, aber die Gelierung tritt nicht auf [89]. In diesem pH-Bereich werden Partikel gebildet, die nach Erreichen einer kritischen Größe, durch gegenseitige Abstoßung stabilisiert werden. Diese Region mit hohem pH repräsentiert die Bedingungen unter denen so genannte Stöber-Kieselgelpartikel gebildet werden [96].

Sowohl in wässrigen Systemen als auch in Alkohol-Wasser-Mischungen haben Spuren von HF bemerkenswerten Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Unter pH 2 ist die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration von H^+ und F^- [90].

5.8.3.2.2. Sterische und induktive Effekte auf die Kondensation

Die Kondensation kann über zwei Reaktionen ablaufen, die zwischen verschiedenen Spezies in der Lösung, die in unterschiedlichem Maß hydrolysiert sind, stattfinden kann. Daher sind sterische und induktive Effekte für die Tetraalkoxide nicht gut beschrieben. Die Kondensationsgeschwindigkeit von Triorganosilanolen nahm mit der Zunahme der Länge oder des Verzweigungsgrads des Alkylradikals ab, oder, falls aromatische Gruppen präsent sind, mit ihrer Anzahl [101]. Bei den im Sol-Gel-Prozess normalerweise verwendeten Tetraalkoxiden kann man genauso erwarten, dass Substituenten, die große sterische Hemmung verursachen, die Kondensation verlangsamen. Voronkov et al. [101] berichten jedoch außerdem, dass die Kondensationsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Silanolgruppen an einem Siliciumatom (steigende Acidität des Siliciums) ansteigt. Dieses Ergebnis kann auf Basis von sterischen, induktiven und statistischen Effekten erklärt werden.

In Organosilanen beeinflussen die organischen Substituenten die Acidität der an der Kondensation beteiligten Silanole. Elektronenliefernde Alkylgruppen reduzieren die Acidität des korrespondierenden Silanols. Dies sollte den isoelektrischen Punkt zu höheren pH-Werten verschieben, was signifikant die pH-Abhängigkeit des Kondensationsmechanismus beeinflusst. Umgekehrt erhöhen elektronenziehende Gruppen (-OH oder -OSi) die Acidität des Silanols, und die minimale Kondensationsgeschwindigkeit für oligomere Spezies tritt bei ca. pH 2 auf. Somit bestimmen das Ausmaß an Hydrolyse und Kondensation und, in Organosilanen $[R_xSi(OR)_{4-x}]$ der Wert von x , den Reaktionsmechanismus und definieren, was mit säuren- bzw. basenkatalysierter Kondensation gemeint ist. Generell wird von basenkatalysierter Kondensation gesprochen, wenn der pH größer als ungefähr 2 ist [89].

Obwohl induktive Effekte wichtig sind, behaupten Voronkov et al. [101], dass bei der säurekatalysierten Kondensation von Dialkylsilandiol sterische Effekte vorherrschen. Daher

sind in tetrafunktionellen Alkoxidprecursoren die induktiven Effekte, die sich aus längeren Alkylketten ergeben, wahrscheinlich weniger wichtig.

5.8.3.2.3. Lösungsmittelleffekte

Wie im Kapitel Hydrolyse beschrieben, sind Lösungsmittelleffekte im wesentlichen im Zusammenhang mit Trocknungskontrolladditiven zur schnellen Trocknung von Monolithen ohne Sprünge untersucht worden. Lösungsmittel (oder Additive) können entweder protisch oder aprotisch sein, und viele variieren in ihrer Polarität. Abhängig vom pH-Wert sind entweder protonierte oder deprotonierte Silanole am Kondensationsmechanismus beteiligt. Weil protische Lösungsmittel sich an nukleophil deprotonierte Silanole über Wasserstoffbrücken binden und aprotische Lösungsmittel sich an elektrophil protonierte Silanole binden, dämpfen protische Lösungsmittel die basenkatalysierte Kondensation und beschleunigen die säurenkatalysierte Kondensation. Aprotische Lösungsmittel haben den umgekehrten Effekt [89].

Bedauerlicherweise sind nur wenige Daten verfügbar, um unzweifelhaft den Einfluss des Lösungsmittels auf die Kondensationsgeschwindigkeit zu bestimmen. Artaki et al. [123] untersuchten die Einflüsse von protischen und aprotischen Lösungsmitteln auf die Wachstumsraten von aus TMOS ohne Katalysator hergestellten Polysilikaten ($r=10$). Durch Verwendung von Raman-Spektroskopie wurden qualitative Informationen bezogen auf die Größe der Polysilikatspezies als Funktion der reduzierten Zeit (t/t_{Gel}) für fünf Lösungsmittelsysteme (Methanol, Formamid, Dimethylformamid, Acetonitril und Dioxan) erhalten. Diese Lösungsmittel können als polar protisch (Wasser, Methanol), polar aprotisch (Acetonitril, Dimethylformamid) und unpolar aprotisch (Dioxan) kategorisiert werden.

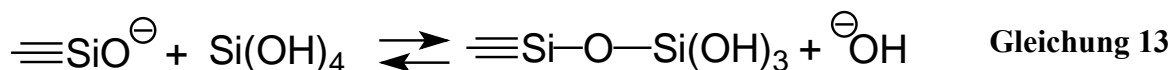
Da Dioxan weder Wasserstoffbrückenbindungen bildet noch den Übergangszustand (vgl. Gleichung 14 im nächsten Kapitel) stabilisiert, sollten Reaktionen in Dioxan die Kondensationsgeschwindigkeit erhöhen und zur Bildung großer, kompakter sphärischer Partikel führen. Die polar aprotischen Lösungsmittel verzögern die Reaktion ein wenig, da sie den Übergangszustand stabilisieren.

Eine zweite wichtige Eigenschaft der Lösungsmittel ist ihre Fähigkeit, die Depolymerisation in den Rückreaktionen zu fördern. Unter Bedingungen, in denen die Depolymerisation unterdrückt wird, führt die Kondensation eher zu molekularen Netzwerken, während unter die Depolymerisation fördernden Bedingungen Restrukturierungen auftreten, die zu stark kondensierten kolloidalen Partikeln führen [89].

5.8.3.2.4. Kondensationsmechanismen

5.8.3.2.4.1. Basenkatalysierte Kondensation

Der am breitesten akzeptierte Mechanismus der Kondensationsreaktion umfasst den Angriff eines nukleophilen deprotonierten Silanols auf eine neutrale Spezies.



Diese Reaktion läuft auch über den isoelektrischen Punkt hinaus ab, wo die Oberflächensilanole abhängig von ihrer Acidität deprotoniert werden. Die Acidität eines Silanols hängt von den anderen Substituenten des Siliciumatoms ab. Wenn basische OR- und OH-Gruppen durch OSi ersetzt werden, erhöht die reduzierte Elektronendichte am Si die Acidität des Protons der verbleibenden Silanolgruppen. Daher bevorzugt dieser Reaktionsmechanismus Reaktionen zwischen größeren, höher kondensierten Spezies, die saure Silanole enthalten und kleineren, weniger schwach verzweigten Spezies. Die Kondensationsgeschwindigkeit ist maximal in der Nähe des neutralen pH, wo signifikante Konzentrationen von sowohl protonierten als auch deprotonierten Silanolen existieren. Eine minimale Geschwindigkeit wird in der Nähe des isoelektrischen Punkts beobachtet [89].

Es wird angenommen [123], dass der basenkatalysierte Kondensationsmechanismus penta- oder hexakoordinierte Silicium-Zwischenprodukte oder Übergangszustände einschließt.

Auch Reaktionen unter erhöhtem Druck lassen fünffach koordinierte Übergangszustände plausibel erscheinen [123] (Gleichung 14).



5.8.3.2.4.2. Säurekatalysierte Kondensation

Da in wässrigen Kieselgelsystemen eine Abnahme der Gelierungszeit unterhalb des isoelektrischen Punkts von SiO_2 -Teilchen beobachtet wird, wird allgemein angenommen, dass die säurekatalysierte Kondensation protonierte Silanolspezies involviert. Die Protonierung der Silanolgruppe macht das Silicium electrophiler und somit empfänglicher für einen nukleophilen Angriff. Die am stärksten basischen Silanolspezies (Silanolgruppen an Monomeren oder schwach verzweigten Oligomeren) werden am wahrscheinlichsten protoniert. Daher werden Kondensationsreaktionen bevorzugt zwischen neutralen Spezies und protonierten Silanolen an Monomeren oder als Endgruppen von Ketten auftreten [89].

Weil die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen für basen- und säurekatalysierte Kondensation beide fünffach oder sechsfach koordinierte Übergangszustände enthalten, wird die Kinetik der Kondensationsreaktion sowohl durch sterische als auch durch induktive Effekte beeinflusst. Substituenten am Silicium, die die sterische Hinderung im Übergangszustand reduzieren, werden die Kondensation beschleunigen. Große Gruppen am Silicium oder partielle Kondensation des Siliciums werden die Kondensation verzögern. Der Austausch von elektronenliefernden OR-Gruppen durch die immer stärker elektronenziehenden Gruppen OH und OSi stabilisiert die negative Ladung des anionischen Nucleophils, welches an der basenkatalysierten Reaktion beteiligt ist, und sollte daher die Kinetik beschleunigen. Die gleiche Argumentation führt zu der Hypothese, dass weitgehende Hydrolyse und Kondensation den positiv geladenen Übergangszustand der säurekatalysierten Kondensation destabilisiert und somit die Kinetik hemmt [89].

5.8.3.2.4.3. Effekte der Depolymerisation

Die Alkoholyse und Hydrolyse der Siloxanbindungen bieten eine Möglichkeit zu Bindungsbruch und Umordnung, was die Gelegenheit zu einer kontinuierlichen Umstrukturierung der wachsenden Polymere eröffnet. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Siloxanbindung zeigt eine starke pH-Abhängigkeit. Erhöht man den pH-Wert von 3 auf 8, steigt die Geschwindigkeitskonstante für die Auflösung um drei Größenordnungen; gleichzeitig sinkt auch die Gelzeit. Durch Zugabe der zu den Alkoxiden konjugierten Alkohole kann die Löslichkeit der Silikate auf ein Zwanzigstel abgesenkt werden [90].

Klemperer und Mitarbeiter [124] haben gezeigt, dass Alkoholyse unter basischen Bedingungen auftritt, was zu einer Umordnung der Siloxanbindungen führt. Diese Reaktion ist dafür verantwortlich, dass unter basenkatalysierten Bedingungen unhydrolysierte

Monomere bis über den Gelpunkt hinaus bestehen, selbst bei überstöchiometrischen Wassermengen. Diese Reaktion ist wichtig für die Reifung des Gels.

5.8.3.3. pH-Abhängigkeit

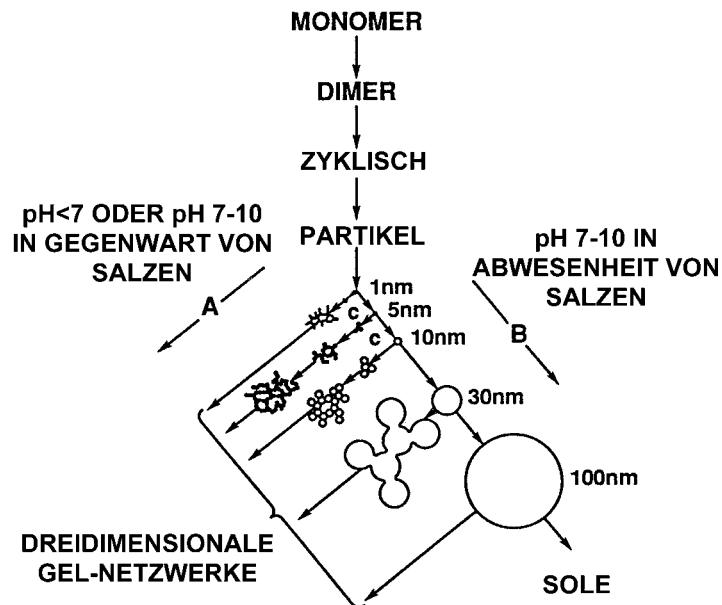


Abbildung 13: Abhängigkeit der Struktur der Nanopartikel vom pH-Wert der Lösung [90]. Die Monomere wachsen über Dimere und zyklische Zwischenstufen zu Partikeln heran. In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Anwesenheit von Salzen bilden sich dann entweder größere Partikel oder dreidimensionale Netzwerke.

Iler unterteilt den Polymerisationsprozess in drei pH-Bereiche: <2 , $2-7$, >7 (vgl. Abbildung 14). pH 2 ist eine Grenze, weil der Punkt ohne Oberflächenladung (Point of zero charge) und der isoelektrische Punkt, an dem die elektrophoretische Mobilität der Kieselgelpartikel null ist, beide in dem Bereich von pH 1-3 sind. pH 7 ist eine weitere Grenze, da sowohl die Löslichkeit als auch die Auflösungsgeschwindigkeit bei oder über pH 7 maximal ist und weil die Kieselgelpartikel oberhalb pH 7 bevorzugt ionisiert sind, so dass Partikelwachstum ohne Aggregation oder Gelierung auftritt (Abbildung 13).

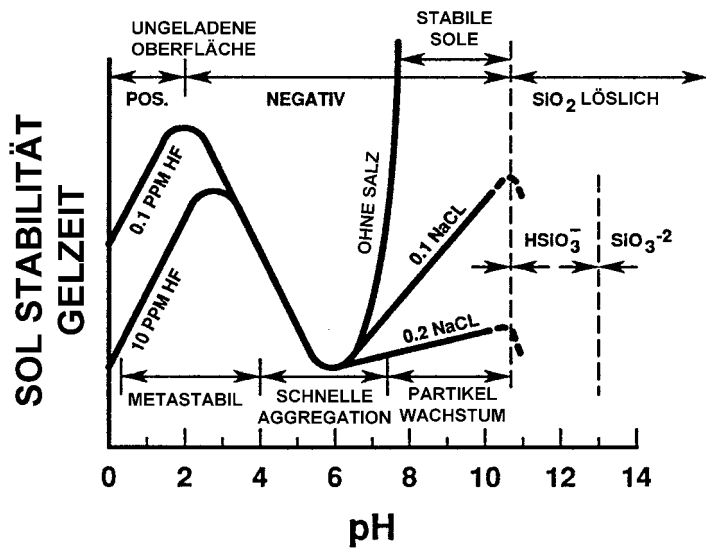
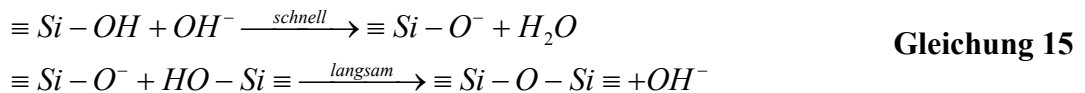


Abbildung 14: Stabilität von SiO₂-Solen in Abhängigkeit vom pH-Wert [90]

5.8.3.3.1. Polymerisation bei pH 2-7

Da die Sol-Stabilität von pH 2 bis pH 6 kontinuierlich abnimmt, wird angenommen, dass oberhalb des isoelektrischen Punkts die Kondensationsgeschwindigkeit von [OH⁻] nach der folgenden Gleichung abhängt.



In jeder Verteilung von Silikatmolekülen sind die am meisten sauren Silanole (und daher die mit der höchsten Wahrscheinlichkeit, nach der Gleichung oben deprotoniert zu werden) die in den am höchsten kondensierten Molekülen. Daher erfolgt Kondensation nach der zweiten Gleichung bevorzugt zwischen höher kondensierten Molekülen und weniger hoch kondensierten neutralen Molekülen. Dies heißt, dass der Anteil an Dimeren gering ist, aber sobald Dimere gebildet werden, reagieren sie bevorzugt mit Monomeren, um Trimere zu bilden, welche ihrerseits mit Monomeren zu Tetrameren reagieren. An diesem Punkt ist die Zyklisierung wegen der räumlichen Nähe der Kettenenden und der Abreicherung an Monomeren schnell. Das weitere Wachstum läuft durch Addition von Molekülen mit geringerem Molgewicht an höher kondensierte Moleküle und durch die Aggregation von kondensierten Spezies zu Ketten und Netzwerken ab.

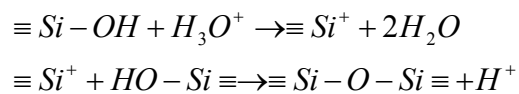
5.8.3.3.2. Polymerisation bei pH über 7

Oberhalb pH 7 läuft die Polymerisation nach dem gleichen nukleophilen Mechanismus ab. Da die kondensierten Spezies aber leichter ionisiert werden können und daher sich gegenseitig abstoßen, läuft das Wachstum hauptsächlich über die Addition von Monomeren an höher kondensierte Partikel, und weniger durch Aggregation von Partikeln. Partikel mit 1-2 nm Durchmesser werden in wenigen Minuten bei $\text{pH} > 7$ gebildet. Oberhalb pH 12, wo die meisten Silanole deprotoniert werden, bestehen die primären Bausteine überwiegend aus zyklischen Trimeren und Tetrameren. Zyklische Trimere sind stabil in diesem pH-Bereich, denn die planare, zyklische Konfiguration lässt die stärkste Ladungstrennung zwischen den deprotonierten Gruppen zu.

In Abwesenheit von Salz tritt keine Kettenbildung oder Aggregation auf, da sich die Partikel gegenseitig abstoßen. Stabile Sole mit großen Partikelgrößen können präpariert und für industrielle Anwendungen hergestellt werden (siehe auch [125]). Die Zugabe von Salz reduziert die Dicke der Doppelschicht bei einem gegebenen pH-Wert und verringert so die Gelierungszeit dramatisch. Faktoren, die die Stabilität des Sols bestimmen, werden im folgenden Kapitel beschrieben.

5.8.3.3.3. Polymerisation unter pH 2

Wie oben beschrieben, stellt pH 2 einen metastabilen Bereich dar, wo die beobachteten Gelierungszeiten recht lang sind. Unter pH 2 ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der Konzentration von H^+ proportional [90]. Obwohl Iler und auch andere vorschlagen, dass der säurekatalysierte Polymerisationsprozess über eine Silikonium ($=\text{Si}^+$)-Zwischenstufe abläuft,



wird im folgenden Abschnitt gezeigt, dass die Kondensation wahrscheinlicher über ein assoziatives Zwischenprodukt ($=\text{SiO}(\text{H})\text{R}(\text{OH}_2)^+$) abläuft.

Sich entwickelnde Gelnetzwerke setzen sich aus größtenteils kleinen Primärpartikeln zusammen. Spuren von F^- oder die Zugabe von HF senken die Gelierungszeiten und erzeugen Gele ähnlich denen, die oberhalb von pH 2 gebildet werden. Wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, sind F^- und OH^- gleich groß und haben den selben Einfluss auf das Polymerisationsverhalten.

5.8.3.4. Strukturelle Entwicklung

5.8.3.4.1. Wachstumsmodelle

Die vorigen Abschnitte haben gezeigt, dass sich unter den meisten Bedingungen der Sol-Gel-Synthese im 1-200 nm Bereich keine einheitlichen Partikel mit euklidischer Geometrie entwickeln, sondern verzweigte Strukturen, die am besten mit massen- oder oberflächenfraktalen Dimensionen beschrieben werden.

5.8.3.4.2. Kinetische Wachstumsmodelle

Kelts et al. [126] untersuchten mit ^{29}Si -NMR zu einem relativ späten Zeitpunkt im Gelierungsprozess ($t/t_g = 0,9$) Sole, die einen unterschiedlichem pH-Wert hatten. Es zeigte sich, dass auch relativ spät im TEOS-Gelierungsprozess bei pH = 5 und 7 noch hohe Konzentrationen an Monomeren vorhanden sind. Dies stützt die Hypothese, dass die Wachstumsprozesse nach dem Cluster-Monomer-Ansatz ablaufen. Bei pH 1 liegen fast nur $Q^2 - Q^4$ Spezies vor. Es ist augenscheinlich, dass saure Bedingungen die Hydrolyse befördern (und so die Polymerisation fördern), aber die Kondensation unterdrücken: bei pH 1 ist das System zu 100 % polymerisiert, aber nur zu 26 % tetrasubstituiert (Q^4). Die Monomere sind schon zum Zeitpunkt $t/t_g = 0,01$ verbraucht. Basischere Bedingungen haben den umgekehrten Effekt: bei pH 6,8 ist das System nur zu 26 % polymerisiert, aber 59 % der Polymerspezies sind tetrasubstituiert. Unhydrolysierte Monomere stellen hauptsächlich die Q^0 Spezies [118]. Ein Grund für die lange Verfügbarkeit von Monomeren kann die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Siloxanbindungen sein, die zwischen pH 4 und 7 über drei Größenordnungen wächst [90]. Da die Hydrolyse bevorzugt bei weniger hoch kondensierten Q^1 -Plätzen abläuft, sind die Monomere das hauptsächliche Nebenprodukt der Hydrolyse. Weiterhin läuft die alkoholproduzierende Kondensation langsamer als die wasserproduzierende ab [127, 128], weshalb unhydrolysierte oder teilweise hydrolysierte Monomere in der Lösung auch noch nach dem Gelpunkt vorhanden sein können. Vermutlich tragen diese Faktoren in Kombination zur langen Verfügbarkeit von Monomeren bei neutralen oder basischen Bedingungen bei.

Wie weiter oben beschrieben, läuft die Kondensation oberhalb von pH 2,0 bevorzugt zwischen einer nukleophil deprotonierten Silanolspezies und einer neutralen Spezies ab. Die am höchsten kondensierten Spezies sind die sauersten und daher am wahrscheinlichsten deprotoniert. Umgekehrt sind die am wenigsten kondensierten Spezies, die Monomere, am

wenigsten wahrscheinlich deprotoniert. Somit wird das Wachstumsmodell bei $\text{pH} > 2$ in Richtung Monomer-Cluster verschoben [89].

Es gibt zwei Ansätze, den Transport von Monomeren zum Cluster zu beschreiben. Einerseits gibt es das diffusionslimitierte Modell, bei dem Monomere durch Brown'sche Bewegungen zum Cluster transportiert werden und bei der ersten Berührung reagieren. Dies würde zu stark verzweigten Strukturen führen. Andererseits gibt es einen reaktionslimitierten Ansatz, bei dem die Monomere nicht beim ersten Kontakt mit dem Cluster reagieren. Die Kondensation an einer bestimmten Stelle hängt eher von den lokalen Gegebenheiten ab als von der Gesamtstruktur.

In Silikaten ist die Geschwindigkeit der Kondensation so klein, dass das Wachstum unter reaktionslimitierten Bedingungen abläuft [129]. Daher werden bei neutralen und basischen Bedingungen (pH 5-10) kompakte glatte Strukturen erwartet.

Keefe [129, 130] zeigte durch SAXS-Untersuchungen, dass mit steigendem Wasser:TEOS-Verhältnis r die Strukturen glatter werden.

Bei neutralem pH ist die Hydrolysegeschwindigkeit minimiert. Etherbildende Kondensation ist verboten und die Geschwindigkeit der alkoholbildenden Kondensation ist niedriger als die der wasserbildenden Kondensation. Daher verhalten sich unhydrolysierte Alkoxidplätze, die bei neutralem pH am verbreitetsten sind, als temporäre Kondensationsverhinderer. Keefe behauptet, dass, sobald unhydrolysierte Plätze im Cluster eingebaut sind, deren Hydrolyse durch sterische Faktoren verhindert wird [129].

Eine Erhöhung des pH über 7 und/oder die Erhöhung des r -Wertes lässt die Hydrolyse bei allen kondensierten Spezies Q^1 - Q^3 vollständiger ablaufen, somit sind alle Plätze im Cluster reaktiver [89].

Cluster-Cluster-Modelle [131] können das Verhalten für pH um 2 erklären. Diese Modelle beschreiben ein Wachstum, dass aus der zufälligen Bewegung eines „Sees“ an Monomeren entsteht, die aufgrund der zufälligen Bewegung eine Anzahl an Clustern bilden. Diese Cluster wachsen durch Kondensation untereinander oder durch Reaktion mit den verbliebenen Monomeren. Unter diffusionslimitierten Bedingungen binden sich die Cluster beim ersten Kontakt irreversibel aneinander, während unter reaktionslimitierten Bedingungen die Wahrscheinlichkeit einer Bindungsbildung kleiner als eins ist. Verglichen mit der Aggregation nach dem Monomer-Cluster-Modell erzeugt die gegenseitige Abschirmung zusammenstoßender Cluster sehr offene, fraktale Strukturen; und das auch unter reaktionslimitierten Bedingungen [132]. Im Gegensatz zum Monomer-Cluster-Wachstum entstehen beim Cluster-Cluster-Wachstum Objekte ohne offensichtliches Zentrum.

Cluster-Cluster-Wachstum entsteht, wenn es keine kontinuierliche Quelle für Monomere gibt und wenn es keinen Mechanismus gibt, der hauptsächlich die Kondensation zwischen Spezies mit hohem und niedrigem Molekulargewicht bevorzugt. Solche Voraussetzungen gibt es unter sauren Reaktionsbedingungen. Bei pH 1 ist die Lösung zum Zeitpunkt $t/t_{Gel} = 0,9$ an Monomeren abgereichert, trotzdem ist die Konzentration von Q^4 Spezies niedriger als bei neutralen Bedingungen. In der Tat sind die Monomere schon wesentlich verbraucht zum Zeitpunkt $t/t_{Gel} \geq 0,01$ [126]. Unter stark sauren Bedingungen ist die Hydrolyse lange vor dem Gelpunkt abgeschlossen. Dies bedeutet, dass die Kondensationsgeschwindigkeit im Vergleich zur Hydrolysegeschwindigkeit klein ist. Unter ungefähr pH 3 ist die Depolymerisation minimiert. Unterhalb von etwa pH 2, dem isoelektrischen Punkt von Kieselgel, läuft die Kondensation nach einem Mechanismus ab, der protonierte Silanol- oder Alkoxidspezies beinhaltet [89].

Diese kombinierten Faktoren deuten darauf hin, dass die Hydrolyse schon zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion abgeschlossen ist. Da alle Spezies hydrolysiert sind, können sie alle in Form von Dimeren und anderen Oligomeren mit niedrigem Molekulargewicht kondensieren und so schnell die Lösung an Monomeren abreichern. Die Kondensation läuft über die am stärksten basischen Silikatspezies, also Monomeren (Q^0) oder Endgruppen von Ketten (Q^1), ab. Wenn die Monomere verbraucht sind, ereignet sich die Kondensation bevorzugt zwischen Q^1 -Spezies und saureren Q^2 - und Q^3 -Spezies (Kettenenden reagieren mit Kettenmitten), was zu offenen, zufällig verzweigten Strukturen führt. Da die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Siloxanbindung niedrig ist und Umlagerungen unterdrückt sind, sind keine Monomere zum Füllen der Lücken verfügbar, nachdem die ursprüngliche Monomerquelle verbraucht ist. Somit dominiert der reaktionslimitierte Cluster-Cluster-Mechanismus schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt im Kondensationsprozess, was zu sehr offenen fraktalen Strukturen führt [89].

Der Mechanismus der reaktionslimitierten Cluster-Aggregation ist auch bei Zweischnitt-Verfahren gesichert, bei denen der erste Schritt säurekatalysierte Hydrolyse mit unterstöchiometrischen Zugaben an Wasser ($r < 2$) umfasst. Unter diesen Bedingungen haben Assink und Kay [133] gezeigt, dass die Kondensation einsetzt, bevor die Hydrolyse vollständig abgeschlossen ist. Das Wasser ist zu schnell verbraucht, um eine Verteilung an partiell hydrolysierten Monomeren zu produzieren, die anschließend zu Oligomeren mit geringem Molekulargewicht kondensieren. Das Wachstum wird aufhören, sobald sämtliches verfügbares Wasser und die Silanole reagiert haben. Die Zugabe von Wasser und einem Katalysator (Säure oder Base) in einem zweiten Schritt ($r > 4$) verursacht die Hydrolyse von

allen verbliebenen Alkoxidplätzen, was alle Plätze gleich reaktiv macht [134]. Die anschließende Kondensation geschieht hauptsächlich zwischen Oligomerspezies (Cluster-Cluster-Wachstum). In Zweischnitt-Verfahren mit basischen Bedingungen ist die Umstrukturierung durch Auflösen von Siloxanbindungen und Re-Präzipitation oder Umverteilung nicht ausreichend stark vor der Gelierung, um Bedingungen für Monomer-Cluster-Wachstum zu schaffen [89].

Bezogen auf die strukturelle Entwicklung ist die wichtigste Eigenschaft des säurekatalysierten Wachstumsmechanismus, dass bei den meisten oligomeren Spezies die Kondensation eigentlich irreversibel ist. Feine, fraktale Strukturen sind daher kinetisch stabilisiert, weil es keinen Mechanismus für die Restrukturierung gibt und nur wenig an Monomer verfügbar ist, um Hohlräume zu füllen. Im Gegensatz zu den basischen Bedingungen, in denen Auflösung und Re-Präzipitation und der Kondensationsmechanismus (Monomer-Cluster-Wachstum) zu einer „invertierten“ Q-Verteilung führt (es sind hauptsächlich Q^0 und Q^4 Spezies vorhanden), produzieren saure Bedingungen eine Verteilung an $Q^1 - Q^4$ -Spezies, wie bei der klassischen Polykondensation von tetrafunktionalen Monomeren erwartet wird. Die Unumkehrbarkeit der Kondensation für die entstehenden Silikatstrukturen wurde von Iler [90] vorhergesagt.

5.8.3.4.3. Rheologische Untersuchungen

Obwohl rheologische Untersuchungen die Gesamteigenschaften einer Lösung charakterisieren, kann die Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von Konzentration, Molekulargewicht oder Scherrate verwendet werden, um Strukturinformationen auf recht kurzen Längenskalen zu erhalten. Qualitative rheologische Untersuchungen wurden an vielen Sol-Gel-Silikatsystemen durchgeführt. Zum Beispiel wird der Gelpunkt häufig in Untersuchungen als der Punkt identifiziert, an dem die Lösung die Eigenschaften einer Flüssigkeit verliert, also keine Bewegung mehr beobachtet wird, wenn der Behälter gekippt wird. Viele quantitative Viskositätsmessungen wurden ebenfalls durchgeführt. In diesen Untersuchungen wird der Gelpunkt oft definiert als die Zeit, an der ein abrupter Anstieg der Viskosität beobachtet wird [98]. Messungen der Viskosität über die Zeit werden verwendet, um die Alterungsbedingungen festzulegen, die benötigt werden, um Fasern oder dünne Blätter direkt aus der Lösung zu ziehen. Laut Sacks und Sheu [135] waren allerdings die meisten gemessenen Viskositäten nicht korrekt kalibriert, da keine Engspalt-Viskosimeter verwendet wurden und so die Scherraten schlecht definiert waren.

Die Viskosität ändert sich mit der Alterung des Gels. Zuerst zeigt eine Mischung mit einem r -Wert von 2 und einem Ethanol/Wasser-Molverhältnis von 5,8, die mit 0,1 molarer Salpetersäure katalysiert wurde [135], Newton'sches Verhalten (Scherrate unabhängig von

Viskosität), gefolgt von einem Zeitraum mit scherverdünnendem Verhalten (Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab). Weiteres Altern führt nach entsprechender Vernetzung zur Ausbildung einer Fließgrenze und einer Hysterese in der Scherstress-gegen-Scherraten-Kurve, was auf thixotropes Verhalten hinweist.

Diese Änderungen sind denen ähnlich, die in wenig stabilen Systemen beobachtet werden, wenn der Volumenanteil der Partikel erhöht wird. Bei niedriger Partikelkonzentration ist die Viskosität weitgehend unbeeinflusst durch Partikel-Partikel-Interaktion und Newton'sches Verhalten wird beobachtet. Alterung führt zu aggregierten Strukturen, was zu einem Anstieg der Viskosität durch immobilisierte Flüssigkeit führt. Wenn die Scherrate erhöht wird zerbrechen diese empfindlichen Aggregate, setzen die gefangene Flüssigkeit frei und reduzieren somit die Viskosität. Dieses korrespondiert mit pseudo-elastischem Verhalten. Weitere Alterung führt zu ausgeprägter Netzwerkbildung, die zu elastischem Verhalten führt, wie an der Streckgrenze in der Scherspannung vs. Scherratenkurve abzulesen ist. Nachdem die Streckgrenze („yield stress“) überschritten wird, werden scherverdünnendes Verhalten und eine Hysterese beobachtet (thixotropes Fließverhalten).

5.8.3.4.4. pH-Abhängigkeit der Strukturentwicklung

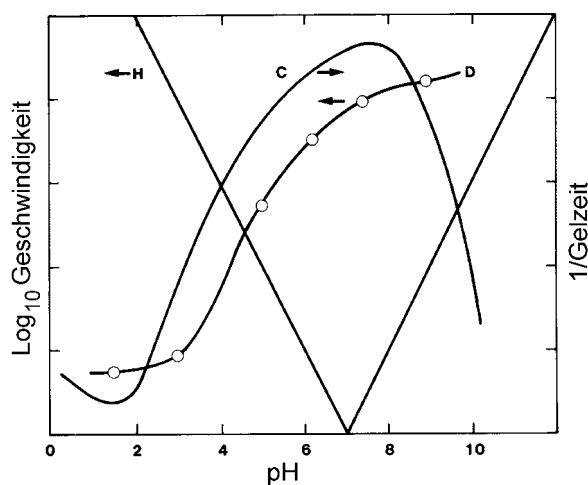


Abbildung 15: Schematische Darstellung der pH-Abhängigkeit von Hydrolyse (H), Kondensation (C) und Auflösung (D) für einen willkürlichen Wert von $r=1,5$ [136]

Zur Betrachtung der Strukturentwicklung ist es informativ, die pH-Abhängigkeit der Hydrolyse, Kondensation und Depolymerisation (Auflösung) zu betrachten. Dies wurde von Brinker [136] für $r=1,5$ exemplarisch gezeigt (siehe Abbildung 15).

5.8.3.4.4.1. Strukturelle Weiterentwicklung bei niedrigem pH-Wert

Unter pH 2 laufen sowohl Hydrolyse als auch Kondensation als bimolekulare nukleophile Substitution (S_N2 -Si) über protonierte Alkoxidgruppen ab. Unter diesen Bedingungen ist die Hydrolysegeschwindigkeit im Vergleich zur Kondensationsgeschwindigkeit groß. Bei r -Werten größer als 4 kann man davon ausgehen, dass die Hydrolyse zu einem frühen Zeitpunkt weitgehend abgeschlossen ist. Nachdem die Monomere verbraucht sind ($t/t_{Gel} \geq 0,01$), läuft die Kondensation zwischen vollständig hydrolysierten Spezies über reaktionsbegrenzende Cluster-Cluster-Aggregation ab, was zu schwach verzweigten Strukturen führt, die durch eine fraktale Massendimension $d_f \approx 2$, charakterisiert sind. Weil die Geschwindigkeit der Auflösung (Hydrolyse der Siloxanbindung) von Trimeren und höheren Polysilikatspezies klein ist, laufen die Kondensationsreaktionen nahezu irreversibel ab. Somit sind die dünnen, nicht im Gleichgewicht befindlichen Strukturen kinetisch stabilisiert: Da Bindungslösungen nicht auftreten, können sie sich nicht umstrukturieren, und es gibt keine Quelle an Monomeren, um die Hohlräume zu füllen [89].

Wenn die Hydrolyse mit unterstöchiometrischen Mengen an Wasser ($r < 4$) durchgeführt wird, beginnt die Kondensation bevor die Hydrolyse abgeschlossen ist. Es wird erwartet, dass die Kondensation zwischen unvollständig hydrolysierten Spezies ebenfalls in einem Cluster-Cluster-Prozess abläuft; weil die Geschwindigkeit der alkoholproduzierenden Kondensation kleiner ist als die der wasserproduzierenden, reflektiert das Kondensationsmuster das Muster der Hydrolyse. Unhydrolysierte OR-Gruppen reduzieren effektiv die Funktionalität und fördern so die Bildung schwächer verzweigter Strukturen. Schwach verzweigte „ausgedehnte“ Strukturen erhöhen die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität und die Abhängigkeit der intrinsischen Viskosität von der mittleren molaren Masse M_N der Polymere. Da die etherbildende Kondensation unwahrscheinlich ist, können unhydrolysierte ausgedehnte Strukturen hoch konzentriert werden ohne zu gelieren. Diese konzentrierten Systeme zeigen hohe Viskositäten, wie sie für die Spinnbarkeit benötigt werden.

Wenn mehr Wasser in einem zweiten Hydrolyseschritt zugefügt wird, läuft die Hydrolyse schnell vollständig ab, was alle Plätze gleich reaktiv macht. Die Kondensation der vollständig hydrolysierten Oligomere läuft durch reaktionslimitierte Cluster-Cluster-Aggregation [89].

5.8.3.4.4.2. Strukturelle Weiterentwicklung bei hohem pH-Wert

Oberhalb von pH 7 laufen Hydrolyse und Kondensation durch bimolekulare nukleophile Substitutionen unter Einbeziehung von OH^- beziehungsweise $\equiv SiO^-$ Anionen ab. Bei r -Werten größer als 4 wird erwartet, dass die Hydrolyse aller Polymerspezies vollständig

abläuft. Ablösungsreaktionen, die bevorzugt an schwach verzweigten Q^1 -Plätzen auftreten, bieten eine kontinuierliche Quelle an Monomeren. Da die Kondensation bevorzugt zwischen schwach sauren Spezies, die dazu neigen, protoniert zu werden, und stark sauren Spezies, die deprotoniert sind, auftritt, findet das Wachstum in erster Linie durch Monomer-Cluster-Aggregation statt. Auflösungs- und Umverteilungsreaktionen bilden eine Quelle für Monomere, die für das Monomer-Cluster-Wachstum benötigt werden, und sichern so reaktionslimitierte Bedingungen. Dies ist äquivalent zum Mechanismus von Keimbildung und -wachstum und führt zu kompakten Strukturen nahe des Gleichgewichts, die nicht fraktal sind [89].

5.8.3.4.4.3. Strukturelle Weiterentwicklung bei mittleren pH-Bedingungen

Mittlere pH-Werte (3-8) stehen für Bedingungen, in denen ein Spektrum von Übergangsstrukturen erwartet werden kann. Die Auflösungs- und Kondensationsgeschwindigkeiten steigen sanft mit dem pH-Wert, während die Hydrolysegeschwindigkeit ein Minimum bei ungefähr neutralem pH durchläuft. Steigende Wasser-zu-Si-Verhältnisse r erhöhen die Auflösungs- und Hydrolysegeschwindigkeiten für jeden pH-Wert.

Wenn man als Beispiel den neutralen pH betrachtet: Bei $r \ll 4$ läuft die Kondensationsreaktion am Anfang zwischen unvollständig hydrolysierten Spezies ab. Die Hydrolyse ist geschwindigkeitsbestimmend, daher reflektiert das Kondensationsschema das Schema der Hydrolyse. Nach Gleichung 13 läuft die basenkatalysierte Kondensationsreaktion bevorzugt zwischen sauren, deprotonierten Spezies und weniger sauren protonierten Spezies ab. Somit ist es wahrscheinlicher, dass die hydrolysierten Spezies mit einem größeren Cluster kondensieren, als mit sich selbst. Depolymerisations- und Umverteilungsreaktionen liefern eine zusätzliche Quelle an Monomeren, die genauso bevorzugt mit Clustern kondensieren. Eine Erhöhung von r bewirkt einen Anstieg bei den Hydrolyse- und Auflösungsgeschwindigkeiten, die beide die Bildung kompakterer Strukturen fördern.

Unterhalb pH 7 steigt die Hydrolysegeschwindigkeit an und die Geschwindigkeiten der Auflösung und Kondensation sinken. Hydrolyse läuft nach einem säurekatalysierten Mechanismus mit einem basischen, protonierten Alkoxy substituenten ab. Die Kondensation läuft nach einem basenkatalysierten Mechanismus mit einem sauren deprotonierten Silanol ab. Daher läuft die Hydrolyse bevorzugt bei Monomeren und schwach verzweigten Oligomeren ab, die nach und nach bevorzugt mit Clustern kondensieren. Die Verfügbarkeit von Monomeren in späteren Stadien der Reaktion nimmt mit dem pH ab, daher ändert sich der vorherrschende Wachstumsmechanismus von Monomer-Cluster zu Cluster-Cluster mit

sinkendem pH-Wert und fortschreitender Reaktionszeit. Unterhalb von pH 4 wird der Kondensationsprozess fast unumkehrbar und schwächer verzweigte Strukturen dominieren. Zwischen pH 7 und 8 steigen die Auflösungs- und Hydrolysegeschwindigkeiten an. Umstrukturierungsreaktionen liefern einen beständigen Nachschub an Monomeren und sorgen dafür, dass reaktionslimitierte Bedingungen erreicht werden. Offensichtlich ist der Mechanismus bei ausreichend hohem r der wässrigen Silikatpolymerisation ähnlich, und glatte kolloidale Partikel sollten sich bilden [89].

5.8.3.5. Zusammenfassung Hydrolyse und Kondensation

Es herrscht generelle Übereinstimmung, dass sowohl Hydrolyse als auch Kondensation unter säure- und basekatalysierten Bedingungen immer nach einem S_N2 -Mechanismus bezüglich der Reaktanden ablaufen; nur die vorgelagerten Schritte zur Lockerung der Bindung laufen jeweils anders ab. Dem säurekatalysierten Mechanismus geht die schnelle Protonierung der OR- oder OH-Substituenten am Si voraus, während unter basischen Bedingungen Hydroxyl- oder Silanolat-Anionen direkt das Si angreifen. Statistische und sterische Effekte sind wahrscheinlich höchst wichtig in ihrem Einfluss auf die Kinetik; induktive Effekte sind jedoch nachweisbar bei der Hydrolyse von Organoalkoxysilanen [89].

Im Hinblick auf die Strukturentwicklung können viele der beobachteten Trends (z.B. Ausmaß an Verzweigkeit, partikulare Gele vs. Polymergele) verstanden werden, wenn man die pH-Abhängigkeit und die Abhängigkeit von der Wasserkonzentration der Hydrolyse-, Kondensations- und Auflösungsgeschwindigkeit betrachtet [89].

5.8.4. Gelierung

Die im Kapitel Hydrolyse und Kondensation diskutierten Reaktionen führen zum Wachstum von Clustern, die letztendlich zusammenstoßen und sich zu einem Gel verbinden. Gele werden manchmal als stark oder schwach klassifiziert, abhängig davon, ob die Bindungen in der festen Phase permanent oder reversibel sind. Jedoch ist dieser Unterschied, wie Flory [137] anmerkt, nur ein Unterschied in der Zeitskala. Auch kovalente Siloxanbindungen in Kieselgel können gespalten werden, was bei den Gelen zu langsamer, irreversibler Deformation führt. Somit laufen die Reaktionen, die zur Gelierung führen, noch lange nach dem Gelpunkt, erlauben Fließen und bewirken leichte Änderungen in der Struktur und den Eigenschaften des Gels.

Die einfachste Beschreibung der Gelierung ist, dass Cluster durch Kondensation von Polymeren oder Aggregation von Partikeln wachsen, bis die Cluster zusammenstoßen. Anschließend bilden sich Bindungen zwischen den Clustern, die einen einzigen Riesencluster

bilden, der dann Gel genannt wird. Dieser große übergreifende Cluster („Spanning Cluster“) durchmisst den gesamten Behälter, in dem er aufbewahrt wird, so dass das Sol nicht fließt, wenn der Behälter gekippt wird. In dem Augenblick der Gelbildung sind noch viele Cluster in der Solphase, die in den übergreifenden Cluster eingeschlossen, aber nicht mit ihm verknüpft sind. Im Verlauf der Zeit werden sie fortschreitend mit dem Cluster verknüpft und die Steifheit des Gels steigt an. Nach diesem Bild bildet sich das Gel, wenn die letzte Bindung zwischen zwei großen Clustern zum übergreifenden Cluster geformt wird. Diese Bindung unterscheidet sich nicht von den anderen unzähligen Bindungen, die vor oder nach dem Gelpunkt gebildet werden, außer dass sie für den Beginn von Elastizität durch die Bildung eines kontinuierlichen festen Netzes verantwortlich ist. Wie man von so einem Vorgang erwarten würde, wird keine latente Wärme am Gelpunkt gebildet [138], aber die Viskosität steigt abrupt an und eine elastische Antwort auf Belastungen erscheint [139].

Diese plötzliche Änderung im rheologischen Verhalten wird im Allgemeinen verwendet, um den Gelpunkt grob zu definieren. Zum Beispiel ist die Zeit der Gelierung t_{Gel} manchmal definiert als korrespondierend zu einem bestimmten Wert der Viskosität η ; alternativ kann er definiert sein als der Punkt, an dem das Gel so viel Elastizität zeigt, dass eine Sonde (z.B. eine rotierende Spindel) das Gel zerreißt. Das Problem bei diesem Ansatz ist, dass die Geschwindigkeit des Anstiegs der Viskosität mit den Herstellungsbedingungen variiert, so dass ein bestimmter Wert der Viskosität in einem System Sekunden vor t_{Gel} beobachtet wird, aber Stunden vor t_{Gel} in einem anderen System. Eine elegantere Methode ist die Messung des viskoelastischen Verhaltens als Funktion der Schergeschwindigkeit, wie es von Sacks und Sheu [135] durchgeführt wurde.

Die Reaktionen, die zur Gelierung führen, brechen nicht am Gelpunkt ab. Es gibt immer noch einen substantiellen Anteil an Oligomeren, die frei diffundieren und reagieren können, und auch der „Spanning Cluster“ behält genug interne Mobilität um weitere Kondensationsreaktionen zu ermöglichen. Daher ändern sich die Eigenschaften eines Gels wie der Elastizitätsmodul noch lange nach t_{Gel} . Dieser Prozess, der Altern genannt wird, kann zu einer substantiellen strukturellen Reorganisation des Netzes, inklusive einer Verbreiterung der Poren und der Präzipitation von Kristallen oder einfach einer Versteifung des Netzes durch weitere Bindungen führen. Die Alterung von Gelen wird später diskutiert.

Brinker und Scherer geben in ihrem Buch einen Überblick über die verschiedenen theoretischen Modelle zur Gelierung [139], deren Erörterung hier aber zu weit führt.

5.8.5. Alterung

Bei der Herstellung von monolithischen Materialien ist es möglich, nach der Gelierung und vor dem Trocknen einen Alterungsschritt einzubringen. Noch nicht an das Netzwerk gebundene Partikel können sich an das Netzwerk anlagern und es so verstärken. Durch die Rückreaktionen können auch bestehende Bindungen wieder gebrochen werden und sich das Gel dadurch umlagern [140].

Im Gegensatz zu monolithischen Materialien spielt die Alterung bei der Schichtherstellung kaum eine Rolle, da Beschichtung, Gelierung und Trocknung ineinander übergehen (vgl. Kapitel Dipcoating weiter unten).

5.8.6. Verformung und Fluss in Gelen

Die Schrumpfung von Gelen durch chemische Reaktionen ist klein im Vergleich zu den Faktoren, die während der Verdampfung des Lösungsmittels auftreten. Darüber hinaus verhindern eventuell vorhandene organische Gruppen, die an den Hydroxylgruppen adsorbieren bzw. chemisorbieren, die Kondensation und reduzieren dadurch den Einfluss der chemischen Reaktionen auf die Schrumpfung noch weiter.

Es ist wichtig, festzustellen, dass die mechanischen Eigenschaften von Gelen wesentlich durch die Bildung von neuen, verbrückenden Bindungen beeinflusst sind. Der Modul und die Viskosität steigen während des Alterns an, und sie erhöhen sich sogar noch schneller während des trocknungsinduzierten Schrumpfens. Es erscheint wahrscheinlich, dass die Kontraktion reaktive Hydroxylgruppen einander annähert, so dass weitere Kondensation möglich wird und die Schrumpfung somit irreversibel ist [141].

Gele schrumpfen stärker, wenn sie in Salzlösungen statt in Wasser getaucht werden. Die treibende Kraft für diesen Effekt ist der osmotische Druck [140]. Es wird eine zusätzliche Menge an Wasser aus den Poren entfernt, um die Salzlösung zu verdünnen. Dies führt auch zu höheren Spannungen im Gel. Dieser Effekt könnte auch für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Stabilität in flüssigen und gasförmigen Medien von Bedeutung sein.

Eine typische Situation tritt auf, wenn die Poren mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch gefüllt sind und der Alkohol schneller verdunstet. Dies führt zu einem Konzentrationsgradienten von Alkohol in Wasser, der Diffusion der Flüssigkeiten im Gel induziert.

Brinker und Scherer weisen darauf hin, dass der Kapillardruck in Abhängigkeit von der Abnahme der Porengröße ansteigt [141]. Dabei handelt es sich um einen hyperbolischen Zusammenhang, so dass der Druck bei kleinen Porenradien extrem ansteigt.

5.8.7. Trocknung

Der Vorgang der Trocknung kann in einige Teilschritte unterteilt werden. Zuerst schrumpft der Körper in gleichem Ausmaß wie das Volumen der Flüssigkeit, die verdampft, und die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gasphase bleibt an der äußeren Oberfläche des Körpers. Der zweite Schritt beginnt, wenn der Körper zu steif wird um zu schrumpfen, die Flüssigkeit sich in sein Inneres zurückzieht und somit luftgefüllte Poren an der Oberfläche zurücklässt. Auch während die Luft in die Poren eindringt, gewährleistet ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfilm den Fluss nach außen, so dass die Verdampfung weiter an der Oberfläche des Körpers stattfindet. Irgendwann wird die Flüssigkeit aber in einzelnen Taschen isoliert und die Trocknung kann nur durch Verdampfung der Flüssigkeit innerhalb des Körpers und Diffusion des Dampfes nach außen erfolgen.

Wenn es keine Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und den festen Bestandteilen des Gels gäbe, würde die Flüssigkeit aus den Poren verdampfen und das feste Netzwerk unbedeckt aber ansonsten unverändert zurücklassen. In Wirklichkeit wirken Adsorption und Kapillarkräfte der Freilegung der festen Phase entgegen, so dass Flüssigkeit aus dem Inneren nachströmt, um diejenige zu ersetzen, die verdampft. Die Flüssigkeit ist immer noch bestrebt, die feste Phase zu bedecken. Da sich aber das Volumen der Flüssigkeit reduziert hat, kann diese Bedeckung nur noch durch die Bildung von konkaven Menisken in den Poren erreicht werden.

Die Oberflächenspannung P einer Flüssigkeit ist abhängig vom Krümmungsradius des Meniskus r und der Grenzflächenenergie zwischen flüssiger Phase und Gasphase γ_{LV} :

$$P = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad \text{Gleichung 16}$$

Der Krümmungsradius r ist in einer mit Flüssigkeit gefüllten Pore mit dem Durchmesser a durch den Kontaktwinkel θ bestimmt.

$$r = -a / \cos\theta \quad \text{Gleichung 17}$$

Falls $\theta = 90^\circ$ ist, benetzt die Flüssigkeit nicht die feste Phase und die Flüssigkeits-Gasphasen-Grenzfläche ist flach. Wenn $\theta = 0^\circ$ ist, wird die Oberfläche der festen Phase mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckt.

Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird von der festen Phase unterstützt, die daher komprimiert wird. Wenn das Netzwerk nachgiebig ist, wie im Fall von alkoxidbasierten Gelen, bewirken die komprimierenden Kräfte, dass sich das Netzwerk in die Flüssigkeit

hinein kontrahiert [37]. Es wird nicht viel Kraft benötigt, um die feste Phase in die Flüssigkeit zu tauchen, so dass der Kapillardruck niedrig ist und der Radius des Meniskus viel größer als der Porenradius. Während das Trocknen fortschreitet, wird das Netzwerk immer steifer, weil neue Bindungen gebildet werden und die Porosität abnimmt, und die Spannung der Flüssigkeit steigt entsprechend. Sobald der Radius des Meniskus sich dem der Poren im Gel (unter Annahme, dass alle Poren im Gel gleich groß sind) angleicht, übt die Flüssigkeit die maximal mögliche Kraft aus. Jenseits dieses Punktes kann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nicht eine weitere Versteifung des Netzwerks überwinden, so dass der Meniskus sich in die Poren zurückzieht und luftgefüllte Poren an der Außenseite des Gels zurücklässt. In der ersten Phase ist die Schrumpfung des Gels somit gleich dem Volumen an verdampfter Flüssigkeit [37].

Es gibt noch andere Faktoren, die die Trocknung von Gelen beeinflussen. Adsorptionskräfte binden Lösungsmittel in einer geordneten Schicht in der Dicke von einigen Molekülen an die Oberfläche des Festkörpers; und der Spreitungsdruck erzwingt einen Fluss des Lösungsmittels hin zu unbenetzten Stellen des Festkörpers. Aber ohne Kapillarkräfte würde keine Kompressionskraft auf das Netzwerk ausgeübt werden, da die Verdampfung die Poren leeren würde und keine Schrumpfung durch Adsorptionskräfte auftreten würde, wenn der anfängliche Porenradius nicht in der Größenordnung der Filmdicke ist [37].

Nach dem Erreichen des Punktes, an dem das Netzwerk nicht weiter schrumpfen kann, dehnt sich das Gel wieder leicht aus, während die Trocknung fortschreitet. Dies geschieht, weil die komprimierenden Kräfte, die auf das Netzwerk ausgeübt werden, nachlassen, wenn die Flüssigkeit weiter verdampft. Die Expansion jenseits dieses Punktes wurde auch bei Holz beobachtet [142].

Nachdem die Schrumpfung aufgehört hat, treibt die weitere Verdampfung den Meniskus in den Festkörper und die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt ab. Da dies der Moment ist, in dem die Spannung in der Flüssigkeit das Maximum erreicht, ist es nicht überraschend, dass Sprünge in Monolithen am Ende der ersten Phase am wahrscheinlichsten sind [37]. Es wurden Tenside gefunden, die Sprünge in alkoxidbasierten Gelen verringern [143]. Allerdings würde die Zugabe von Tensiden der Zielsetzung dieser Arbeit, nämlich der Synthese eines reinen Silikatgels widersprechen.

Die Flüssigkeit in den Poren bildet durchgängige Pfade, in denen Fluss möglich ist. Das meiste an Verdampfung tritt an der Oberfläche des Körpers auf [37]. Gleichzeitig verdampft etwas Flüssigkeit in den Poren und der Dampf wird durch Diffusion heraustransportiert.

Das Fließen der flüssigen Phase wird durch einen Gradienten in der Zugspannung P in der Flüssigkeit erklärt [144]. Verdampfung tritt an der äußeren Oberfläche auf, weil der Dampfdruck dort niedriger ist als in den Poren.

$$p_v = p_0 \exp\left(-\frac{PV_m}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 18}$$

Wie man aus Gleichung 18 ersehen kann, sind der Dampfdruck p_v und die Zugspannung P voneinander abhängig. Weitere Einflussgrößen sind der Standarddampfdruck p_0 , das Molvolumen V_m und die Temperatur T . R ist die allgemeine Gaskonstante. Ein Gradient im Dampfdruck der verdampfenden Flüssigkeit erzeugt also einen Gradienten in der Zugspannung. Daher fließt die Flüssigkeit in Richtung der Oberfläche, weil dort die Zugspannung größer ist. Auch wenn die Permeabilität des Festkörpers rapide mit dem Flüssigkeitsgehalt abnimmt, wird der Stofftransport durch den Fluss (und nicht durch die Diffusion von Dampf) dominiert, solange ein kontinuierlicher Flüssigkeitsfilm bis zur Oberfläche besteht [37].

Wie in Gleichung 18 beschrieben, hängt der Gradient in der Oberflächenspannung ebenfalls vom Temperaturgradienten ab, da der Dampfdruck und die Oberflächenspannung Funktionen der Temperatur sind. Beide Faktoren fördern einen Fluss in Richtung der Oberfläche des Körpers durch eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit dort, weil die kühlere Oberfläche einen niedrigeren p_v und eine höhere Grenzflächenspannung zur Dampfphase γ_{LV} haben wird [37].

Nachdem sich also der Meniskus unter die Oberfläche des Festkörpers zurückgezogen hat, wird diese nicht sofort trocken, da weiterhin Flüssigkeit nach außen fließt, solange der Transport an Flüssigkeit mit der Verdampfungsgeschwindigkeit vergleichbar ist. Je größer der Abstand zwischen der Oberfläche des Festkörpers und der Flüssigkeitsoberfläche wird, desto kleiner wird der Gradient der Oberflächenspannung, und somit nimmt der Fluss ebenfalls ab. Wenn der Festkörper dick genug ist, wird letztendlich das Fließen so langsam, dass die Flüssigkeit in einzelnen Taschen isoliert wird, dadurch wird der Fluss zur Oberfläche gestoppt und Flüssigkeit wird nur noch durch Diffusion in der Dampfphase transportiert [37].

Der oben beschriebene Fluss in der kontinuierlichen flüssigen Phase läuft bis zum Ende des durchgehenden Flüssigkeitsfilms. Der Dampf steht mit der Flüssigkeit in den Taschen und der Flüssigkeit in adsorbierten Filmen im Gleichgewicht; und der Dampfdruck wird signifikant durch Adsorptionskräfte beeinflusst. Der Gradient in p_v kann einen Fluss in den adsorbierten

Schichten induzieren, aber es wird erwartet, dass der hauptsächliche Transportprozess die Diffusion in der Dampfphase ist [145].

Der Kapillardruck in den flüssigkeitsgefüllten Taschen ist hoch, aber da sie nur noch einen kleinen Volumenanteil einnehmen, üben sie nicht viel Zug auf das Netzwerk aus. Sobald sich die flüssigkeitsgesättigte Region in den Festkörper zurückzieht, expandiert dieser wieder leicht, da die Gesamtbelastung auf das Netzwerk abnimmt [142, 146]. Gleichzeitig bauen sich differentielle Spannungen auf, weil der Festkörper in der flüssigkeitsgesättigten Region stärker komprimiert wird als in der Nähe der trocknenden Oberfläche. Dies kann die Krümmung einer Platte, die nur von einer Seite getrocknet wurde, verursachen, da die schnellere Kontraktion auf der feuchten Seite die Platte konvex in Richtung der trockeneren Seite verformt [147]. Die Tatsache, dass die Krümmung permanent ist, sie also nicht zurückgeht, wenn die Trocknung abgeschlossen ist, zeigt, dass die ungesättigte Region des Gels etwas Viskosität oder Plastizität in dieser Phase des Trocknens behält [37]. Wenn der gesättigte Bereich kleiner wird, wird seine Kontraktion durch den größeren ungesättigten Bereich effektiver verhindert; dies erhöht die Spannung in der gesättigten Region. Dieses Phänomen erklärt die Beobachtung von Simpkins et. al [146], dass Sprünge in trocknenden Gelen oftmals in der Nähe der nichttrocknenden Oberfläche entstanden.

Der Prozess der Filmerzeugung, in dem Trocknung ein integraler Bestandteil ist, wird später diskutiert. Das besondere ist eigentlich, dass Filme nicht grundsätzlich Sprünge bilden. Wie Brinker und Scherer nachweisen [37], ist die Spannung in einem Film näherungsweise gleich der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Daher wird, wenn der Film fest wird, die Oberflächenspannung gleich der Kapillarkraft, was ein makroskopisches Gel zerstören würde. Es gibt keine Anzeichen, dass die Kapillarkräfte in Filmen abwesend sind. Im Gegensatz scheinen sie ausreichend, um in manchen Fällen den vollständigen Zusammenbruch der Porosität zu verursachen [148], wie es für Material mit einer sehr nachgiebigen Matrix vorhergesagt wurde [149]. Die faszinierende Beobachtung ist, dass anorganische Filme, die dünner als $\sim 0,5 \mu\text{m}$ sind, unabhängig von der Trocknungsgeschwindigkeit nicht springen, während Filme dicker als $\sim 1 \mu\text{m}$ beinahe unmöglich ohne Sprünge zu trocknen sind. Brinker und Scherer [37] zitieren dazu einige Beispiele. Auch in neueren Arbeiten findet man Bestätigungen dieses Phänomens [150].

Eine mögliche Erklärung ist die Analogie zu Einschlüssen in Verbundwerkstoffen, wo der Unterschied in der thermischen Expansion Spannungen erzeugt, die neben großen Einschlüssen zu Rissbildung führen, aber nicht bei kleinen. Die Erklärung [151] ist, dass die Energie, die das Risswachstum antreibt, aus dem Abbau von Spannungen in einem Volumen

proportional zu der Größe des Einschlusses kommt, während die Energie, die in das Wachstum des Risses investiert wird, proportional zu der geschaffenen Oberfläche ist. Wenn der Einschluss klein ist, wird dieses Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zu einer Barriere gegen das Risswachstum; d.h. die Energie für die Ausdehnung des Risses ist größer als die Energie, die durch den Abbau von Spannungen gewonnen wird.

Es gibt aber auch Ausnahmen von der oben zitierten „Mikrometer-Regel“, wenn die Ausgangsstoffe entweder durch Substituenten oder durch geschickt gewählte Reaktionsbedingungen nicht vollständig hydrolysiert sind [37].

Aufgrund dieser „Regel“ sind für unmodifizierte Silikatschichten nur Filmdicken von höchstens einem Mikrometer Dicke zu erwarten.

5.8.8. Oberflächenchemie und chemische Modifikation

Kiselev [152] schlug schon 1936 vor, dass die Oberfläche von aktivem Kieselgel mit OH-Gruppen bedeckt ist. 1940 erkannte Carman [91], dass Wasser die Silikatoberfläche zur Bildung von Silanolgruppen hydrolysieren kann. Man kann zwischen vicinalen, geminalen und isolierten Silanolspezies unterscheiden [153]. Isolierte Silanole haben Hydroxylgruppen, die an ein Q^3 -Si-Atom gebunden sind, es gibt keine Wasserstoffbrücken zu anderen Hydroxylgruppen. Vicinale Silanole sind Q^3 -Spezies, bei denen die Abstände zwischen den Hydroxylgruppen so klein sind, dass sich Wasserstoffbrücken bilden können. Geminale Silanole sind definiert als zwei OH-Gruppen, die an einem Q^2 -Si-Atom lokalisiert sind.

Neben den Silanolgruppen an der Oberfläche des Gels werden in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen auch Silanolgruppen im Gel verbleiben, die die Gerüstichte reduzieren, aber für adsorbierende oder reaktive Moleküle nicht erreichbar sind [153].

Eine amorphe Kieselgeloberfläche kann durch den Schnitt durch ein zufälliges Netz aus Siloxanringen, die im Durchschnitt sechs Siliciumatome pro Ring enthalten, veranschaulicht werden. Offene Ringe an der Oberfläche werden durch OH-Gruppen abgeschlossen.

Zusätzlich zur Ringgröße, der Menge an geöffneten Ringen und der Anzahl der OH-Gruppen pro Siliciumplatz an der Oberfläche, wird die Menge an Wasserstoffbrücken an den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche durch die Krümmung der Oberfläche beeinflusst. Ein kleiner positiver Radius erhöht den O-H---O Abstand von benachbarten Hydroxylgruppen, was das Ausmaß an Wasserstoffbrückenbindungen auf einem Partikel im Vergleich zu einer ebenen Oberfläche reduziert. Umgekehrt erhöht ein kleiner negativer Radius, wie in zylindrischen Poren oder Verbindungen zwischen Partikeln, die Menge an Wasserstoffbrückenbindungen durch eine Verkürzung des O-H---O Abstandes [153].

Die durchschnittliche Oberflächenbelegung von unterschiedlichen Kieselgelen liegt bei $4,9 \text{ OH/nm}^2$ mit einer Streuung von 4 OH/nm^2 bis 6 OH/nm^2 [154]. Die relativ enge Verteilung an Bedeckungsgraden deutet darauf hin, dass die Konzentration an OH-Gruppen auf der Oberfläche unabhängig von der Form oder den Synthesebedingungen des amorphen Kieselgels sind. Das heißt, dass es keinen auffälligen Einfluss der Oberfläche, Art oder Größenverteilung der Poren, Partikel-Packungsdichte oder Struktur des SiO_2 -Skeletts gibt [153].

An den Hydroxylgruppen tritt eine physikalische Adsorption von Wasser und anderen polaren Molekülen auf. Sowohl isolierte OH-Gruppen als auch Silanole, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, dienen als Adsorptionsplätze für Wasser.

Durch die große innere Oberfläche der Gele in Kombination mit der Oberflächenbedeckung mit Hydroxylgruppen und zusätzlich adsorbiertes Wasser wird in porösen Gelen, die im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft sind, eine recht große Menge an Wasser gebunden. So würde zum Beispiel ein Gel mit einer Oberfläche von $900 \text{ m}^2/\text{g}$ nur durch Eliminierung von Hydroxylgruppen während der Dehydroxylierung $6,7$ Gewichtsprozent an Wasser verlieren. So große OH-Gehalte sind problematisch, wenn versucht wird, mit dem Sol-Gel-Verfahren Gläser herzustellen, die erschmolzenen Gläsern identisch sind. Obwohl OH durch Kondensationsreaktionen entfernt wird, beginnt das viskose Sintern oftmals, bevor die Dehydroxylierung abgeschlossen ist, was zu einem Aufblähen oder Schäumen des Gels in der Schlussphase des Sinterns führt. Diese Probleme haben zu einer intensiven Untersuchung der Dehydroxylierung geführt, die in dieser Arbeit aber nur unter dem Gesichtspunkt der Leichtigkeit der Erzeugung (bzw. der Unvermeidbarkeit) von OH-Gruppen auf der Oberfläche für weitere Reaktionen betrachtet werden soll. Für eine detaillierte Erörterung sei auf die Literatur verwiesen [153].

5.8.9. Temperaturbehandlung

Es gibt nur sehr wenig Informationen über die Kinetik beim Sintern von Filmen. Die Daten von Brinker und Mukherjee [155] zeigen, dass ein Film sich schneller als ein monolithisches Material aus dem gleichen Rezept verdichtet, obwohl der Film eine geringere Oberfläche hat. Dies widerspricht der Theorie, dass ein Film langsamer sintert, da er nur rechtwinklig zur beschichteten Oberfläche schrumpfen kann. Dies deutet darauf hin, dass sich Filme von monolithischem Material unterscheiden, entweder chemisch oder in der Mikrostruktur. Filme sind in der Tat dichter als Monolithe, da die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels die Filme nachgiebig hält, so dass die Poren unter der Kapillarkraft während des Trocknens kollabieren. [156].

5.8.10. Filmbildung

Einer der wichtigsten Aspekte beim Sol-Gel-Verfahren ist, dass vor der Gelierung das flüssige Sol ideal für die Herstellung von dünnen Schichten mit bekannten Verfahren wie Dipcoating, Spincoating und Spraying ist. Verglichen mit den konventionellen Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten, wie CVD, Verdampfung oder Sputtern, benötigt der Sol-Gel-Prozess wesentlich weniger an Ausstattung und ist weniger teuer; der wichtigste Vorteil des Sol-Gel-Verfahrens gegenüber konventionellen Beschichtungsverfahren ist die Möglichkeit, präzise die Mikrostruktur des erzeugten Films, also die Porengröße, das Porenvolumen und die Oberfläche, einzustellen [157].

5.8.11. Dotierung

Silikatgele lassen sich sehr gut dotieren. Auch hydrophobe Moleküle bleiben in den Poren eingeschlossen und lassen sich auch durch unpolare Lösungsmittel nicht auslaugen [158]. Aus diesem Grund sind Silikatgele gut geeignet für die Immobilisierung von Analyten zur Wasseranalytik.

5.9. Beschichtungsverfahren

5.9.1. Dipcoating

Das Beschichten von Substraten durch Eintauchen in die Beschichtungsflüssigkeit ist ein sehr verbreitetes Verfahren, welches auch in industriellen Verfahren, wie der kratzfesten Beschichtung von Brillengläsern (vgl. Abbildung 1 in der Einleitung), Anwendung findet.

Das Verfahren lässt sich in die vier Schritte Eintauchen, Herausziehen, Abtropfen der überschüssigen Flüssigkeit und Verdampfen des Lösungsmittels unterteilen. Das Abfließen der Beschichtungsflüssigkeit und das Verdampfen des Lösungsmittels findet natürlich auch schon parallel zum Herausziehen des Substrats statt.

Ein großer Vorteil des Dipcoating ist die Möglichkeit, sehr große Substrate zu beschichten. In ihrer Studie berichten Akamatsu et al. [14] von der Beschichtung von 2*1 m² großen Substraten.

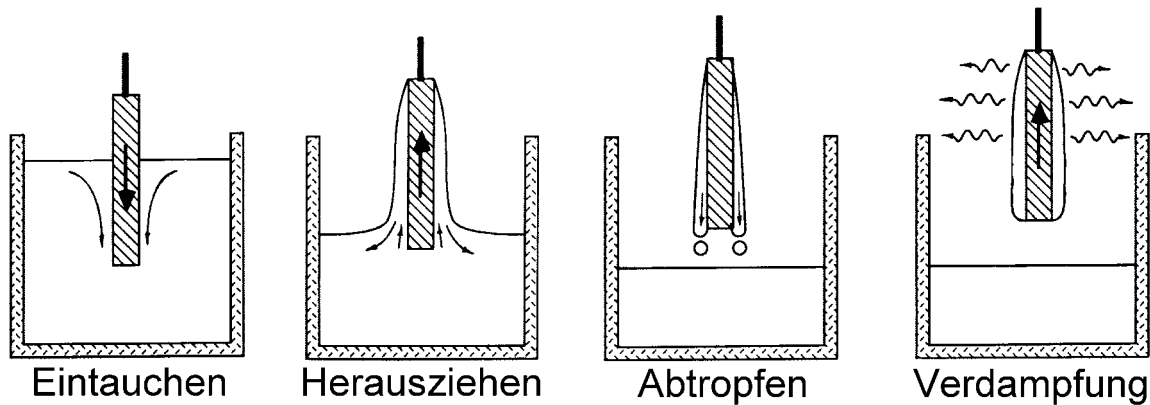


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Dipcoating-Verfahrens (nach [89])

Die Schichtdicke wird durch ein Wechselspiel von sechs Kräften bestimmt:

1. Dem viskosen Zug auf die Flüssigkeit durch das aufwärts bewegte Substrat
2. Der Schwerkraft
3. Der resultierenden Kraft aus der Oberflächenspannung im konkav geformten Meniskus
4. Der Trägheitskraft der Grenzflächenflüssigkeit, die in der Beschichtungsregion ankommt
5. Dem Gradienten der Oberflächenspannung
6. Dem positiven oder negativen Filmdruck (Wichtig bei Filmen von weniger als 1 μm Schichtdicke).

Wenn die Viskosität der Flüssigkeit η und die Beschichtungsgeschwindigkeit des Substrats U groß genug sind, um die Krümmung des Meniskus zu erniedrigen, ist die Dicke des aufgetragenen Films h die Dicke, die den viskosen Zug ($\propto \eta U / h$) und die Schwerkraft ($\rho g h$) ausbalanciert. Wenn man diese beiden Drücke gleichsetzt und nach der Höhe auflöst, erhält man:

$$\frac{c\eta U}{h} = \rho g h \Rightarrow h = c_1 \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g}} \quad \text{Gleichung 19}$$

wobei c_1 eine Proportionalitätskonstante ist, die ungefähr 0,8 für Newton'sche Flüssigkeiten beträgt. Wenn Beschichtungsgeschwindigkeit und Viskosität der Flüssigkeit nicht hoch genug sind, wie es oftmals im Sol-Gel-Verfahren der Fall ist, muß diese Gleichung um das Verhältnis von viskosem Zug zur Oberflächenspannung der Flüssig-Gasförmig-Phasengrenze (γ_{LV}) ergänzt werden [159]:

$$h = 0,94 \left(\frac{\eta U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad \text{Gleichung 20}$$

Die Anwendbarkeit dieser Gleichung wurde für eine begrenzte Anzahl von Fällen untersucht. Strawbridge und James [160] bestimmten die Beziehung zwischen der Filmdicke und der Viskosität für eine säurekatalysierte Silikatlösung ($r = 1,74$), die mit einer Geschwindigkeit U von 1 cm/min bis 15 cm/min auf Glassubstraten abgeschieden wurde. Ihre Ergebnisse wurden im Vergleich zu einer Modifikation von Gleichung 19 präsentiert, in der die Schrumpfung des Films aufgrund von Verdampfung und partieller Sinterung berücksichtigt wurde. Recht große Diskrepanzen mit dem Modell wurden beobachtet, wenn die Geschwindigkeit des Substrates erhöht wurde. Mit unveröffentlichten Ergebnissen (zitiert nach [157]) konnten Brinker und Ashley zeigen, dass in Polymersystemen h mit $U^{2/3}$ variiert. Dieser Zusammenhang konnte auch für das in dieser Arbeit verwendete Sol bestätigt werden (siehe experimenteller Teil), daher ist anzunehmen, dass sich in dem Sol schwach verzweigte, polymerartige Ketten gebildet haben.

Bei den Sol-Gel-Beschichtungen wird davon ausgegangen, dass die Verdampfung den Film verfestigt. Der signifikanteste Faktor für die Verdampfungsgeschwindigkeit ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Dampfes weg von der Filmoberfläche [161]. Dies hängt wiederum von den Bewegungen des Gases innerhalb einer dünnen Schicht ($l \sim 1$ mm) ab, weil bereits eine geringe Konvektion die Diffusion wesentlich beschleunigen kann. Die Verdampfungsgeschwindigkeit m wird allgemein mit einem empirischen Massentransferkoeffizienten k beschrieben [162]:

$$m = k(p_e - p_i) \quad \text{Gleichung 21}$$

In dieser Gleichung steht p_e für den Partialdruck der flüchtigen Komponente im lokalen Gleichgewicht mit der Oberfläche und p_i für den Partialdruck in einer Entfernung l . In erster Näherung ist die Verdampfungsgeschwindigkeit unabhängig von der Schichtdicke der Flüssigkeit. Während des Dipcoatings kann die Bewegung des Substrats die Verdampfungsgeschwindigkeit stark beeinflussen, aber praktisch sind k und $p_e - p_i$ dominiert von größeren, unkontrollierten Strömungen über dem Bad [161].

Obwohl das Beschichtungsbad durch die Verdampfung ziemlich unverändert bleibt, erfährt der wesentlich dünnere Film einen substantiellen Anstieg der Konzentration. Je langsamer die Substratgeschwindigkeit, desto dünner wird der Film und desto größer ist der Überlapp zwischen der Beschichtung und den Trocknungsstufen. Da die Kondensation während der Beschichtung weiterläuft, werden die relativen Kondensations- und Verdampfungsgeschwindigkeiten das Ausmaß an Vernetzung bestimmen, das die

Filmbildung und die Trocknungsschritte begleitet. Die Kondensationsgeschwindigkeit kann durch den pH-Wert der Beschichtungslösung kontrolliert werden [157].

Die Überschneidung von Abscheidungs- und Trocknungsschritt wurde von Hurd und Brinker [163, 164] mittels ellipsometrischer Bilder untersucht, welche die Bestimmung der Dicke im Gleichgewichtszustand und eines Brechungsindexprofils erlauben. Aus ihrer Arbeit ist abzuleiten, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit entlang des Films aufgrund unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten des Lösungsmitteldampfes weg vom Substrat nicht konstant ist.

Nach Scriven [161] kann die Überschneidung des Abscheidungs- und Trocknungsschritts einen Fluss durch einen Gradienten in der Oberflächenspannung verursachen (Marangoni-Effekt). Dieses Phänomen entsteht durch die differentielle Verdampfung der leichter flüchtigen Komponente, die einen Gradienten in der Zusammensetzung und dadurch einen Potentialgradienten in der Oberflächenspannung verursacht.

Durch die unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeit kommt es zu einer Änderung der Zusammensetzung des Sols, so dass es zu Entmischungen und dadurch zu Inhomogenitäten in den Schichten kommen kann [14, 157].

5.9.2. Spincoating

Der Spincoating-Prozess kann in vier Teilschritte unterteilt werden: Auftragen (Deposition), Verteilen (Spin-up), Abschleudern (Spin-off) und Verdampfung (Evaporation). Die Verdampfung begleitet allerdings, wie schon beim Dipcoating besprochen, die anderen Teilschritte. Ein Überschuss an Flüssigkeit wird während des Auftragungsschritts auf das Substrat aufgebracht. Während des Verteilens fließt die Flüssigkeit, durch Zentrifugalkräfte getrieben, radial nach außen. Überschüssige Flüssigkeit wird anschließend vom Rand des Substrates abgeschleudert. Während der Film dünner wird, wird immer weniger Flüssigkeit abgeschleudert, weil ein dünnerer Film den Fluss behindert und weil die Konzentration der nichtflüchtigen Stoffe ansteigt und somit die Viskosität erhöht. In der vierten Stufe wird die Verdampfung der Hauptmechanismus für das Schrumpfen der Schichtdicke [157].

Ein Vorteil des Spincoatings ist die Einheitlichkeit der Filmdicke, die während des Spin-off-Schrittes erreicht wird. Diese Einheitlichkeit wird beibehalten, vorausgesetzt die Viskosität ist nicht von der Scherkraft abhängig und variiert nicht auf dem Substrat [161]. Diese Einheitlichkeit entsteht durch das Gleichgewicht zwischen den zwei Hauptkräften: Der Zentrifugalkraft, die einen Fluss radial nach außen induziert, und der Viskositätskraft (Reibung), die radial nach innen wirkt [165]. Während des Aufschleuderns überwindet die

Zentrifugalkraft die Schwerkraft, und das schnelle Ausdünnen hebt alle Trägheitskräfte außer der Zentrifugalkraft auf.

Die Dicke der Schichten h verändert sich mit der Kreisfrequenz des Substrats ω , der Viskosität des Sols η , der Lösungsmitteldichte ρ_A , der Ausgangs-Lösungsmitteldichte ρ_{A° und der Verdampfungsgeschwindigkeit e [157, 166] nach dem Zusammenhang

$$h = \left(1 - \frac{\rho_{A^\circ}}{\rho_A}\right) \sqrt[3]{\frac{3\eta e}{2\rho_{A^\circ}\omega^2}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Verdampfungsgeschwindigkeit e ist definiert als die Volumenänderung pro Fläche und Zeit; sie hat also die Dimension m/s. Die Dimensionen der anderen Variablen sind: $[\eta]=\text{kg}/(\text{m}^*\text{s})$, $[\rho_{A^\circ}] = \text{kg}/\text{m}^3$ und $[\omega]=1/\text{s}$. Wenn man alle Dimensionen auf einem Bruch zusammenfasst und kürzt, erhält man m^3 , daraus die dritte Wurzel ist die passende Dimension für die Höhe.

5.9.3. Struktur der Ausgangsstoffe

Die vorangegangenen Abschnitte haben den Einfluss der Struktur der Ausgangsstoffe auf die Schichtdicke vernachlässigt. Die Größe und das Ausmaß an Verzweigungen in der Beschichtungslösung und die relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten und Kondensationsgeschwindigkeiten während der Beschichtung haben Einfluss auf das Porenvolumen, die Porengröße und die Oberfläche des Films [157].

Abbildung 17 zeigt ein Schema des stationären Zustands des Dipcoating-Verfahrens. Verdünnte, nicht interagierende Polymerspezies, aus denen das Beschichtungsbad besteht, werden durch Ablauf der Flüssigkeit in Richtung der Schwerkraft, starkes Verdampfen und Kondensationsreaktionen an der Substratoberfläche konzentriert. Die Konzentration der Lösung erhöht sich um den Faktor 20 bis 30, was die vormals verdünnten Ausgangsstoffe in größere Nähe zwingt. Gleichzeitig erhöht sich die Viskosität fortlaufend durch den Anstieg der Konzentration und die weiteren Kondensationsreaktionen, die durch die Erhöhung der Konzentration ebenfalls befördert werden [157].

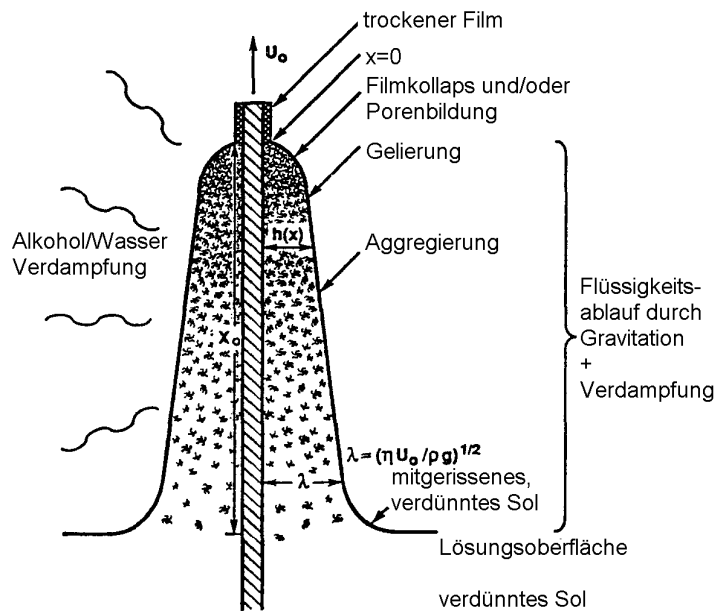


Abbildung 17: Schema der Abfolge der Stufen der Strukturentwicklung beim Dipcoating-Verfahren, die durch Abfließen von Sol, gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmittel und Kondensationsreaktionen verursacht wird [167].

Das Polymerwachstum während der Beschichtung läuft nach einem Prozess ähnlich dem der Cluster-Cluster-Aggregation mit Bewegungsbahnen von Brown'scher Molekülbewegung für verdünnte Systeme bis zu ballistischen Bewegungsbahnen bei höheren Konzentrationen, bei denen starke Konvektion aufgrund der Verdampfung existiert, ab (vgl. Kapitel Kondensationsmechanismen). Gelierung sei als der Zeitpunkt definiert, an dem das Netzwerk hinreichend fest ist, um dem Fluss aufgrund der Erdanziehung zu widerstehen, aber immer noch mit dem Lösungsmittel gefüllt ist. Nach diesem Zeitpunkt wird weitere Verdampfung den Film kollabieren lassen oder Porosität im Film erzeugen.

Obwohl die zugrundeliegende Physik und Chemie, die Polymerwachstum und Gelierung steuert, im wesentlichen für Filme die gleiche ist wie für monolithische Gele, unterscheiden sich einige Faktoren bei der strukturellen Entwicklung der Filme [167].

1. Die Überschneidung der Beschichtungs- und Verdampfungsschritte führt zu Konkurrenz zwischen der Verdampfung (die die Struktur kompaktiert) und den fortlaufenden Kondensationsreaktionen (die die Struktur versteifen und somit den Widerstand gegen Kompaktierung erhöhen). In monolithischen Systemen sind Gelierung und der Trocknungsschritt dagegen üblicherweise getrennt.
2. Aggregation, Gelierung und Trocknung ereignen sich bei Beschichtungen innerhalb von Sekunden oder Minuten, nicht innerhalb von Tagen oder Wochen, wie bei monolithischen Systemen.

3. Die kurze Dauer der Beschichtungs- und Trocknungsschritte lässt Filme wesentlich weniger Altern (Vernetzen) als monolithische Gele. Dies erzeugt kompaktere Strukturen.
4. Flüssigkeitsströmungen, aufgrund von Ablauf, Verdampfung oder Spin-off kombiniert mit der Anhaftung der Ausgangsspezies am Substrat, erzeugen eine Scherspannung im Film während der Beschichtung. Nach der Gelierung schaffen Schrumpfungen infolge weiterer Trocknung eine Zugspannung im Film. Monolithische Gele werden dagegen in mehr als einer Dimension zusammengezogen.

5.9.3.1. Einflüsse von Verzweigkeit, Größe oder Kondensationsgeschwindigkeit

Die möglichen Strukturen der Ausgangsstoffe reichen von schwach verzweigten polymerartigen Spezies, charakterisiert durch eine massenfraktale Dimension d_f , bis zu uniformen (nicht fraktalen) Partikeln, die aggregiert sein können oder nicht. Während der Beschichtungs- und Trocknungsschritte werden diese Spezies schnell auf der Substratoberfläche konzentriert. Wie effektiv sie gepackt werden (d.h. der Volumenanteil der Feststoffe) hängt vom Ausmaß an Verzweigkeit oder Aggregation und der Kondensationsgeschwindigkeit ab. Bei verzweigten Clustern oder Aggregaten ist die Größe der Ausgangsstoffe und der Aggregate ebenfalls wichtig.

Wie schon weiter oben erwähnt, erzeugen saure Bedingungen kombiniert mit niedrigem Wasser:SiO₂-Verhältnis r eher schwach verzweigte, ausgedehnte Polymere. Die durchschnittliche Umgebung des Siliciums ist dominiert von Q²- und Q³-Spezies [124]. Diese Spezies sind so schwach verzweigt, dass sie sich gegenseitig durchdringen können. Dadurch werden die erzeugten Partikel zu einem dichten Film gepackt, sobald ihre Konzentration durch die Verdampfung des Lösungsmittels erhöht wird. Die kombinierten Auswirkungen von Flüssigkeitsablauf und Verdampfung lassen für die gegenseitige Durchdringung nur einen kurzen Zeitraum zu; die gleiche kurze Zeit steht jedoch auch nur für Kondensationsreaktionen zur Verfügung, die die Durchdringung verhindern [157].

5.9.3.2. Beschichtungsbedingungen

Aufgrund der im Vergleich zu monolithischen Materialien kurzen Trocknungszeit ist es nicht möglich, trotz der Verwendung des gleichen Rezepts die gleiche Porenstruktur im Film wie im Monolithen zu erzeugen. Die Wahl der Beschichtungsbedingungen bietet trotzdem eine Vielzahl von Einflussmöglichkeiten auf die Filmbildung.

Die Kondensationsgeschwindigkeit kann so über die Wahl des pH-Wertes des Beschichtungsbades eingestellt werden, während die Verdampfungsgeschwindigkeit durch

Veränderung des Partialdrucks des Lösungsmittels in der Gasphase kontrolliert werden kann [168].

Sowohl Dipcoating als auch Spincoating erzeugen Scherkräfte, die die Struktur des erzeugten Films beeinflussen können. Beim Dipcoating wird ein kleiner Geschwindigkeitsgradient rechtwinklig zur Ebene des Substrats erzeugt. Beim Spincoating wird ein stärkerer Gradient rechtwinklig zum Substrat erzeugt, in welchem die Scherspannung mit dem Radius und auch der Drehzahl ansteigt. Der Vergleich von Filmen, die mit dem Dipcoating-Verfahren hergestellt wurden, mit solchen, die aufgeschleudert wurden, ist eine Möglichkeit, die Auswirkung der Scherkräfte zu untersuchen [157].

Aufgeschleuderte Filme haben immer ein geringeres Porenvolumen als gezogene Filme. Die Dichte der aufgeschleuderten Filme steigt mit der Drehzahl (1000/min bis 6000/min) und mit steigender Entfernung vom Zentrum des Substrats [167]. Da der gezogene Film eine vergleichsweise hohe Porosität aufwies, schließen Brinker et. al., dass die Erhöhung der Scherrate zu einem Zusammenbruch oder einer Umstrukturierung der Aggregate, gegenseitiger Durchdringung der Aggregate unter Einwirkung der Scherkraft oder räumlicher Ausrichtung der Aggregate führt. Alternativ können die Ergebnisse auch als Änderung der relativen Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeiten interpretiert werden: Erhöhte Scherkräfte führen zu einem Anstieg der Verdampfungsgeschwindigkeit (und analog zu einem Absinken der Kondensationsgeschwindigkeit), was zu dichteren Filmen führt [157].

Ein zweiter Effekt der Scherkräfte ist die Anordnung der Ausgangsmoleküle parallel zur Richtung der Scherkraft. Es wird erwartet, dass diese Anordnung bei Systemen mit linearen oder steifen, stabförmigen Polymeren maximal und bei Systemen mit nichtaggregierten, gleichförmigen Partikeln minimal ist [157].

6. Experimenteller Teil

6.1. Verwendete Geräte und Methoden

Die hergestellten Gele wurden auf unterschiedliche Weise charakterisiert. Bei den monolithischen Gelen wurden die Lumineszenzeigenschaften nach Pulverisierung mittels Spektroskopie bestimmt. Zum anderen wurden die hergestellten Schichten hinsichtlich der Schichtdicke, der Oberflächengüte und ihrer Lumineszenzeigenschaften charakterisiert.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem modular aufgebauten Spektrometer der Firma ARC durchgeführt. Dieses Spektrometer besteht aus einer Xenon-Lampe, zwei Monochromatoren und einem Photomultiplier.

Die Pulverproben wurden in einer Kammer untersucht, in der der Anregungsstrahl in einem Winkel von 45° auf die Probe auftraf. Das emittierte Licht wurde in einem Winkel von 90° zum einfallenden Licht detektiert. Spektren von Schichten wurden in einem linearen Aufbau aufgenommen. Vor den Ausgang des Anregungs-Monochromators wurde ein Bandpass-Filter (Schott UV 390) gesetzt, der nur Licht unterhalb von 390 nm durchlässt. Vor dem Eingang des Detektions-Monochromators befand sich ein weiterer Filter (Schott UG 5), um UV-Licht heraus zu filtern.

Die Schichtdicke wurde mit einem Profilometer (Tencor Alphastep 250) bestimmt. Dazu wurde ein Teil der Schicht mit einem Skalpell abgekratzt und die so entstandene Stufe vermessen.

Die Oberfläche und die Härte der Schichten wurden mit einem Rasterkraftmikroskop (Topometrix Explorer AFM) charakterisiert. Als Sonde wurden Siliciumsonden (Vico Nr. 1660-00) mit einer Federkonstante von 34,0 – 52,0 N/m verwendet.

Die AFM-Bilder wurden im non-contact Modus mit einer Scangeschwindigkeit von $30 \mu\text{m/s}$ und einer Auflösung von 500×500 Punkten aufgenommen.

Zur Charakterisierung der Schichtstruktur wurden Bilder mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (Zeiss EM 109) mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV aufgenommen. Aus dem Aufnahmeprinzip ergibt sich, dass die Proben dünn genug sein müssen, um vom Elektronenstrahl durchdrungen zu werden. Daher konnten die Schichten nicht auf dem Substrat untersucht werden, sondern Teile der Beschichtung wurden mit einem Skalpell abgekratzt. Der durch das Kratzen entstehende Staub wurde auf ein Kupfernetz gelenkt, welches dann in das TEM eingeschleust wurde.

Einige Schichten wurden mit einem TEM Libra 120 bei der Firma Zeiss untersucht. Die dort verwendete Beschleunigungsspannung betrug 120 kV. Mit diesem Gerät war es zusätzlich möglich, die Verteilung von Terbium in den Schichten zu untersuchen.

Die Partikelgröße im Sol wurde mit einem High-Performance-Particle-Sizer (Malvern) untersucht. In diesem Gerät wird die dynamische Lichtstreuung von Partikeln, die sich in Flüssigkeiten nach der Art von Brown'schen Partikeln bewegen, vermessen. Um die Entwicklung der Teilchengröße zu untersuchen, wurde ein Sol in regelmäßigen Abständen im Particle Sizer charakterisiert und die zeitliche Veränderung der Partikelgrößen verfolgt. Um Staubfreiheit zu gewährleisten wurden die Sole vor der Untersuchung im Particle-Sizer mit einem 0,45 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert.

Zur visuellen Überprüfung der Lumineszenz, sowie für die Alterungsversuche mit UV-Licht, wurde ein UV-Flächenstrahler N-90 K (Konrad Benda, Wiesloch) mit 6 UV-Röhren á 15 W mit einem Austrittsfenster von 19,8 x 20,0 cm² verwendet. Zur Anregung der Schichten mit UV-Licht beim Mikroskopieren wurde eine UV-Handlampe (CAMAG 22.9120, 8 Watt) verwendet.

Die Proben wurden mit einem optischen Mikroskop (Olympus BX-50), welches mit einer Kamera (RS Photometrics CoolSnap) ausgerüstet war, untersucht. Die Bilder wurden mit dem AnalySIS-Programm der Firma Soft Imaging Systems analysiert.

6.2. Sol-Herstellung

Basierend auf einem Rezept von Nogami [13] wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS), Wasser, Ethanol und Salzsäure im molaren Verhältnis 1:1:1:0,0027 gemischt. Nach einer Stunde Rühren wurde nochmals Wasser, Ethanol und Ammoniak im Verhältnis 4:1:0,011 (bezogen auf die Stoffmenge an TEOS im ersten Schritt) zugegeben. Der Leuchtstoff wurde im zweiten Reaktionsschritt in situ hergestellt. Dazu wurde das Zentralatom als wässrige Seltenerdchlorid-Lösung zudosiert. Der Wasseranteil in der Seltenerdchlorid-Lösung wurde von der berechneten Menge an Wasser abgezogen. Alkoholische Ligandenlösung ersetzte den entsprechenden Ethanolanteil im zweiten Reaktionsschritt. Die Konzentration des Leuchtstoffs war 1,5 mol% bezogen auf die Menge an TEOS im Sol. Nach Zugabe der Reagenzien im zweiten Reaktionsschritt wurde das Sol kurz gerührt und anschließend sofort für die Experimente verwendet.

Nach den Beschichtungsversuchen wurde ein Schnappdeckelglas mit Sol gefüllt und verschlossen in einem Heizblock bei 50 °C mindestens 24 h zum Gelieren gelagert. Nach der Gelierung wurde der Deckel des Schnappdeckelglases geöffnet und das Gel bei 50 °C für mindestens 72 h getrocknet. Das auf diese Weise erzeugte monolithische Material wurde in

einem Mörser zerkleinert und für spektroskopische Untersuchungen und für die Versuche hinsichtlich der Temperaturstabilität des Leuchtstoffes verwendet

6.3. Herstellung der Seltenerd-Lösungen

Terbiumoxid und Europiumoxid wurde von Chempure bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Oxide wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, so dass $Tb_2(CO_3)_3$ beziehungsweise $Eu_2(CO_3)_3$ ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und anschließend mit halbkonzentrierter Salzsäure aufgenommen, so dass die Chloride der Seltenen Erden entstanden.

Die Konzentration der Lösungen wurde bestimmt, indem das Terbium mit Oxalsäure komplexiert und der entstehende Niederschlag abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde mit Schwefelsäure aufgelöst und mit Kaliumpermanganat titriert.

6.4. Herstellung der Ligandlösungen

Da eine direkte Anregung des Terbiums mit UV-Licht in die $f-f$ -Absorptionsbanden quantenmechanisch verboten ist, muss die Energie des Lichts über komplexierte Liganden absorbiert und dann auf das Terbium übertragen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Benzoesäure, Picolinsäure, 3-Hydroxy-Benzoesäure, 4-Hydroxy-Benzoesäure, Ortho-Amino-Benzoesäure, Meta-Amino-Benzoesäure und Salicylsäure als Liganden am Terbium untersucht. Diese Liganden wurden ausgewählt, da die Anregungsspektren der isolierten Komplexe wie auch diejenigen der Komplexe in Zeolithen bekannt waren [82]. Die Absorptionsmaxima der Komplexe sind abhängig von der Größe und der Art des π -Elektronensystems. Durch die Wahl von Substituenten kann man die Absorptionsmaxima beeinflussen. Die Absorptionsmaxima der ausgewählten Liganden sind über das gesamte UV-Spektrum verteilt.

Von den Lanthanoiden wurde hauptsächlich Terbium als Zentralatom für die Leuchtstoffkomplexe verwendet, weil es im sichtbaren Wellenlängenbereich luminesziert und eine geringe Affinität für die Koordinierung von Wasser besitzt. Durch Wasserschwingungen kann die Anregungsenergie des Komplexes sehr leicht abgebaut werden. Daher werden zum Beispiel Europiumkomplexe mit Phenanthrolin ko-kordiniert, um Wasser aus der Koordinationssphäre zu verdrängen [77]. Im Rahmen der Experimente zur Langzeitstabilität konnte nachgewiesen werden, dass Europiumpicolinat unter UV-Bestrahlung deutlich schneller an Lumineszenzintensität verliert als Terbiumpicolinat (vgl. Abbildung 42 in Kapitel 7.6.3).

Die Komplexsynthese ist während des Sol-Gel-Prozesses durch Zugabe des Lanthanoidchlorides und der Ligandenlösung im „basischen Schritt“ leicht möglich, und die Ausgangssubstanzen sind leicht verfügbar.

Die für die Experimente ausgewählten Liganden wurden in Ethanol gelöst.

Um die Verdünnung des Sols durch zusätzliches Ethanol zu minimieren, wurden die Liganden in der höchstmöglichen Konzentration gelöst. Die Konzentration betrug 0,5 mol/L für Benzoesäure und 0,35 mol/L für Picolinsäure.

6.5. Substratvorbereitung

Objektträger aus Glas wurden in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 156 BH, 35 kHz, 2*300 W) mit einer 3 %-igen Lösung von Mucosol in Wasser für 10 Minuten gereinigt. Anschließend wurden die Objektträger zweimal für 10 Minuten in destilliertem Wasser, ebenfalls im Ultraschallbad, abgespült [169].

Glas-Wafer und Silicium-Wafer (Philips BFW 10-2 3“) für die Spincoating-Experimente wurden zum einen unbehandelt und zum anderen nach Behandlung in einem TePla-Plasmaverascher beschichtet.

Um Aluminium als Substrat zu untersuchen, wurden Silicium-Wafer mit einer Aluminiumschicht bedampft.

Folgende Kunststoffe wurden untersucht:

Thermoplaste:

- Polyamid 6 (PA 6)
- Polyethylen niedriger Dichte (LD PE)
- Polymethylmethacrylat (PMMA)
- Polystyrol (PS)
- Polyvinylchlorid (PVC)
- Polycarbonat (PC)

Duroplaste:

- Phenolharz (PF)
- Ungesättigtes Polyesterharz (UP)

Alle Kunststoffe stammen aus der „Probensammlung zur Kunststoffkunde“ vom Verband Kunststoffherstellende Industrie, Frankfurt am Main.

6.6. Beschichtungsverfahren

6.6.1. Dipcoating

Die Beschichtung im Dipcoating-Verfahren wurden mit einem Laborroboter der Firma KSV Typ KSV-LM durchgeführt. Mit diesem war es möglich, Beschichtungsgeschwindigkeiten zwischen 1 mm/min und 170 mm/min zu realisieren. Um eine staubarme Umgebung zu gewährleisten, wurde der Roboter in einer Laminar-Flowbox (Kendro HPH 18/95) aufgestellt. Damit der gesamte Beschichtungsprozess automatisiert werden konnte, wurde die Reinigung der Substrate ebenfalls mit dem Roboter durchgeführt. Dazu wurde das Ultraschallbad als Aufbewahrungsort sowohl für die Reinigungsflüssigkeiten als auch für die Beschichtungslösung verwendet. Durch die Verwendung eines Schalters, der vom Roboter berührt wurde, wenn er sich über der Beschichtungslösung befand, war es möglich, das Ultraschallbad während der Beschichtung abzuschalten.

Anschließend wurden die Schichten entweder in der Flowbox bei Raumtemperatur oder im Ofen bei höherer Temperatur getrocknet.

Die Schichtdicken wurden mit einem Profilometer (Tencor Alphastep 25) vermessen. Dafür wurde am Rand der Schicht ein Teil der Schicht mit einem Skalpell entfernt und die so entstandene Stufe an mehreren Stellen vermessen.

Die Rauheit der Schicht wurde ebenfalls mit dem Profilometer untersucht. Der Nachteil dieser Methode lag darin, dass mit dem Profilometer nur eine Linie vermessen werden kann. Für Aussagen über die Rauheit einer größeren Fläche wurden weitere Untersuchungen mit einem Rasterkraftmikroskop (Topometrix Explorer AFM) durchgeführt.

Die untersuchten Glasfasern wurden ebenfalls mit dem Dipcoating-Verfahren in der Flow-Box beschichtet.

Eine Kombination aus Spincoating und Dipcoating wurde mit einem selbstgebauten Dipcoater, bestehend aus einem Schrittmotor (Faulhaber 1628T024B) und einem Steuergerät (Faulhaber Motion Controller MCBL 2805), welcher mit der Motion-Manager-Software der Firma Faulhaber angesteuert wurde, untersucht.

6.6.2. Spincoating

Sämtliche Versuche wurden unter Reinraumbedingungen durchgeführt. Die Substrate wurden in einem Plasmaverascher (TePla Technics Plasma GmbH 300-E) mit Sauerstoffplasma gereinigt. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, in dem in einer Sauerstoff-Atmosphäre mit reduziertem Druck ein Plasma gezündet wird. Das Sauerstoffplasma ist sehr reaktiv und

oxidiert alle Verunreinigungen. Weiterhin wird die Oberfläche des Substrats gleichfalls oxidiert.

Das Aufschleudern wurde in einer ASIS-Flowbox mit einem Semitec CPS10-Spincoater durchgeführt. Die Trocknung der Schichten erfolgte auf einer Heizplatte (ATV Technology HT302-D). Der Photolack wurde mit einem SVG-Beschichtungsroboter aufgetragen und mit einem Mask-Aligner (Karl Suss MA 45) belichtet.

6.7. Stabilität der Schichten

6.7.1. Stabilität gegen Flüssigkeiten

Die Stabilität der Schichten gegen den Einfluss von Flüssigkeiten wurde getestet, indem Glassubstrate mit einem Sol, dotiert mit 1,5 mol% TbPic, beschichtet wurden. Ein Teil der Substrate wurde nach der Beschichtung unter Umgebungsbedingungen, ein zweiter Teil für eine Stunde bei 200 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Objektträger in Viertel zerteilt. Drei von diesen Vierteln wurden unterschiedlich lange den Testflüssigkeiten ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben mit Wasser abgespült und unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Proben mit dem Mikroskop untersucht, außerdem wurden die Anregungsspektren vermessen.

6.7.2. Stabilität gegen Dämpfe

Die Stabilität der Schichten gegen den Einfluss von gasförmigen Medien wurde untersucht, indem, wie unter 6.7.1 beschrieben, beschichtete Objektträger, die unter Umgebungsbedingungen getrocknet wurden, in Viertel zerteilt wurden. Um gesättigte Dämpfe zu erzeugen, wurden 2,5 mL der zu untersuchenden Flüssigkeit in ein 250 mL Becherglas gegeben. In dieses Becherglas wurden die Proben so eingebracht, dass kein direkter Kontakt zur Flüssigkeit bestand. Das Becherglas wurde für die Versuchsdauer mit Parafilm verschlossen. Nach dem Test wurden die Proben entnommen und für 3 h in Umgebungsluft gelüftet. Anschließend wurden die Proben mikroskopisch und spektroskopisch untersucht.

6.7.3. Alterung durch UV-Bestrahlung

Um die Beständigkeit der Beschichtungen in einem Sensor beurteilen zu können, war es notwendig, die Stabilität der Schichten gegen die Bestrahlung mit UV-Licht zu testen. Dazu wurden zuerst Monolithe aus einem Sol nach dem Standardrezept mit einem Molverhältnis von 1:5:2:0,0027:0,011 an TEOS:Wasser:Ethanol:Salzsäure:Ammoniak mit 1,5 mol% TbPic

beziehungsweise 1,5 mol% EuPic erzeugt. Nach dem Trocknen wurden die Monolithe im Mörser gepulvert und die Anregungsspektren der Pulver mit denen von reinem TbPic verglichen. Anschließend wurden die Proben mit UV-Licht bestrahlt und alle fünf Stunden ein Anregungsspektrum gemessen.

Weiterhin wurden Objektträger mit den oben beschriebenen Solen beschichtet. Nach dem Trocknen wurden die Schichten der Länge nach halbiert und die eine Hälfte unter einem UV-Flächenstrahler bestrahlt, während die andere Hälfte nicht bestrahlt wurde. Nach zwölf bzw. 113 Stunden wurden die Spektren der bestrahlten und nichtbestrahlten Schichten verglichen.

6.7.4. Wärmebehandlung

In der Sol-Gel-Technik ist es üblich, die Beschichtungen bei hohen Temperaturen zu tempern, um so homogene Glasschichten zu erzeugen. Aufgrund der Dotierung mit organischem Material war eine extreme Wärmebehandlung ausgeschlossen; Versuche zur Stabilität der Schichten bei milden Temperaturen wurden durchgeführt, da die Lumineszenz des Leuchtstoffes durch Wasser wesentlich reduziert wird [77] und daher eine Trocknung der Schichten von Vorteil für die Lumineszenz der Schichten sein kann.

Um die Stabilität der verwendeten Leuchtstoffe abzuschätzen, wurde eine DTA/TG-Analyse in einem Netzsch STA 409 DTA/TG von Terbiumbenzoat in synthetischer Luft angefertigt. Referenzmaterial war Al_2O_3 . Die Heizrate betrug 10 K/min.

6.7.5. Härte der Schichten

Die Härte der Schichten wurde mit einem Topometrix Explorer AFM (Atomic Force Microscope) untersucht [170]. Dazu wird die Testspitze in die Probe eingedrückt und wieder angehoben. Die Kraft, mit der die Nadel in das Substrat eingedrückt wird, wird gegen den Weg der Nadel aufgetragen. Aus den Steigungen dieser Kurve kann man die Härte der Schicht bestimmen [171].

6.8. Strukturierung der Schichten

6.8.1. Photolithographie

Das Standardstrukturierungsverfahren in der Mikrosystemtechnik ist die Photolithographie. Daher wurde die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für die Strukturierung von Seltenerd-dotierten Sol-Gel-Schichten untersucht [172].

Es wurden zwei Photolacke auf 2-Methoxy-1-methylacetat-Basis (AZ 4533 und AZ 5214 E von Clariant) für die Strukturierungen verwendet, die sich in ihrer dynamischen Viskosität

unterschieden (110-140 mPas s beziehungsweise 22-26 mPas s), und somit unterschiedliche Filmdicken ermöglichten. Als Ätzmischung wurde ein fertiges Produkt von Merck (LSI Selectipur Ammoniumfluorid-Ätzmischung AF 87,5 – 12,5) verwendet.

Die untersuchten Substrate waren Si-Wafer und Glaswafer mit 3“ Durchmesser. Die Reinigung der Substrate fand in einem TePla-Plasmaverascher in Sauerstoffatmosphäre statt. Si₃N₄-Schichten wurden auf Si-Wafern mittels eines plasmainduzierten CVD-Verfahrens in einem Plasmaverascher unter Ammoniak-Atmosphäre nach einem Standardverfahren erzeugt. Zur Belichtung wurde eine Testmaske mit unterschiedlichen geometrischen Figuren verwendet, um die Genauigkeit des Verfahrens zu testen. Die kleinsten Strukturen dieser Maske hatten einen Durchmesser von 40 µm. Die Maske besteht aus zwei Teilen, welche unterschiedliche Strukturen erzeugen. Der erste Teil der Maske erzeugt isolierte Strukturen auf dem Substrat. Dieser Teil wird die Positivseite genannt. Der zweite Teil der Maske erzeugt einzelne Löcher in einer kontinuierlichen Beschichtung. Dieser Teil wird im Folgenden als Negativseite bezeichnet.

Um Störungen durch größere Partikel im Sol zu vermeiden, wurde das Sol vor der Beschichtung mit einem Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm filtriert.

Nach dem Auftragen des Sols wurde das Substrat für 30 Sekunden mit einer Rotationsfrequenz von 800 /min rotiert. Direkt anschließend wurde der Film fünf Minuten auf einer Heizplatte bei 200 °C getrocknet.

Der Photolack wurde entsprechend den Herstelleranweisungen aufgeschleudert. Nach der Belichtung und Entwicklung des Photolacks wurden die Wafer 30 Sekunden in die Ammoniumfluorid-Ätzmischung getaucht. Nach dem Ätzen wurden die Wafer mit deionisiertem Wasser gespült und der Photolack wurde mit Aceton abgelöst.

6.8.1.1. Lift-off-Verfahren

Um mikrostrukturierte Schichten mit zwei unterschiedlichen Leuchtstoffen nebeneinander zu erzeugen, wurden zwei unterschiedliche Verfahren untersucht. Das erste Verfahren bestand darin, den Photolack nach dem Ätzen auf der Beschichtung zu belassen. Der Wafer wurde nach dem Ätzen im O₂-Plasma gereinigt und anschließend zum zweiten Mal beschichtet.

Die zweite Beschichtung wurde aufgrund der Wärmeempfindlichkeit des Photolacks nur bei 120 °C getrocknet. Nach dem Trocknen der zweiten Beschichtung wurde der Photolack mit Aceton in technischer Qualität abgelöst und somit die Teile der zweiten Schicht, die auf dem Photolack hafteten, abgelöst.

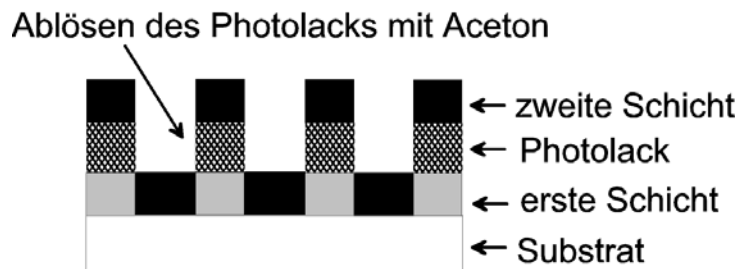


Abbildung 18: Schema des Lift-Off-Verfahrens (vor dem Ablösen des Photolacks)

Wie später aus den Ergebnissen ersichtlich, war dieser Ansatz nur erfolgreich, wenn der Photolack AZ 4533 verwendet wurde, der eine Filmdicke von ungefähr vier Mikrometern erzeugt.

6.8.1.2. Image-Reversal

Ein anderes Verfahren, das zur Erzeugung doppelt beschichteter und strukturierter Substrate untersucht wurde, war das Image-Reversal-Verfahren. Dazu wurde der Photolack nach der ersten Beschichtung abgelöst, der Wafer im Plasmaverascher gereinigt und insgesamt mit einer zweiten Schicht beschichtet. Auch die zweite Beschichtung wurde bei 200 °C getrocknet und mit Photolack bedeckt.

Der AZ 5214 E-Photolack wurde hier verwendet, da es möglich ist, mit ihm ein umgekehrtes Bild der Photomaske zu erzeugen. Somit ist es möglich, die Teile der Beschichtung abzudecken, die während des ersten photolithographischen Prozesses frei liegen. Abbildung 19 zeigt schematisch den Schichtaufbau vor dem zweiten Ätzschritt. Durch Anpassung der Ätzzeit konnte die zweite Schicht von der ersten Schicht vollständig entfernt werden, ohne die erste Schicht übermäßig anzugreifen.

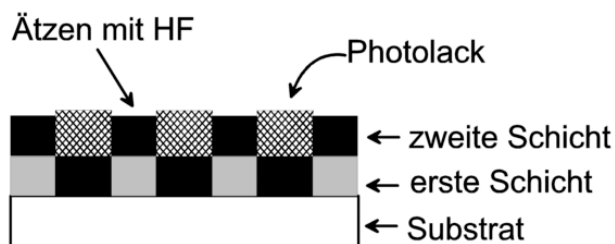


Abbildung 19: Schema des Image-Reversal-Verfahrens (Zustand vor dem zweiten Ätzschritt)

Eine Kombination aus Spincoating und Dipcoating wurde ebenfalls untersucht.

Dazu wurden Proben, deren erste Beschichtung strukturiert und mit Photolack geschützt war, mit dem Faulhaber-Dipcoater in ein Sol eingetaucht, welches mit dem zweiten Leuchtstoff dotiert war, und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aus dem Sol herausgezogen.

Alle Proben wurden mit einem Profilometer (Tencor Alphastep 25) und einem Mikroskop (Olympus BX-50) charakterisiert. Die mikroskopischen Aufnahmen unter Tageslicht- und UV-Beleuchtung wurden mit der AnalySIS-Software von Soft Imaging Systems vermessen.

6.8.2. Strukturierte Hydrophobisierung des Substrats durch Dichlordimethylsilan

Ergänzend zu den oben beschriebenen Experimenten wurden nach Tadanaga et al. [3] ebenfalls Versuche zur strukturierten Hydrophobisierung der Oberfläche des Glassubstrates durchgeführt. Die Arbeit von Tadanaga beschreibt die Erzeugung einer mit einem Fluoroalkoxytitanat hydrophobisierten Oberfläche, die nach Bestrahlung mit UV-Licht durch eine Photomaske selektiv durch Entfernen der hydrophoben Funktionen strukturiert wird.

Dieser Ansatz könnte eine Alternative zur Strukturierung mittels Photolithographie darstellen. Zunächst wurden nur größere Strukturen untersucht. Als Hydrophobisierungsmittel wurde dazu Dichlordimethylsilan (Merck) ausgewählt.

Dichlordimethylsilan $\text{Si}(\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2)$ reagiert mit der Gelschicht eines Glases unter Abspaltung von HCl. Der auf dem Glas zurückbleibende $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ Rest hydrophobisiert die Oberfläche des Glases durch seine Methylgruppen.

Erste Versuche zur Hydrophobisierung von Glassubstraten durch Dichlordimethylsilan zeigten, dass die behandelten Substrate nicht mehr vom Sol benetzt wurden und somit keine Beschichtung erzeugt wurde. Allerdings war es nicht möglich, durch freies Auftropfen von Dichlordimethylsilanlösung in Aceton scharf aufgelöste Strukturen zu erzeugen, die dann aufgrund ihrer Hydrophobie nicht beschichtet wurden.

Die Oberflächenkonzentration an OH-Gruppen auf Natron-Kalk-Glas beträgt durchschnittlich $4,9 \text{ OH/nm}^2$ [154]. Die kleinstmögliche Struktur, die durch freies Auftropfen eines Flüssigkeitstropfens ($5 \mu\text{L}$) erzeugt werden kann, hat einen Durchmesser von ca. 1 mm. Dies entspricht einer Fläche von $0,79 \text{ mm}^2$. Auf dieser Fläche sind $6,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol OH-Gruppen}$ vorhanden. Also muss die aufgetropfte Lösung eine Dichlordimethylsilan-Konzentration von mindestens $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ haben, um sämtliche OH-Gruppen umzusetzen.

6.8.3. Ablösen der Schichten mit Flusssäure und erneutes Beschichten

Eine weitere, gröbere Möglichkeit zur Strukturierung ist das partielle Entfernen einer Beschichtung mit Flusssäure und das anschließende erneute Beschichten des Substrats mit einem Sol mit anderen Dotierstoffen. Da das Aufbringen einer zweiten Beschichtung auf der ersten mit dem in dieser Arbeit verwendeten Sol nicht möglich ist, weil die organischen Reste

im ersten Sol die Schicht hydrophobisieren (siehe auch [3]), ist es möglich, die Schichten sehr eng nebeneinander anzuordnen.

Durch das Entfernen der ersten Beschichtung wird das Substrat freigelegt. Daher ist eine Benetzbarkeit wieder gegeben. Die partielle Entfernung der Schicht wurde realisiert, indem sie nur teilweise in ein Flusssäurebad eingetaucht wurde. Nach einer Minute im Ätzbad wurde das Substrat entnommen und mit deionisiertem Wasser abgespült. Nach dem Trocknen wurde die nächste Beschichtung mit einem anders dotierten Sol durchgeführt.

6.8.4. Komplexbildner.

Als weiterer Ansatz zur Strukturierung der Beschichtungen wurde die orts aufgelöste Zerstörung des lumineszierenden Komplexes durch Chelatbildner untersucht. In diesem Fall wird nicht die Schicht als Ganzes selektiv aufgetragen beziehungsweise entfernt, sondern das Seltenerd-Atom von seinen Liganden getrennt, wodurch die von den Liganden absorbierte Energie nicht mehr auf das Seltenerd-Atom übertragen werden kann. Somit wird in diesem Fall nur die Lumineszenz der Schicht, nicht aber die Gelschicht als solches strukturiert.

Die Wirkung der Chelatbildner wurde an Schichten untersucht, die mit 1 mol% Terbiumbenzoat dotiert wurden. Zuerst wurden die folgenden Chelatbildner in wässriger Lösung ($c=0,1$ mol/L) hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit überprüft:

Ethylendiamintetraessigsäure-di-Kalium-Magnesium-Dihydrat (Mg-Idranal, Sigma Aldrich), Nitrilotriessigsäure (Titriplex I, Merck), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, Titriplex II, Merck), 1,2-Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure-Monohydrat (Titriplex IV, Merck), Diethyltriaminpentaessigsäure (Titriplex V, Merck) und Dimethylglyoxim.

Anschließend wurde die Strukturierung der Schichten mit dem Chelatbildner untersucht, der am geeignetsten erschien. Dazu wurde der Chelatbildner in wässriger Lösung mittels Pipette, Pinsel oder Schreibfeder auf die Schicht aufgetragen und der Kontrast sowie die Kantenschärfe visuell beurteilt.

6.8.5. Synthese des Komplexes in der Schicht

Der genaue Gegensatz zur orts aufgelösten Zerstörung des Leuchtstoffkomplexes in der Schicht ist die Synthese des Komplexes, nachdem die Schicht bereits aufgetragen wurde. Auch in diesem Fall wird nicht die gesamte Schicht sondern nur die Lumineszenz an sich strukturiert.

Da sich der Komplex aus Ligand und Zentralion zusammensetzt, sind zwei Ansätze denkbar: Das Zentralion wird dem Sol zugegeben und der Ligand nach der Beschichtung hinzugefügt oder der Ligand in das Sol gemischt und das Zentralion nach der Beschichtung aufgetragen.

Die Versuche wurden mit TbCl_3 -haltigen Schichten ($c=1$ mol% bezogen auf SiO_2) durchgeführt. Als Ligand wurde Benzoesäure verwendet. Die Strukturierung von Benzoesäure-dotierten Schichten durch Auftropfen von TbCl_3 -Lösung war nicht möglich, da sich der Komplex nicht in den Schichten bildete.

Die Strukturierung sollte in diesen Experimenten durch freies Auftropfen der Lösung des fehlenden Komplexbestandteils erfolgen. Bei weiteren Experimenten mit fester Benzoesäure wurden zur Strukturierung selbst angefertigte Kunststoff-Masken und Klebestreifen verwendet, die auf das Substrat aufgelegt wurden, bevor die Benzoesäure aufgebracht wurde.

6.8.6. Entfernen der Schicht

Die feuchte Schicht sollte mit Ethanol abgespült werden. Dazu wurden Objektträger per Hand beschichtet und sofort anschließend die untere Hälfte der Schicht in Ethanol eingetaucht. Um die Reinigungswirkung zu verstärken, wurde der Versuch auch in einem Ultraschallbad wiederholt.

Da die Beschichtung aber sofort mit der Substratoberfläche chemisch reagiert, ist ein vollständiges Ablösen der Schicht durch Lösung in Ethanol nicht möglich. Es entstanden auf diese Weise nur trübe Filme mit unregelmäßiger Oberfläche.

6.9. Glasfasern

Die Untersuchungen der Beschichtung von Glasfasern wurden an Multimodenfasern (IG-50 von Fibrecore, Jena) durchgeführt, die aus einem wellenleitenden Kern von $50\ \mu\text{m}$ Durchmesser und einer gläsernen Ummantelung mit einem Gesamtdurchmesser von $125\ \mu\text{m}$ bestehen. Die Glasfaser wird durch eine Polymerbeschichtung geschützt; der Gesamtdurchmesser ist $245\ \mu\text{m}$. Nach Auskunft des Herstellers ist ein Hauptbestandteil der Dotierung des Kerns Germanium mit Spuren von P_2O_5 . Üblich sind Germanium-Konzentrationen von 7,9 Gewichtsprozent im Kernmaterial [71].

Um die Glasfaser freizulegen, wurde die Polymerbeschichtung mit einem Abstreifer (Miller FO 103-S) entfernt. Die Fasern wurden mit einem Glasfaserschneider (York FK 11) gekürzt, mit dem ein genau rechtwinkliger Schnitt ausgeführt wurde, um die Ein- bzw. Auskopplung des Lichts in optimaler Weise zu gewährleisten.

6.9.1. Längenabhängigkeit

Die eingesetzten Fasern sind auf die Übertragung im Nah-Infrarot-Bereich optimiert. Um die Möglichkeit der Übertragung sichtbaren Lichts über längere Strecken zu testen, wurden unterschiedlich lange Glasfasern auf einer Länge von einem Zentimeter von der

Polymerbeschichtung befreit und anschließend ohne weitere Vorbehandlung mit einem terbiumpicolinathaltigem Sol (1,5 mol% Tb bezogen auf Si) beschichtet.

6.9.2. Abhängigkeit von der Vorbehandlung

Um zu überprüfen, ob die Qualität der Beschichtung sich durch eine Vorbehandlung der Glasfaser verbessern lässt, wurden Glasfasern von 1,5 m Länge wiederum auf 1 cm Länge von der Polymerummantelung befreit, die freigelegten Bereiche anschließend für 75 Minuten in die Vorbehandlungs-Flüssigkeit getaucht und nach dem Abspülen mit Wasser an der Umgebungsluft getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Proben manuell mit dem Sol durch Tauchen beschichtet. Vor der Charakterisierung wurden die beschichteten Glasfasern mindestens einen Tag unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Zusätzlich wurden für die Behandlung mit Salzsäure der Einfluss der Dauer der Behandlung auf die Güte der Beschichtung untersucht.

Da in Glasfasern das Signal nur im Kern übertragen wird, und das Signal durch Totalreflexion an der Grenze zwischen Glaskern und Glasmantel den Kern nicht verlassen kann, wurde überprüft, ob es durch Entfernung des Glasmantels möglich ist, auf einer größeren Fläche die Emission des Terbiums einzukoppeln. Dazu wurde der Glasmantel mit konzentrierter Flusssäure für unterschiedlich lange Zeiträume geätzt. Nach dem Ätzen wurden die Fasern mit destilliertem Wasser abgespült und sofort anschließend beschichtet.

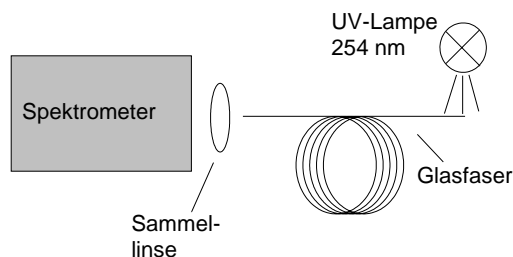


Abbildung 20: Schema der spektroskopischen Messung an Glasfasern

Alle Daten bezüglich der optischen Eigenschaften wurden bei Raumtemperatur mit einem Monochromator (ARC Spectra Pro 300i) und einem Photomultiplier (PD-471) mit einer Auflösung von 2 nm im Wellenlängenbereich von 300 bis 700 nm aufgenommen. Dazu wurde das unbeschichtete Ende der Glasfaser vor dem Eingangsschlitz des Monochromators positioniert. Das beschichtete Ende wurde mit einer Labor-UV-Lampe (CAMAG 22.9210, 8 Watt elektrische Leistung) mit einer Wellenlänge von 254 nm bestrahlt. Die Glasfasern wurden zu Spulen mit 10 cm Durchmesser gewickelt, um Lichtleitung in der Polymerbeschichtung zu eliminieren. Abbildung 20 zeigt den Aufbau schematisch.

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1. Einfluss der Leuchtstoffzugabe auf die Reaktionen im Sol

Durch die Zugabe von Seltenerdchloriden und ihren Liganden verändert sich der pH-Wert des Sols von annähernd neutral zu pH 2. Dies wird durch den niedrigen pH-Wert der wässrigen Terbiumchloridlösung verursacht. Durch die Änderung des pH-Werts wird die Reaktion verzögert. Dies äußert sich makroskopisch in einer Verlängerung der Gelzeit, die für denkbare Anwendungen in Beschichtungen durchaus von Vorteil sein kann. Wie in Kapitel 5.8.3.3 in Abbildung 14 gezeigt ist, zeigen Sole mit einem pH um 7 schnelle Aggregation, während ein Sol mit pH 2 als metastabil angesehen werden kann.

Auf Partikelebene wurde die Reaktion dabei mit einem Particle-Sizer (Malvern HPPS) verfolgt. Dieses Gerät kann nach Herstellerangaben Partikelgrößen ab 0,6 nm vermessen.

Zur Bewertung der Experimente müssen einige Angaben zum Messprinzip gemacht werden. Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung beruht auf dem Effekt, dass die Intensität und der Winkel des zurückgestrahlten Lichts von der Größe der Partikel abhängig sind. Dieser Zusammenhang ist aber nicht linear, sondern eine Potenzfunktion sechster Ordnung. Das heißt, eine Verzehnfachung der Größe eines Partikels führt zu einem 10^6 -fach verstärkten Signal. Die Darstellung der Ergebnisse als Intensitätsverteilung stellt somit eine sehr empfindliche Methode für den Nachweis von großen Partikeln dar. Andererseits repräsentieren die, gerade zu Beginn der Reaktion wenigen, großen Partikel trotz der hohen Signalintensität nur einen vergleichsweise kleinen Volumenanteil am Gesamtvolumen aller Partikel im Vergleich zu vielen kleinen Partikeln mit niedrigerer Signalintensität. Die Anzahlverteilung wird von den kleinen Partikeln so stark dominiert, dass sie für die Verfolgung des Partikelwachstums nicht geeignet ist. Daher sind hier zum Vergleich nur die Intensitätsverteilung und die Volumenverteilung herangezogen.

Zu Beginn der Messungen, also zum Zeitpunkt der Zugabe der Reaktanden für den sogenannten „Basischen Schritt“, liegt der größte Teil des Volumens an Feststoff in Partikeln mit einem Durchmesser von unter 10 nm vor. Anhand der Intensitätsverteilung sind auch schon wenige Partikel mit ca. 300 nm Durchmesser zu erkennen.

Bis zur Gelierung des Sols nach 21 Stunden dominiert der Volumenanteil der Partikel kleiner als 10 nm (vgl. Abbildung 22). Mit der Intensitätsverteilung ist aber nachzuweisen, dass sich auch einige größere Partikel gebildet haben.

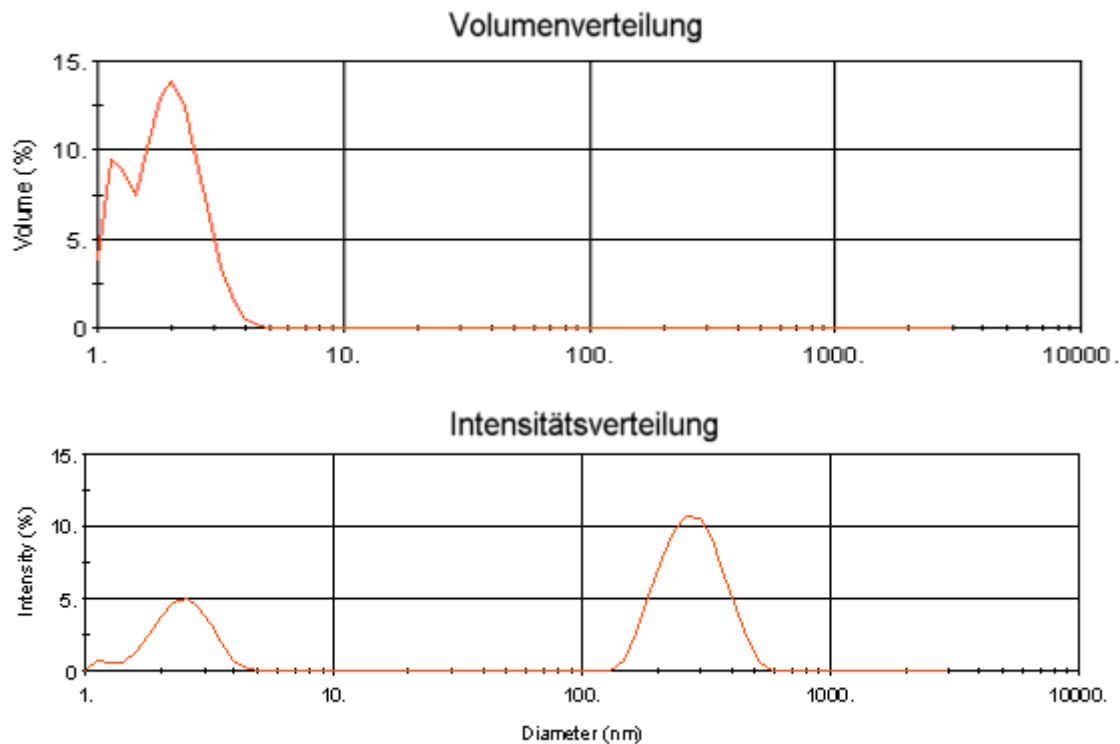


Abbildung 21: Partikelgrößenverteilung eines Sols mit 1,5 mol% TbPic zum Anfang der Gelierung

Ein möglicher Grund für die fehlende Nachweisbarkeit eines Partikelwachstums mit dem Malvern-Particle-Sizer ist, dass das Messprinzip auf der Brown'schen Molekularbewegung beruht. Wenn die Partikel zu einem großen Netzwerk zusammenwachsen, können sie sich nicht mehr bewegen und sind somit für das Gerät unsichtbar. Das Vorhandensein von kleinen Partikeln mit einer Größe von unter 10 nm ist dadurch zu erklären, dass die Kondensation bei einem pH-Wert von 2 vergleichsweise langsam abläuft und auch zum Zeitpunkt der Gelierung viele kleine Partikel vorliegen, die nicht zu größerem Partikel weiterreagiert sind. Wie im Kapitel „Effekte der Depolymerisation“ erläutert, sollte bei diesem pH-Wert die Rückreaktion keine große Rolle spielen. Daher werden keine Monomere gebildet, durch die das weitere Wachstum der kleinen Partikel ermöglicht würde.

Durch die Dotierung verschiebt sich das Maximum des Anregungsspektrums von 260 nm für reines Terbiumpicolinat auf 280 nm für Terbiumpicolinat in Gel (vgl. Abbildung 23). Diese Verschiebung ist mit den im Kapitel Lösungsmittelleffekte beschriebenen Zusammenhängen erklärbar. Die Einbettung des Leuchtstoffes in die Poren des Gels behindert seine Umorientierung im angeregten Zustand. Zum anderen wird das Gelnetzwerk auch eine andere Polarisierbarkeit als der isolierte Komplex aufweisen. Durch die Veränderung der Umgebung der Leuchtstoffe verschiebt sich daher das Anregungsspektrum in Richtung größerer Wellenlängen (vgl. Kapitel 5.7.5).

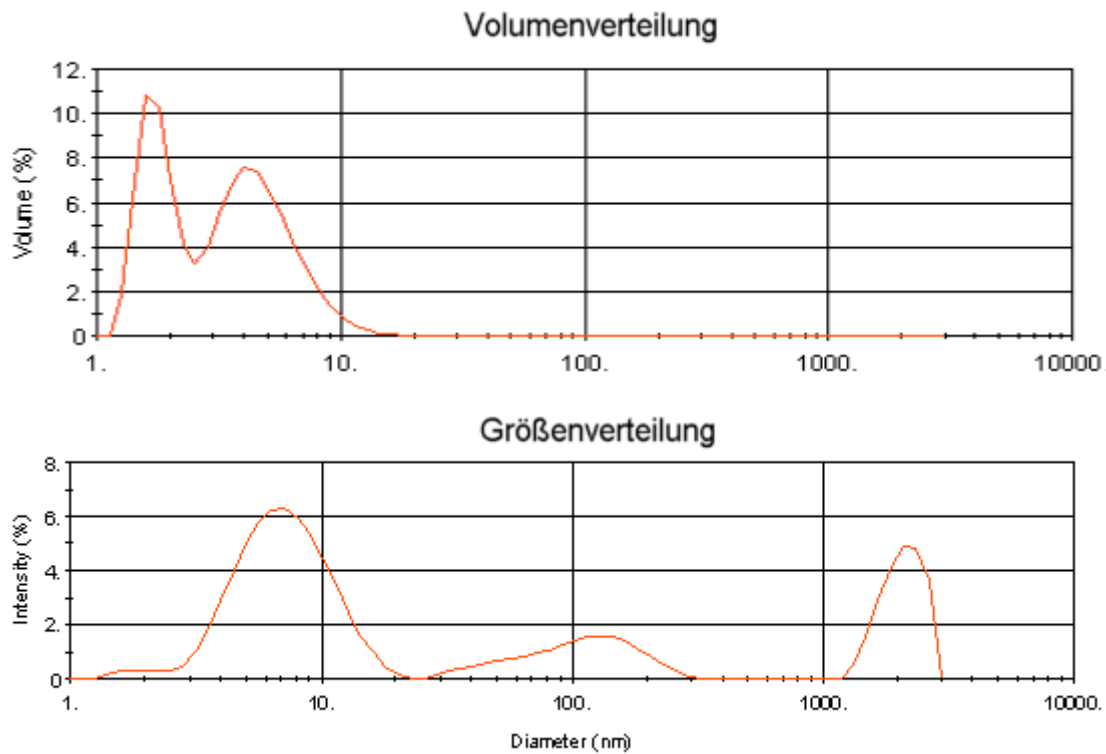


Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung eines Sols mit 1,5 mol% TbPic nach 21 h Reaktionsdauer.

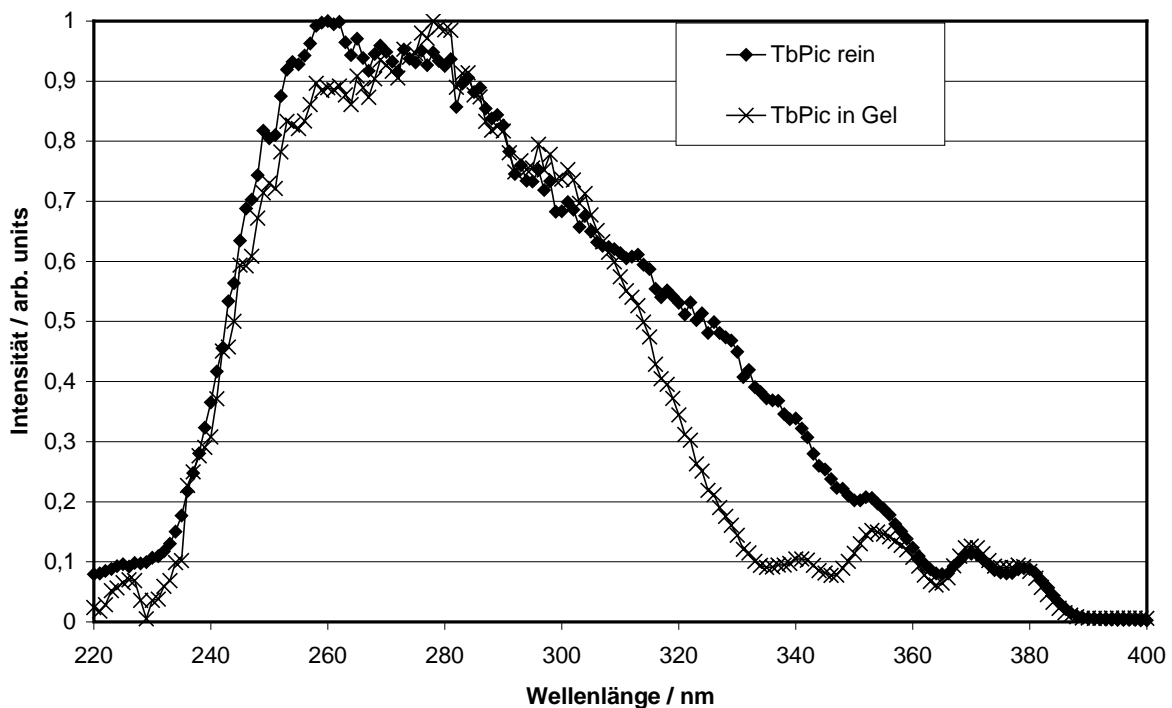


Abbildung 23: Anregungsspektren von Terbiumpicolinat als Reinstoff und dotiert in eine Gelmatrix (Terbiumkonzentration 1,5 mol%, Gel vor der Aufnahme des Spektrums gepulvert). Die Spektren sind auf das jeweilige Maximum normiert. Die absoluten Intensitäten für das Gel liegen bei ca. 7 % der Intensität des reinen Leuchtstoffs.

Die geringere Intensität der Emission des Leuchtstoffes im Gel ist durch die geringe Konzentration an Leuchtstoff erklärbar. Unter diesem Aspekt ist es eher als Vorteil zu sehen, dass sich die Lumineszenz nicht auf 1,5 % der Intensität des reinen Leuchtstoffes reduziert.

7.2. Liganden

Wie aus Abbildung 24 zu ersehen ist, ist es durch die Auswahl des Liganden möglich, das Maximum der Anregungswellenlänge festzulegen. Dadurch sollte es möglich sein, UV-Licht spektral aufgelöst zu detektieren.

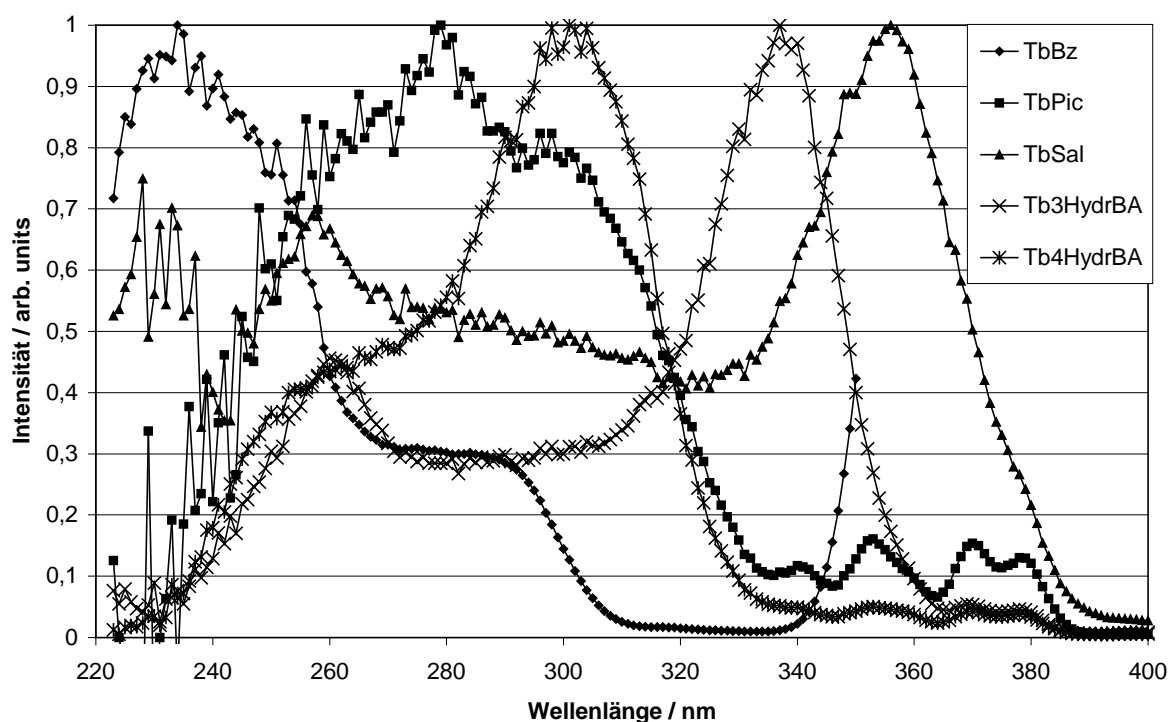


Abbildung 24: Zusammenstellung der Anregungsspektren von verschiedenen Terbiumkomplexen in Gelschichten auf Glassubstraten (Detektionswellenlänge 545 nm, auf jeweiliges Maximum normiert)

Die Komplexe sind unter Umgebungsbedingungen unterschiedlich stabil. Schichten, die mit Aminokomplexen dotiert waren, zeigten nach wenigen Wochen eine Gelbfärbung, was auf eine Zersetzung des Komplexes hinweist. Die Lumineszenzintensität der Benzoessäurekomplexe ließ im Verlauf von einigen Wochen nach. Eine mögliche Erklärung ist ein Verdampfen und Diffundieren der Benzoessäure aus der Schicht.

Europium wurde mit Thenoyltrifluoracetylaceton (ttfa) und mit Picolinsäure komplexiert. Es hat, komplexiert mit ttfa, eine gute Anregbarkeit mit einer Wellenlänge von 366 nm. Die Intensität der Lumineszenz von EuPic ist geringer als die von TbPic. Vermutlich ist der Energieübertrag vom Triplett-Zustand der Picolinsäure in den angeregten Zustand des

Europiums aufgrund des größeren Energieunterschiedes nicht so effizient (siehe auch Abbildung 8).

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, durch Auswahl des Liganden jeden Wellenlängenbereich des UV-Spektrums als Anregungswellenlänge für einen Leuchtstoff zu nutzen. Wie im Kapitel 7.7.3 am Beispiel von drei unterschiedlichen Leuchtstoffen gezeigt wurde, kann auf diese Weise ein Sensor für unterschiedliche Wellenlängenbereiche des UV-Lichts sensibilisiert werden.

7.3. Varianten der Sol-Gel-Chemie

7.3.1. Austausch des Lösungsmittels

Das nach dem im Kapitel 6.2 vorgestellten Rezept berechnete Volumen an Ethanol wurde ersetzt durch 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol und tert-Butanol.

Alle Ansätze gelierten sehr schnell (innerhalb von 5 h waren alle Sole fest). Da die Versuche allerdings ohne Leuchtstoff-Dotierung durchgeführt wurden, ist die Gelzeit nicht mit den bei üblichen Leuchtstoffdotierungen auftretenden Gelzeiten vergleichbar. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit liegen, wie bereits oben erwähnt, im unterschiedlichen pH-Wert begründet; $TbCl_3$ -Zugabe senkt den pH-Wert.

Nach dem Trocknen waren alle Monolithen trüb geworden. Da aufgrund dieser Experimente mit monolithischem Material keine transparenten Schichten erwartet werden konnten, wurden Beschichtungen mit Gelen mit diesen Lösungsmitteln nicht durchgeführt.

7.3.2. Viskositätsverändernde Additive

Durch Zugabe von Polyvinylalkohol (PVA) und Methylcellulose wurde versucht, die Viskosität des Sols zu verändern. Durch Zugabe schon von geringen Mengen an Additiv wurde die Gelierung so sehr beschleunigt, dass eine Beschichtung nicht mehr möglich war.

Die schnelle Gelierung kann aber auch daran liegen, dass die Experimente ohne Leuchtstoff durchgeführt wurden, der zu einem niedrigeren pH-Wert führt. Die Gelierung lief allerdings im Vergleich zu undotierten Solen ohne viskositätsverändernde Additive so viel schneller ab, dass auch die Zugabe von Leuchtstoff und die damit einhergehende Reaktionsverzögerung nicht zu Solen mit einer ausreichend langen Standzeit geführt hätte.

Der Weg wurde nicht weiter verfolgt.

7.3.3. Modifikation der Oberflächenspannung

Bei den Untersuchungen zur Beschichtung von Kunststoffen zeigte sich sehr schnell, dass polare Kunststoffe ohne Probleme mit dem Standardsol beschichtet werden konnten, während unpolare Kunststoffe wie Polyethylen von dem Sol aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche nicht benetzt wurden. Daher wurde durch Austausch eines kleinen Anteils des TEOS durch Octyltriethoxysilan versucht, die Benetzung der Kunststoffe zu verbessern. Dazu wurden unterschiedliche Anteile an Octyltriethoxysilan beziehungsweise Vinyltriethoxysilan dem Sol zugesetzt und der Kontaktwinkel von Sol-Tropfen auf unterschiedlichen Kunststoffen vermessen. Schon eine Octyltriethoxysilan-Konzentration von 5 mol% bezogen auf TEOS reichte aus, um eine vollständige Benetzung der meisten Kunststoffe (PF, PMMA, PA6, PS und PC) zu gewährleisten. Nur die Schichten auf PE und PVC wiesen eine schlechtere Haftung auf, wie man im Lichtmikroskop an hell glänzenden Schichtabschnitten erkennen konnte (vgl. Abbildung 25). Die Schichten auf PE waren zudem gesprungen.

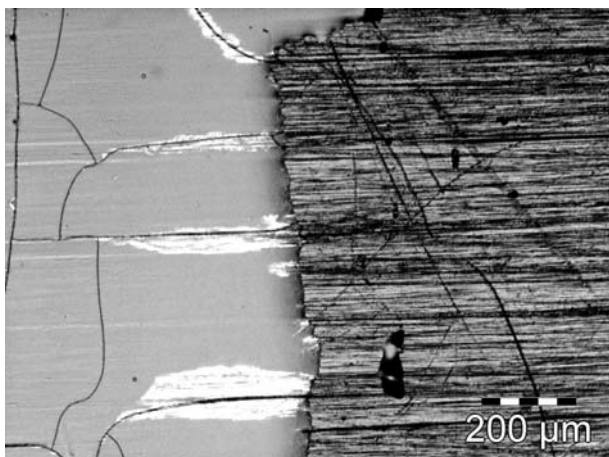


Abbildung 25: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht mit 5 mol% Octyltriethoxysilan und 1,5 mol% TbPic auf Polyethylen (Kontrast maximiert). Links ist die Schicht, rechts das Substrat zu sehen.

Auch mit Vinyltriethoxysilan wurde mit einer Konzentration von 5 mol% bezogen auf TEOS eine gute Benetzung der Substrate erreicht.

Somit war die Benetzbarkeit und der Kontaktwinkel auf den Kunststoffen ähnlich denen auf gereinigten Glassubstraten. Daher ist eine Strukturierung wie bei Gläsern möglich. Besonders die Strukturierung durch partielles Ablösen der Schicht durch Flusssäure ist sogar einfacher als bei Glassubstraten, da die Kunststoffe nicht durch Flusssäure angegriffen werden.

Spektroskopische Untersuchungen von TbPic-dotierten Gelpulvern, die 5 mol% Octyltriethoxysilan enthielten, zeigten eine mit unmodifiziertem TbPic-dotierten Gelen vergleichbare Lumineszenz. Die Lumineszenz von Vinyltriethoxysilan-modifizierten Gelen lag bei unter 30 % der üblichen Lumineszenz (Abbildung 26).

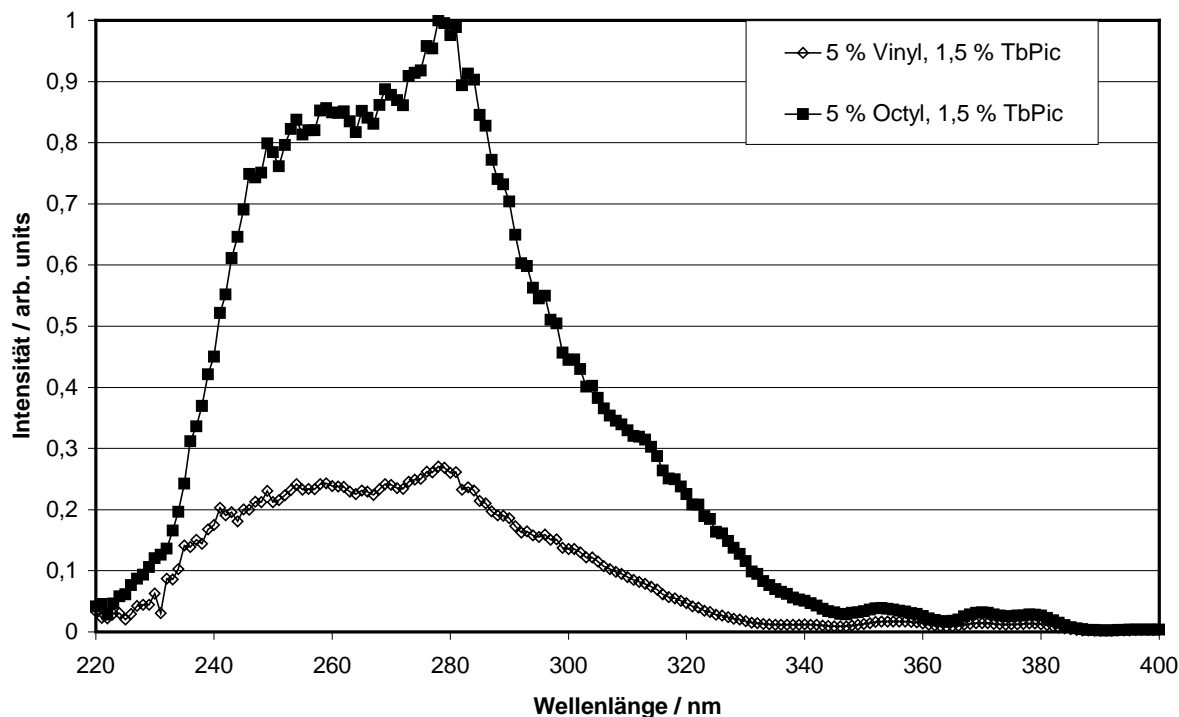


Abbildung 26: Pulverspektren von Octyltriethoxysilan- beziehungsweise Vinyltriethoxysilan-modifizierten Gelen, mit 1,5 mol% TbPic dotiert. Die Spektren sind mit BAM korrigiert und auf die maximale Emission normiert. Emissionswellenlänge 545 nm.

Vermutlich absorbieren die Vinylgruppen, die nicht vernetzt werden, einen wesentlichen Teil des eingestrahlt UV-Lichts. Daher ist die Verwendung von Vinyltriethoxysilan zur Modifikation der Oberflächenspannung nicht geeignet. Octyltriethoxysilan hingegen lässt in den eingesetzten Konzentrationen die Lumineszenzeigenschaften des Gels unverändert und ist daher gut geeignet, die Oberflächenspannung des Sols zu modifizieren.

7.3.4. Änderung des Zentralion-zu-Ligand-Verhältnisses

Es wurden verschiedene Zentralion-zu-Ligand-Verhältnisse überprüft.

Im Gel ist die Komplexbildung vermutlich gebremst, da die Diffusion der Liganden zum Zentralion im Gel langsamer abläuft als in einer Lösung. Dies kann zu unvollständiger Komplexbildung des Zentralions führen. Die nicht mit dem gewünschten Liganden besetzten Koordinationsstellen werden von anderen Liganden besetzt. Zum Beispiel koordiniert an Europium-Komplexen Wasser, welches dann die Lumineszenz des Komplexes drastisch senkt. Die Erhöhung der Ligandenkonzentration über die stöchiometrische Menge hinaus sollte die Bildung einer größeren Zahl vollständig koordinierter Leuchtstoffe ermöglichen.

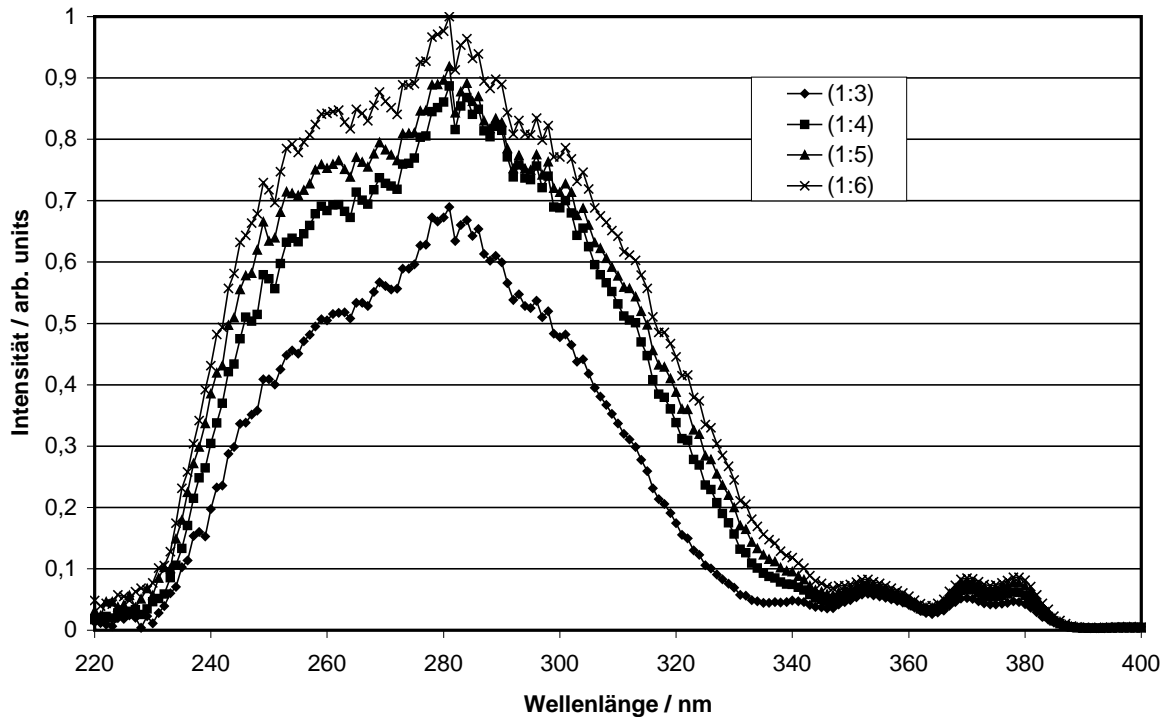


Abbildung 27: Anregungsspektren von gemörserten Gelen mit unterschiedlichem Tb:Pic-Verhältnis, Emission gemessen bei 545 nm, mit BAM korrigiert, auf Maximalpeak normiert

Wie man aus Abbildung 27 entnehmen kann, erhöht sich die Lumineszenzintensität mit steigender Ligandenkonzentration. Der deutlichste Unterschied liegt zwischen einem Verhältnis von 1:3 und 1:4. Dies ist dadurch zu erklären, dass im Gegensatz zu Terbiumbenzoat Terbiumpicolinat nicht als ungeladener Komplex $Tb(Pic)_3$ vorliegt, sondern als $Tb(Pic)_4^-$ [15].

Um das Vorliegen freier, unkomplexierter Picolinsäure auszuschließen, wurde Picolinsäure nur in dreimal höherer Konzentration als Terbiumpulver statt in der stöchiometrisch richtigen viermal höheren Konzentration zugesetzt. Unkomplexierte Picolinsäure würde einen konkurrierenden Absorptionskanal schaffen. Da die aufgenommene Energie nicht auf das Zentralatom übertragen wird, könnten Bräunungen oder Eintrübungen durch Degradation der Picolinsäure oder aufgrund von Defektverlusten die Schichtqualität beeinträchtigen. Um diese negativen Effekte zu begrenzen, wurde ein Verlust an Lumineszenzintensität von 22 % in Kauf genommen.

7.4. Substratvorbereitung

Die Beschichtungen auf Glas hatten die beste Qualität hinsichtlich Haftung, Transparenz und Klarheit (als Gegenteil von Trübung), wenn sie vorher nach dem von Birch [169]

vorgeschlagenen Verfahren (vgl. Kapitel 6.5) gereinigt wurden. Durch die Reinigung und das anschließende Wässern wird eine einheitliche Gelschicht [153] auf dem Glas gewährleistet, mit der das Sol nach der Beschichtung reagieren kann.

Bei trockenen Gläsern erkennt man Abplatzungen der aufgetragenen Beschichtung unter dem Mikroskop. Eine mögliche Erklärung ist die nicht optimale Ausbildung der Gelschicht. Eine mangelnde Haftung kann aber auch durch Rückstände auf der Glasoberfläche verursacht sein. Die untersuchten Kunststoffe ließen sich nur beschichten, wenn das Sol durch Zugabe von Octyltriethoxysilan für die hydrophobe Oberfläche der Kunststoffe modifiziert wurde (siehe Kapitel 7.3.3).

Eine Behandlung der Oberfläche der Kunststoff-Substrate wurde ebenfalls untersucht.

Eine einfache Reinigung mit Toluol oder 2-Propanol führte zu Schichten mit schlechter (Polyethylen (PE), Polyamid 6 (PA6) und Polyvinylchlorid (PVC)) beziehungsweise mäßiger (Phenolharz (PF), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Ungesättigtes Polyesterharz (UP)) Haftung. Alle Schichten waren inhomogen, so dass weitere Vorbehandlungen nötig waren.

Die mechanische Vorbehandlung durch Anschleifen mit Schleifpapier mit 1000er Körnung erhöhte bei allen Substraten die Haftung der Schicht. Die Homogenität der Schichten verschlechterte sich jedoch aufgrund der Rauigkeit des Substrates.

Durch Anlösen der Substrate für fünf Minuten in Essigsäureethylester beziehungsweise Acetylaceton sollte die Benetzbarkeit verbessert werden. Mit beiden Lösungsmitteln wurde die Haftung und auch die Homogenität der Schichten bei PA6 stark verbessert. Andererseits wurden PMMA, PVC und PS von Essigsäureethylester und Acetylaceton stark angegriffen oder zeigten unkontrollierbare Formveränderungen. Die PE-Proben wurden auch durch Acetylaceton aufgelöst.

Die Oxidation der Substratoberflächen mit warmer, konzentrierter Salpetersäure und Caroscher Säure (konz. Schwefelsäure und konz. Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1:1 gemischt) wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden die Substrate kurz in die Säuren eingetaucht, anschließend mit Wasser abgespült, getrocknet und beschichtet.

Die Behandlung mit Caroscher Säure führte nur im Fall des UP-Harzes zu einer homogenen Schicht mit guter Haftung auf dem Substrat. Alle anderen Substrate wurden durch die Behandlung so stark angegriffen, dass keine homogenen Beschichtungen mehr erzeugt werden konnten.

Die chemische Vorbehandlung mit Salpetersäure ist eine vielversprechende Methode, die Haftung der Gelschicht auf einigen unpolaren Substraten zu verbessern. So verbesserte sich die Haftung bei PA6, PMMA, PS und UP. PA6 und PMMA wurden jedoch oberflächlich

angegriffen. Auch bei PE und PVC zeigten sich leichte Verbesserungen in der Haftung und der Homogenität der Beschichtungen. PF wurde durch die Vorbehandlung zerstört.

Es zeigt sich anhand dieser Ergebnisse, dass sich die Haftung der Gelschicht auf den unpolaren Kunststoffsubstraten durch eine Vorbehandlung verbessern lässt. Allerdings ist, wie auch anhand der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der untersuchten Substrate zu erwarten ist, die Art der Vorbehandlung von der Art des Kunststoffes abhängig.

Weiterhin erscheinen sowohl die polaren als auch die unpolaren Kunststoffe aufgrund ihrer Elastizität als Substrate für spröde, nicht modifizierte Gelschichten wenig geeignet, da es bei jedem Biegen des Substrates zu Sprüngen in der Gelschicht kommt.

7.5. Beschichtungsverfahren

7.5.1. Dipcoating

Die in *Thin Solid Films* publizierten Ergebnisse [170] zeigen, dass die Schichtdicke und die Morphologie der Oberfläche von der Beschichtungsgeschwindigkeit abhängig ist. Bei Geschwindigkeiten von 120 mm/min bis 150 mm/min war es möglich, Schichtdicken von mehr als 1000 nm zu erzeugen, niedrigere Beschichtungsgeschwindigkeiten führten zu niedrigeren Schichtdicken.

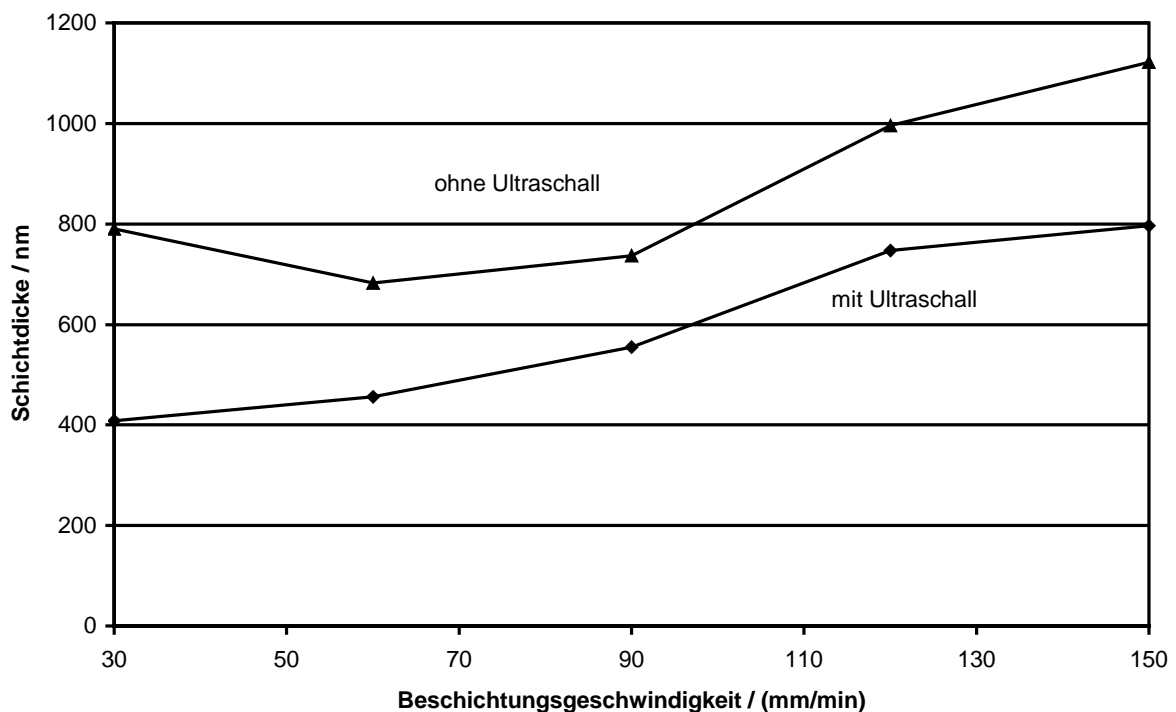


Abbildung 28: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsgeschwindigkeit im Dipcoating-Verfahren

Der Einsatz von Ultraschall während der Beschichtung reduziert die Schichtdicke systematisch um ungefähr 30 % (Abbildung 28).

Wie in Kapitel 5.9.1 beschrieben, hängt die Schichtdicke h unter anderem von der Ziehgeschwindigkeit U nach der folgenden Beziehung ab:

$$h = 0,94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{Gleichung 20}$$

In späteren Arbeiten zum Problem der Schichtdickenberechnung wurde festgestellt, dass es sich um eine asymptotische Annäherung an die realen Verhältnisse handelt, die für kleine Kapillarzahlen ($Ca = \mu U / \gamma$) Gültigkeit besitzt [173]. Da es hier aber nur um die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Schichtdicke geht und die anderen Einflussfaktoren als konstant angenommen werden sollen, sei hier auf die Gleichung von Landau und Levich zurückgegriffen. Um zu überprüfen, ob die Beschichtungsgeschwindigkeit die hauptsächliche Einflussgröße ist, wurden alle anderen Faktoren zu einer Konstanten C zusammengefasst:

$$h = CU^{2/3} \quad \text{Gleichung 23}$$

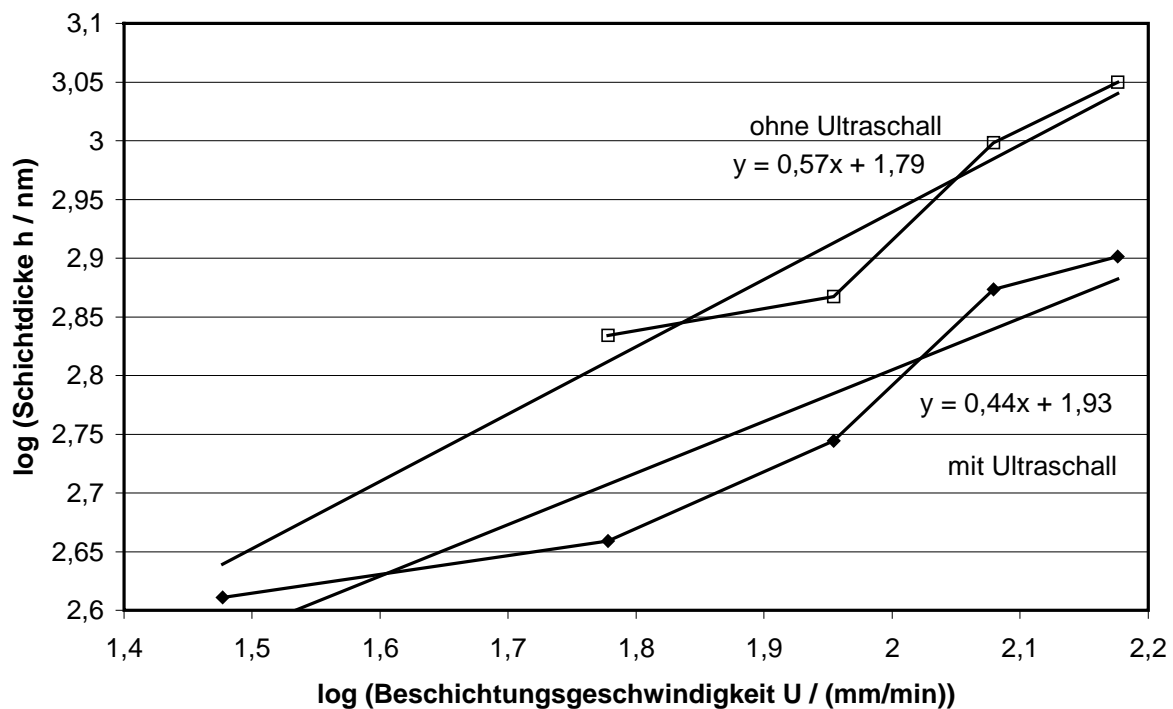


Abbildung 29: Schichtdicke gegen Beschichtungsgeschwindigkeit (logarithmische Darstellung mit Ausgleichsfunktion)

Der Logarithmus der Schichtdicke ist in Abbildung 29 gegen den Logarithmus der Beschichtungsgeschwindigkeit aufgetragen. Wie man hier sehen kann, ist der in Gleichung 23 dargelegte Zusammenhang für eine Beschichtung ohne Einwirkung von Ultraschall annähernd gut erfüllt. Wenn man den Wert für eine Beschichtungsgeschwindigkeit von 30 mm/min nicht berücksichtigt, beträgt die Steigung der Ausgleichsgeraden etwa 0,6^d.

Wenn das Kräftegleichgewicht durch Ultraschall gestört wird, weichen die Ergebnisse von den vorhergesagten Werten ab; und die Steigung der Ausgleichsfunktion sinkt auf etwa 0,4.

Um die Schichten auch als Lichtleiter verwenden zu können, muss der Anteil an Streulicht minimiert werden [31]. Eine Rauheit der Schicht von unter 50 nm maximalem Höhenunterschied im untersuchten Bereich von 10 µm Breite und Länge wurde für nötig gehalten, um Verluste durch Lichtstreuung zu minimieren.

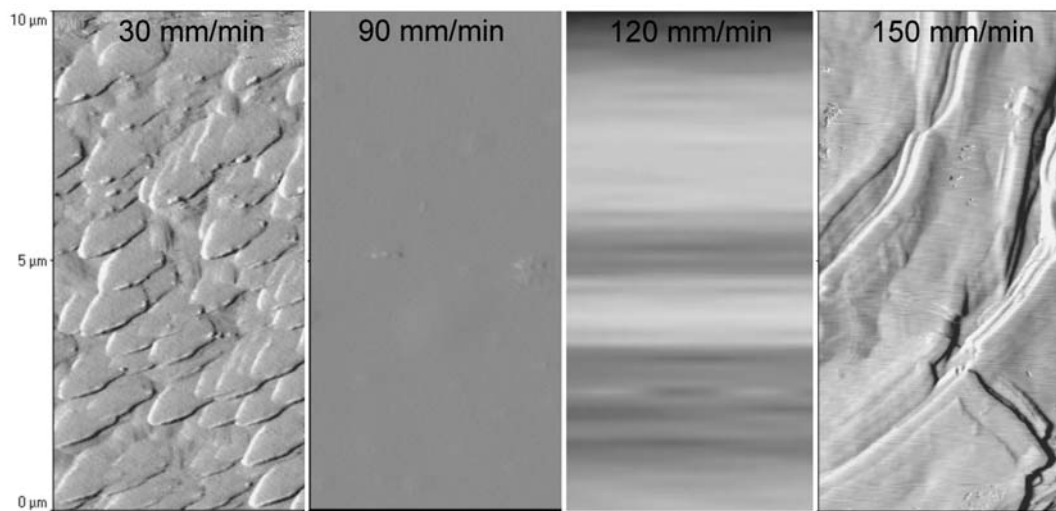


Abbildung 30: AFM-Aufnahmen von Beschichtungen, die mit unterschiedlichen Beschichtungsgeschwindigkeiten beschichtet wurden. Die Ausschnitte sind jeweils 5 µm x 10 µm groß. Die hier gezeigten Aufnahmen wurden für einen 3D-Eindruck mit einem Schattenwurf versehen, in dem Flächen mit einer negativen Steigung schwarz und Flächen mit einer positiven Steigung weiß eingefärbt wurden. Die absoluten Höhenunterschiede werden im Text erwähnt.

In Abbildung 30 ist eine Zusammenstellung von AFM-Aufnahmen von Proben zu sehen, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten beschichtet wurden. Bei 30 mm/min sieht man eine schuppenartige Struktur. Der maximale Höhenunterschied liegt bei 73 nm.

Bei 90 mm/min Beschichtungsgeschwindigkeit erhält man eine fast ebene Schicht. Der maximale Höhenunterschied beträgt bei dieser Aufnahme 33 nm. Bei 120 mm/min

^d Die Vernachlässigung der Schichtdicken bei 30 mm/min erscheint gerechtfertigt, da auch die AFM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 30) zeigen, dass keine gleichmäßige Beschichtung mehr vorliegt. Stattdessen bilden sich schuppenartige Strukturen an der Oberfläche, die ebenfalls auf andere Einflussfaktoren hindeuten.

Beschichtungsgeschwindigkeit erreicht man eine noch bessere Schichtqualität mit einem maximalen Höhenunterschied von 20 nm. Wenn die Beschichtungsgeschwindigkeit noch höher gewählt wird, erhält man zwar noch dickere Schichten, die aber in den AFM-Aufnahmen eine zerklüftete Oberfläche zeigen. Der maximale Höhenunterschied liegt bei 630 nm.

Die unterschiedlichen Oberflächenmorphologien werden durch die Zeitspanne beeinflusst, in der das Sol noch Gelegenheit hat, sich umzustrukturieren. Bei einer besonders hohen Ziehgeschwindigkeit wird eine große Menge an Sol auf dem Objektträger deponiert. Dies führt zu einer großen Schichtdicke, aber diese Schicht trocknet vermutlich zuerst an der Oberfläche und reißt dann auf, wenn die unteren Bereiche der Schicht trocknen. Es ist wichtig anzumerken, dass auch bei den mit 150 mm/min beschichteten Substraten unter dem Mikroskop keine Sprünge zu erkennen sind.

Bei langsamer Beschichtungsgeschwindigkeit ist die Schicht länger in Kontakt mit dem Sol. Da das Substrat auch langsamer aus dem Becherglas herausgezogen wird, verdampft das Ethanol aufgrund des höheren Partialdrucks an Ethanol direkt über der Flüssigkeit langsamer. Die Schicht bleibt aus dem Grund länger flüssig und kann deshalb in Richtung der Schwerkraft fließen.

7.5.2. Spincoating

Um wie im Kapitel Dipcoating Aussagen über die Einflussfaktoren auf die Schichtdicke machen zu können, wurden einige Experimente durchgeführt, bei denen 1 mL eines mit 1,5 mol% TbPic dotierten Sols mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen auf gereinigten Siliciumwafern aufgeschleudert wurde. Anschließend wurden die Schichten photolithographisch strukturiert (siehe auch Kapitel 7.7.1), und die nicht mit Photolack geschützten Bereiche der Schicht mittels einer Ammoniumfluorid-Ätzmischung entfernt. Da Silicium von der Ätzmischung nicht angegriffen wird, konnte man bei den anschließenden Messungen mit einem Profilometer sicher sein, dass die gemessenen Höhen der Dicke der aufgeschleuderten Schicht entsprechen.

Wie bereits in Kapitel 5.9.2 erwähnt, verändert sich die Dicke h der Schichten mit der Rotationsfrequenz des Substrats ω , der Viskosität des Sols η , der Lösungsmitteldichte ρ_A , der Ausgangs-Lösungsmitteldichte ρ_{A° und der Verdampfungsgeschwindigkeit e [157, 166] nach dem Zusammenhang

$$h = \left(1 - \frac{\rho_{A^{\circ}}}{\rho_A}\right) \sqrt[3]{\frac{3\eta e}{2\rho_{A^{\circ}}\omega^2}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Verdampfungsgeschwindigkeit e ist definiert als die Volumenänderung pro Fläche und Zeit; sie hat also die Dimension m/s.

Um festzustellen, ob die Rotationsfrequenz den größten Einfluss auf die Schichtdicke hat, wurden alle Variablen außer der Drehzahl als konstant betrachtet und zu einer Konstanten c zusammengefasst. Dadurch vereinfacht sich die Gleichung zu

$$h = c\omega^{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 24}$$

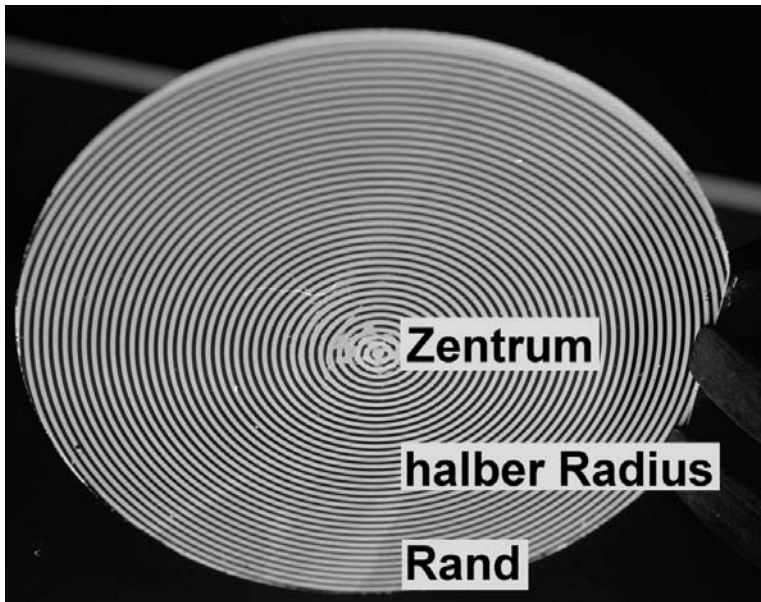


Abbildung 31: Position und Bezeichnung der Messpunkte zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotationsfrequenz

Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Rotationsfrequenz sollte experimentell überprüft werden. Dazu wurde auf beschichteten, mit Flußsäure photolithographisch strukturierten Siliciumwafern (Ringstrukturen zur Schichtdickenmessung) die Schichtdicke an drei verschiedenen Punkten (Abbildung 31) gemessen.

Die Messwerte an den drei beschriebenen Punkten wurden in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz während der Beschichtung aufgetragen (Abbildung 32).

Wie aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden in der logarithmischen Darstellung (Abbildung 33) zu ersehen ist, wird Gleichung 24 bei Rotationsfrequenzen bis 1500 /min

annähernd erfüllt. Zwischen 1500 /min und 2000 /min ist keine Abnahme in der Schichtdicke feststellbar.

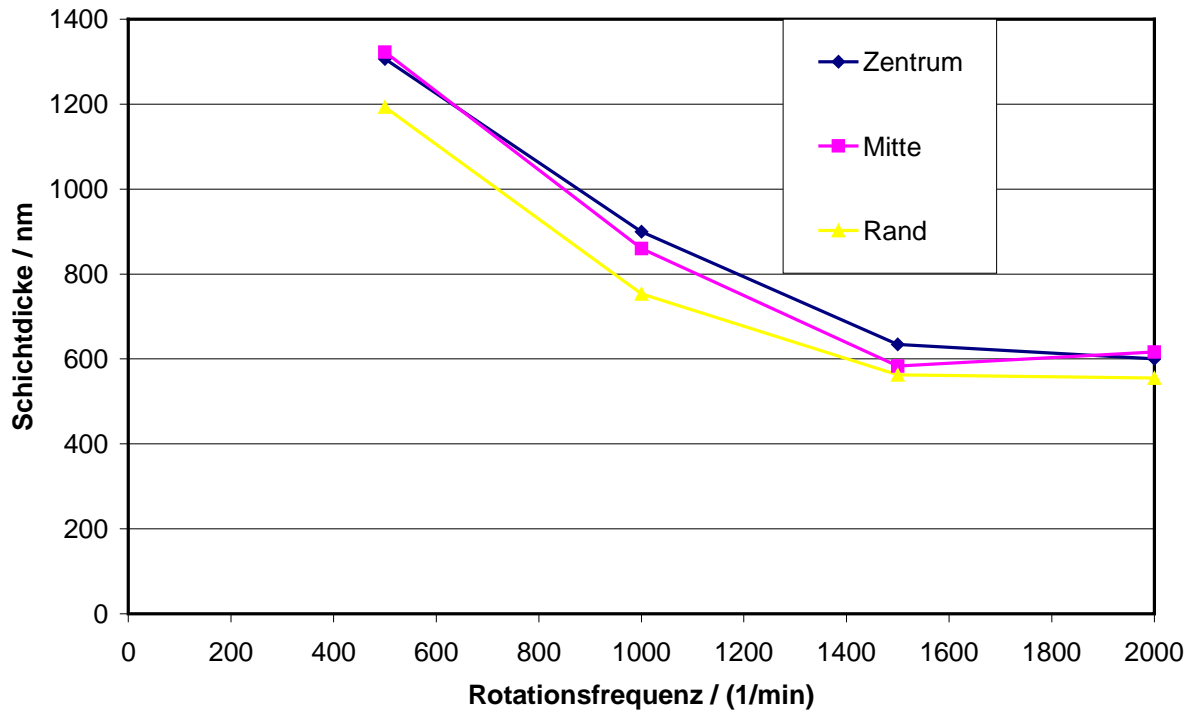


Abbildung 32: Schichtdicke als Funktion der Spincoating-Rotationsfrequenz

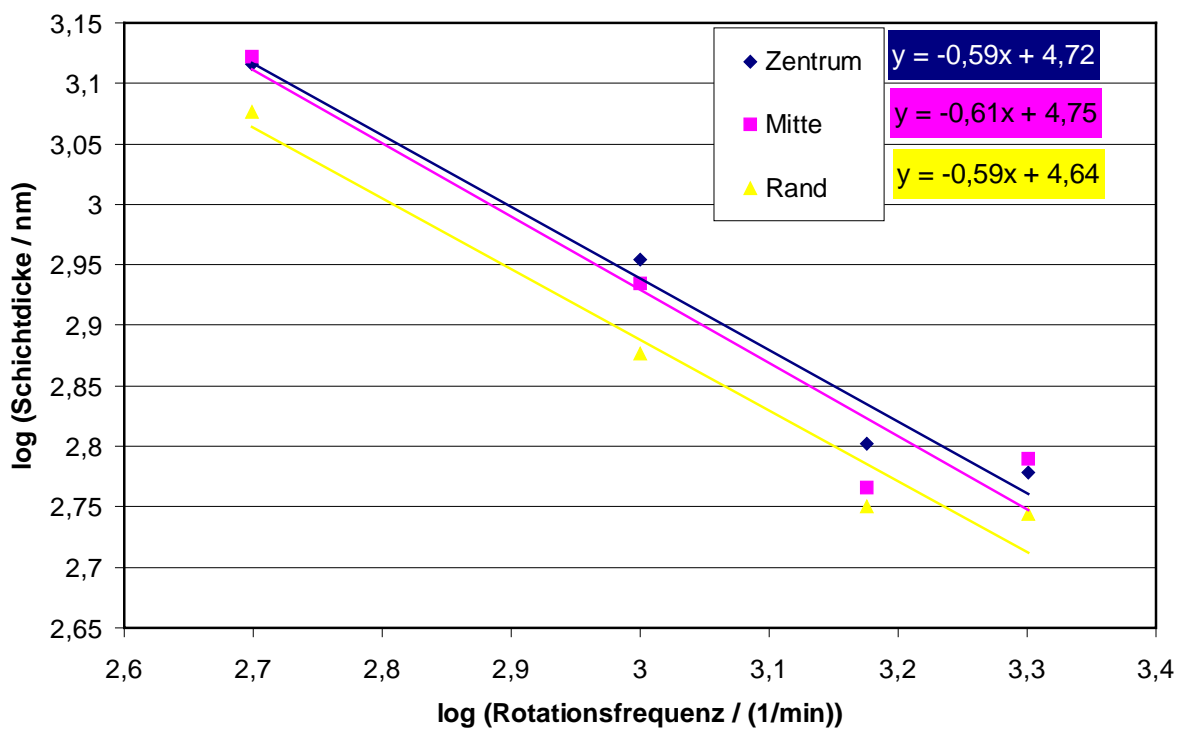


Abbildung 33: Schichtdicke als Funktion der Spincoating-Rotationsfrequenz (logarithmische Darstellung mit Ausgleichsfunktion)

Die Abweichungen der Steigung der Ausgleichsfunktion von $-0,66$ können dadurch erklärt werden, dass die Einflüsse der anderen Parameter, also der Viskosität als Funktion des Wachstums der Partikel im Sol, der Lösungsmitteldichte aufgrund der Verdampfung von Lösungsmittel, als auch der Verdampfungsgeschwindigkeit durch die steigende Konzentration von Lösungsmittel im Gasraum über der Schicht in Gleichung 22 bei hohen Rotationsfrequenzen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Da die Sole üblicherweise über mehrere Stunden hinweg für Beschichtungen verwendet wurden, schwankten die Schichtdicken aufgrund der Alterung des Sols und der damit einhergehenden Änderung der Viskosität bei den weiter verwendeten Wafern zwischen 600 nm und 1000 nm.

7.5.3. Nanostruktur der Schichten

Das eingesetzte TEM lieferte Aufnahmen mit einer Auflösung von bis zu 2 nm. In diesem Größenbereich sind keine Primärpartikel in den Schichten erkennbar (vgl. Abbildung 34). Dies ist aufgrund des niedrigen pH-Wertes des verwendeten Sols zu erwarten, da sich bei diesem pH-Wert eher faserförmige Strukturen bilden [89].

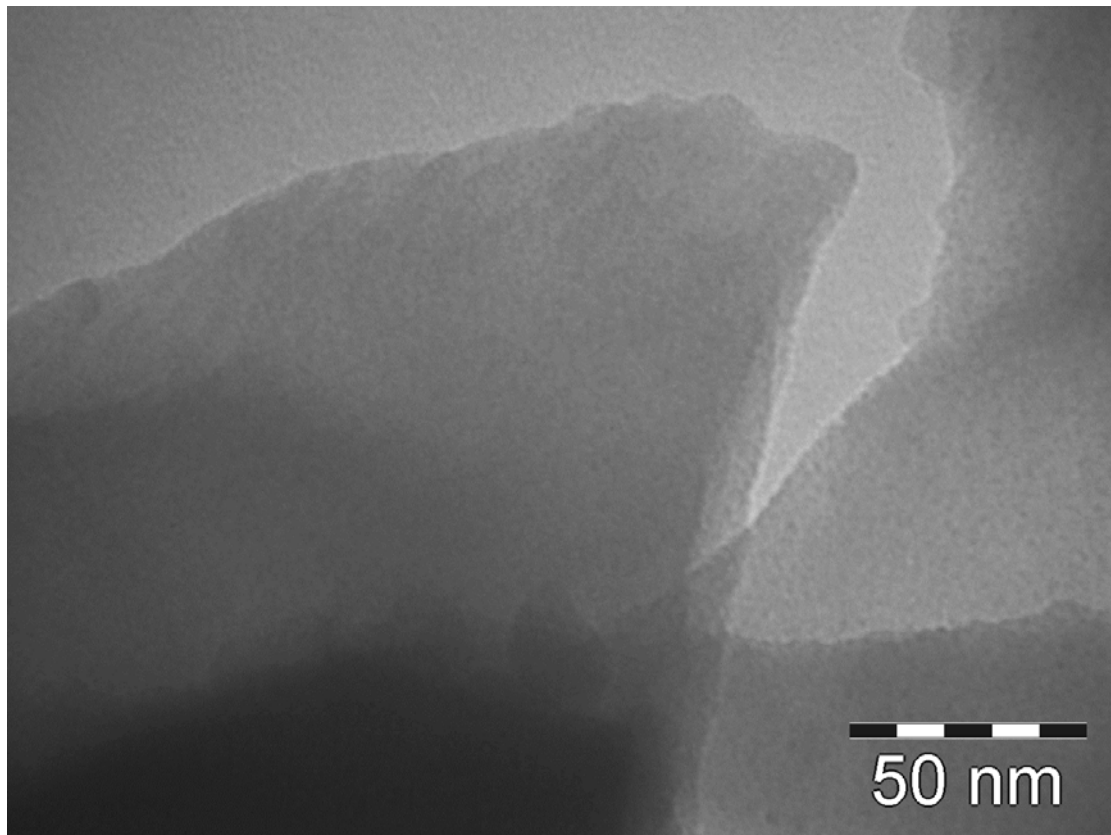


Abbildung 34: TEM-Aufnahme einer TbPic-dotierten Schicht in 140 000-facher Vergrößerung nach 3 Tagen in Wasser

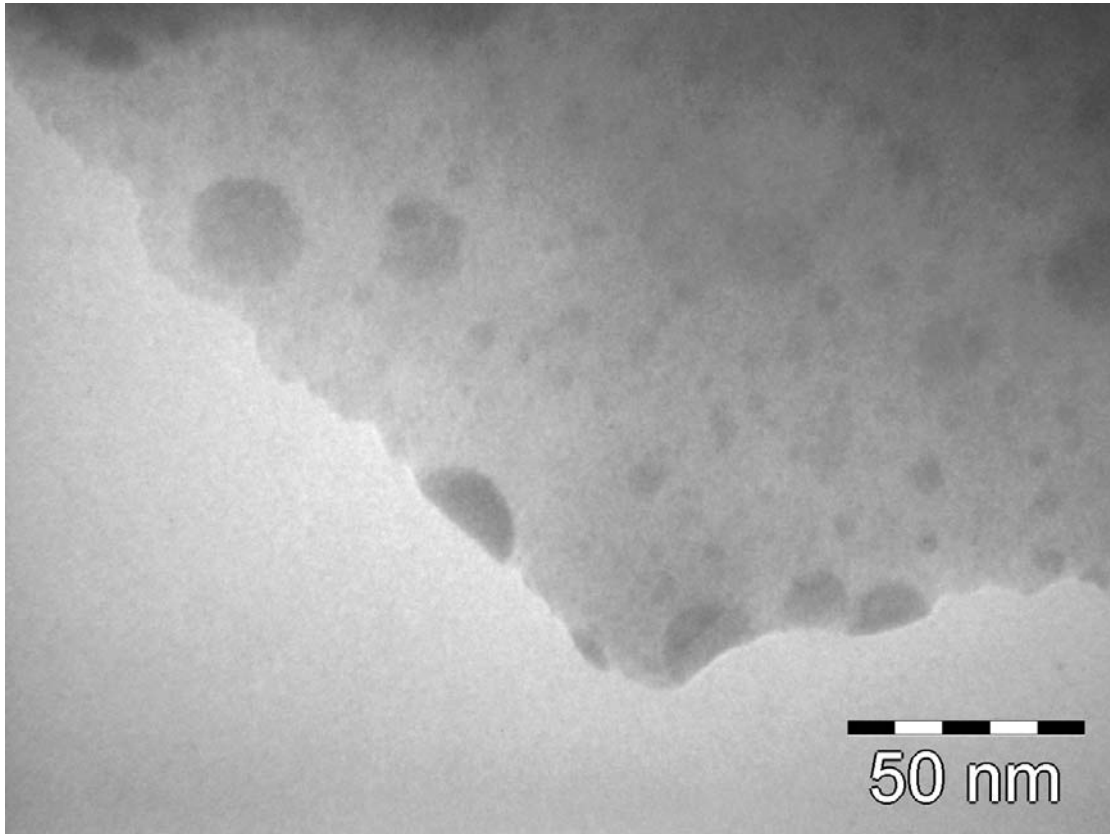


Abbildung 35: TEM-Aufnahme einer TbPic-dotierten Schicht in 140 000-facher Vergrößerung nach einem Tag in Wasser

Auf einigen TEM-Bildern waren allerdings Partikel mit Durchmessern zwischen 5 und 20 nm zu erkennen. Abbildung 35 zeigt die TEM-Aufnahme einer Schicht, in der Partikel zu sehen sind. Der einzige Unterschied ist die unterschiedliche Verweilzeit in Wasser im Rahmen der Stabilitätsexperimente (siehe unten). Bereiche mit Partikeln und ohne Partikel konnten teilweise auch in ein und derselben Schicht nachgewiesen werden. Lichtmikroskopische Untersuchungen der Schichten unter UV-Anregung zeigten, dass die Schichten bzw. bei stärker angegriffenen Schichten die Schichtreste immer noch homogen lumineszierten. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass die Stabilitätsexperimente der Auslöser für das Vorhandensein oder die Abwesenheit der Partikel waren.

Bei der Firma Zeiss wurden mit einem Energiefilter-TEM elementaufgelöste Aufnahmen angefertigt. In Abbildung 36 ist zu sehen, dass im Zentrum der Probe eine gleichmäßige Terbiumverteilung gefunden wird. In den Randbereichen kann man hohe Terbiumkonzentrationen in den Partikeln erkennen. Vermutlich lässt sich dies durch das Messprinzip erklären. Da der Elektronenstrahl die gesamte Schicht durchdringen muss, findet im Zentrum der Probe eine Mittelung über alle Partikel statt, während in den Randbereichen weniger Material durchstrahlt wird und somit eine höhere Trennschärfe erreicht werden kann.

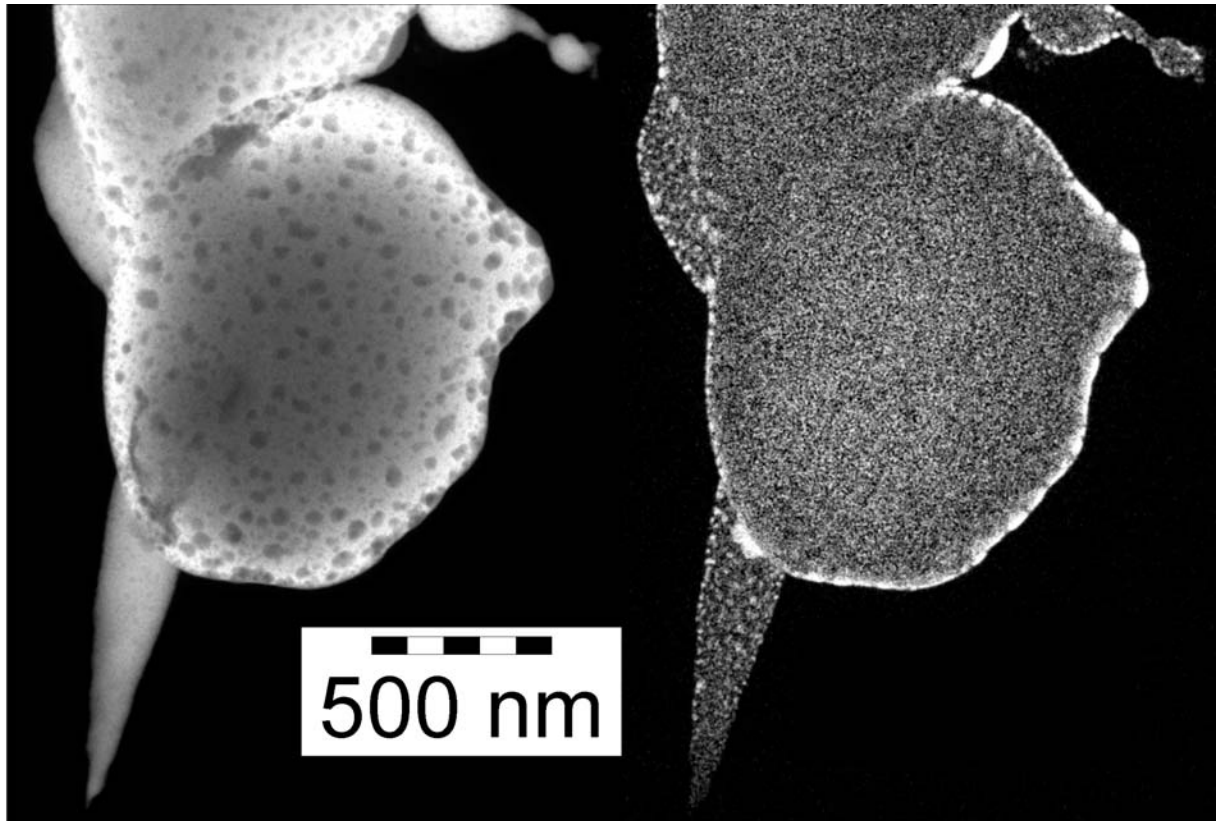


Abbildung 36: TEM-Aufnahme einer TbPic-dotierten Schicht (links) und Tb-Verteilung (rechts) je heller die Fläche, desto mehr Terbium ist vorhanden.

Aufgrund der Ergebnisse der elementaufgelösten TEM-Aufnahmen könnte man vermuten, dass es sich bei den schwarzen Partikeln um Terbiumpicolinat-Cluster handelt. Jedoch erscheint die Anzahl der Flecken für eine Dotierungskonzentration von 1,5 mol% TbPic bezogen auf Silicium zu hoch. Außerdem findet sich gerade in den Bereichen des Partikels mit geringerer Dicke (die Spitze links unten und die Fläche links oben in Abbildung 36) keine Übereinstimmung zwischen dem Auftreten der schwarzen Flecken und der Terbiumkonzentration. Daher kann die Frage, ob es sich bei den Flecken in den TEM-Aufnahmen um Terbiumpicolinat-Cluster handelt, nicht abschließend beantwortet werden.

7.6. Stabilität der Schichten

7.6.1. Stabilität gegen Flüssigkeiten

Die bei Raumtemperatur getrockneten Schichten zeigen eine gute mechanische Stabilität. Zur Messung der Schichtdicke musste ein Teil der Schicht mit einem Skalpell abgekratzt [170] oder mit Flusssäure entfernt werden [172].

Die Stabilität dieser Schichten gegen Flüssigkeiten ist nicht so hoch wie die mechanische Stabilität im Trockenzustand. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen bei

Exposition in wässrigen Medien zusammengefasst. Schon nach wenigen Stunden ist in allen Fällen eine Reduktion der Lumineszenz messbar.

Tabelle 2: Auswertung der Stabilitätsversuche mit wässrigen Medien

Medium	Reduktion der Lumineszenz (Anregungswellenlänge 276 nm, Emissionswellenlänge 545 nm) nach		
	1 h	2 h	3 h
Wasser	13 %	30 %	46 %
1 % H ₂ SO ₄	70 %	91 %	96 %
1 % HNO ₃	32 %	37 %	55 %
1 % HAc	7 %	10 %	13 %
1 % HCl	41 %	57 %	77 %
1 % H ₃ PO ₄	40 %	79 %	90 %
1 % HF	100 %	100 %	100 %
1 % KOH	51 %	50 %	48 %
1 % NH ₃	22 %	29 %	45 %
1 % NaOH	26 %	28 %	28 %

Die Untersuchung der Schichten mit einem Lichtmikroskop zeigte, dass die Schichten als solche beschädigt und teilweise abgelöst wurden. Unter UV-Anregung war eine Lumineszenz der verbliebenen Teile der Schicht zu sehen, die somit noch intakten Leuchtstoff enthalten mussten.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Stabilitätsversuche mit organischen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Reduktion der Lumineszenz (Anregungswellenlänge 276 nm, Emissionswellenlänge 545 nm) nach			
	1 Tag	2 Tag	3 Tag	1 Woche
Ethanol	7 %	15 %		10 %
2 –Propanol	7 %	10 %	12 %	17 %
Aceton	7 %	13 %		20 %
Acetylaceton	0 %	12 %	16 %	29 %
n-Hexan	0 %	0 %	0 %	15 %
Toluol	0 %	0 %		0 %
DMF	0 %	0 %		0 %

Gegen organische Lösungsmittel zeigten die bei Raumtemperatur getrockneten Schichten eine bessere Stabilität. Die Abnahme der Lumineszenz von Schichten, die organischen Lösungsmitteln ausgesetzt wurden, ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass auch Schichten mit guter Lumineszenz in ihrer Struktur beschädigt wurden. Abbildung 37 zeigt eine Schicht nach 48 h in Dimethylformamid (DMF). Eine Vielzahl von Sprüngen ist sichtbar, die Schicht haftet aber trotzdem noch recht gut am Substrat und liefert deshalb befriedigende spektroskopische Daten.

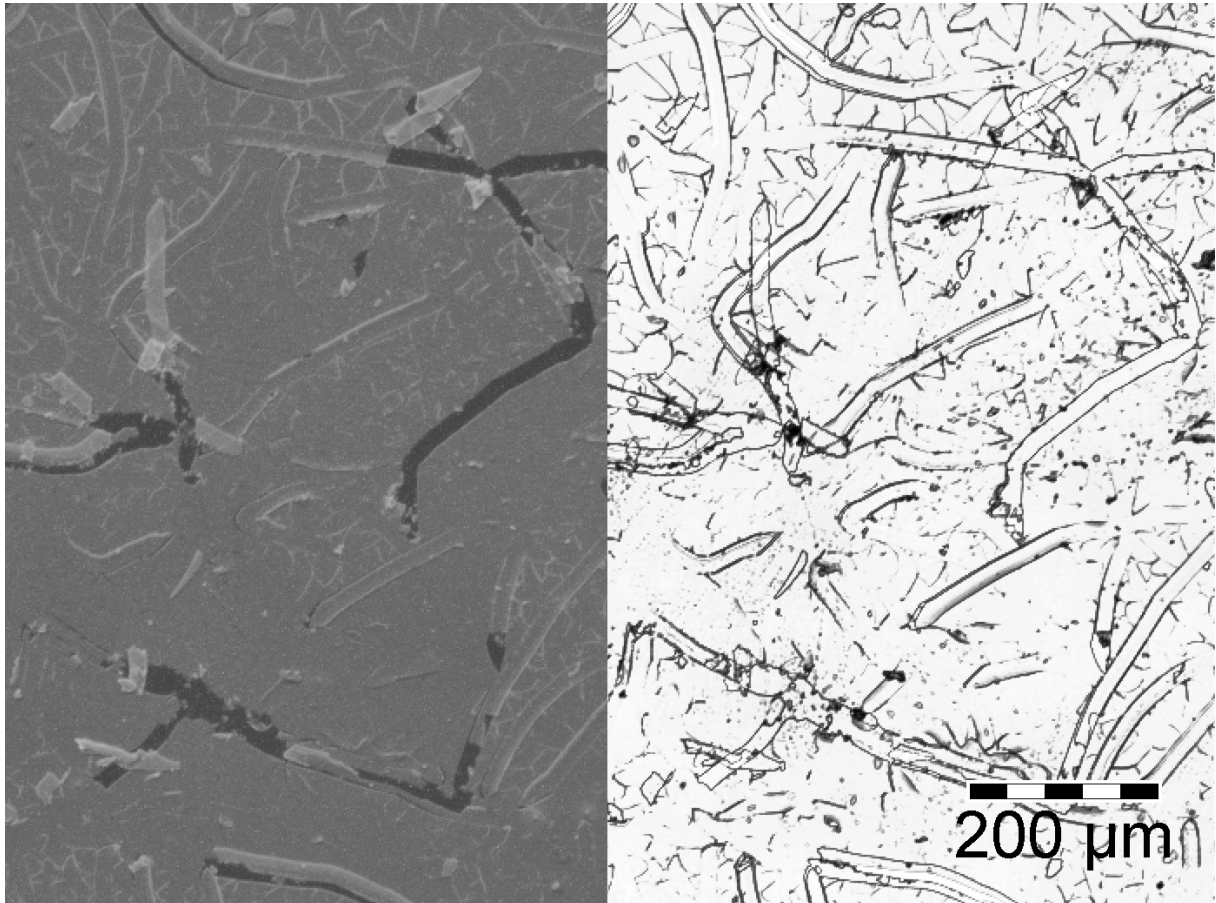


Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Schicht nach 48 h in DMF (UV-Beleuchtung links und Tageslicht rechts)

Die Aufnahmen einer Schicht, die 48 h in Aceton aufbewahrt wurde, sind in Abbildung 38 zu sehen. Einige Teile der Beschichtung sind abgeplatzt, aber es ist unter UV-Beleuchtung (linke Seite der Abbildung) deutlich zu sehen, dass die verbliebenen Teile der Schicht immer noch leuchten.

Ein Vergleich der Beschichtungen nach der Lagerung in wässrigen bzw. organischen Medien zeigt, dass die Morphologie der Sprünge in den Beschichtungen unterschiedlich ist. Die Beschichtungen, die wässrigen Medien ausgesetzt wurden, zeigen lineare Sprünge, wie in

Abbildung 39 zu sehen ist, während organische Medien eher zu kurvigen Sprüngen führen (vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38).

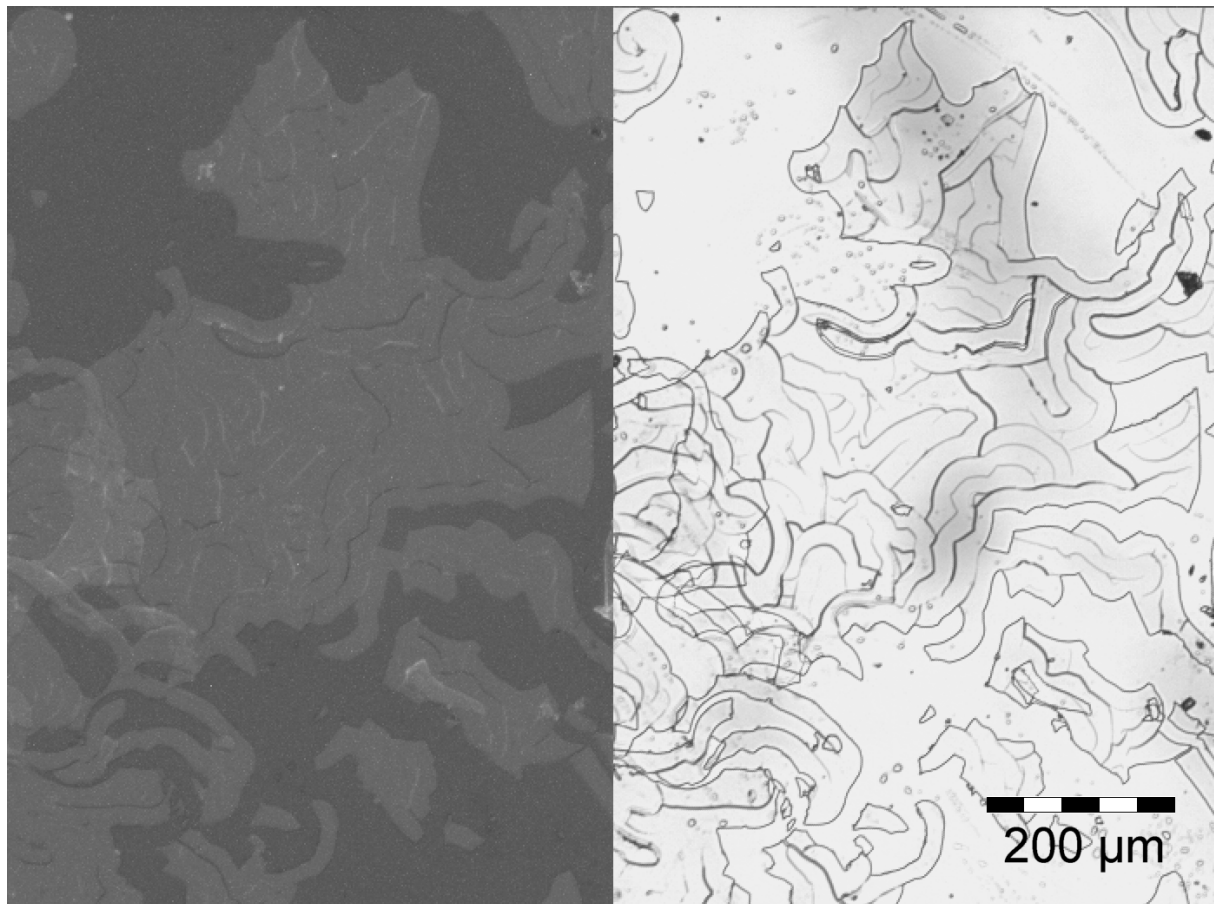


Abbildung 38: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Schicht nach 48 h in Aceton (UV-Beleuchtung links und Tageslicht rechts)

Die unterschiedliche Morphologie der Sprünge gibt einen Hinweis auf unterschiedliche Schadensmechanismen. Die in der Beschichtung zurückbleibenden unhydrolysierten Ethoxygruppen führen zu einer Hydrophobisierung der Oberfläche. Daraus lässt sich ableiten, dass wässrige Lösungen nicht so einfach in das Porensystem eindringen können und aus diesen Gründen andere Spannungsmuster erzeugt werden. Andererseits haben die organischen Lösungsmittel nur ungefähr ein Drittel der Oberflächenspannung (z.B. n-Hexan 18,4 mN/m oder Toluol 28,4 mN/m) wie Wasser (72,75 mN/m) [174]. Dadurch erzeugt die eindringende Flüssigkeit nicht so große Kapillarkräfte. Diese kleineren Kapillarkräfte bewirken geringere Spannungen, die sich dann vermutlich nur in kleineren Bereichen auswirken.

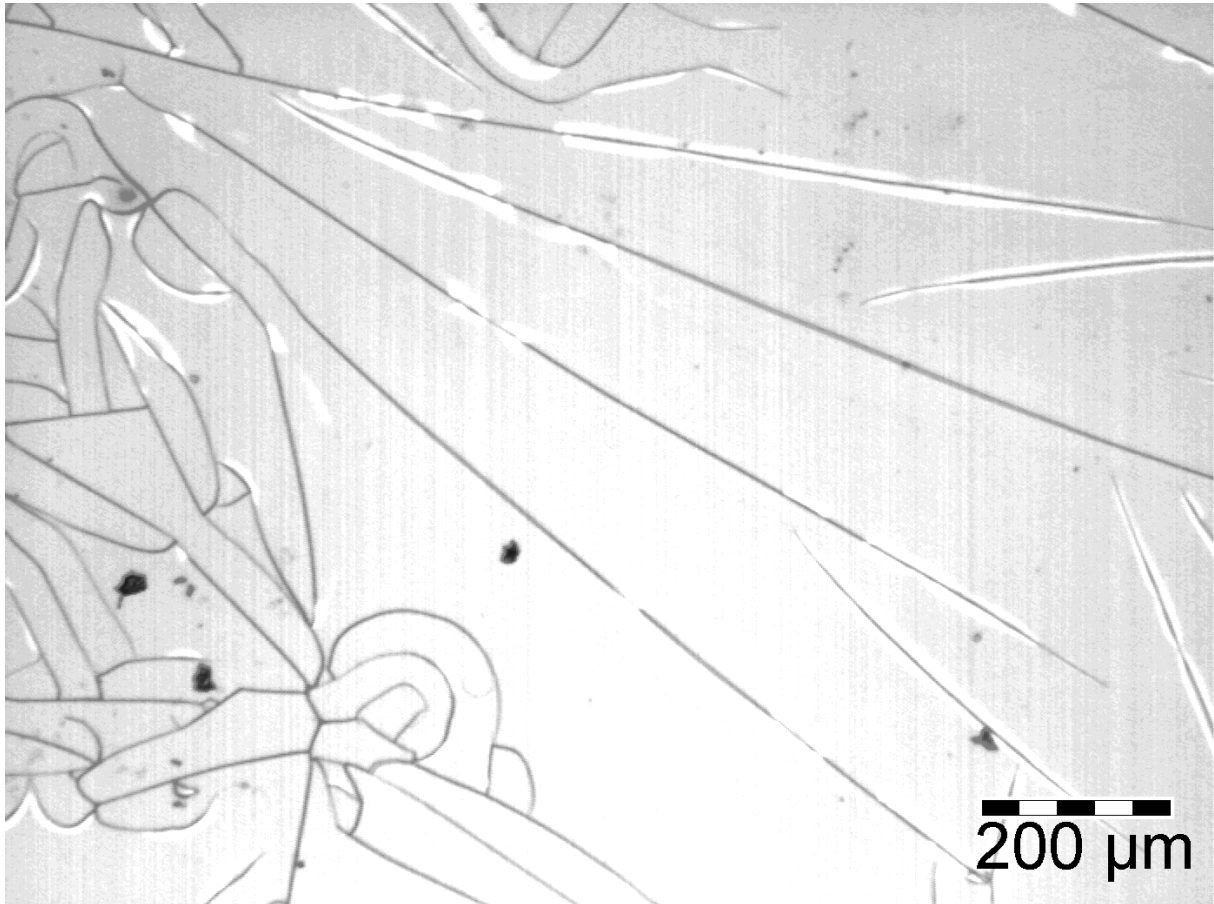


Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht nach 24 h in H_3PO_4 in Tageslicht

Die Stabilität wird wesentlich erhöht, wenn die Schichten direkt nach der Beschichtung bei 200 °C getrocknet werden. Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, wird die Abnahme der Lumineszenz im Kontakt mit wässrigen Medien in allen Fällen, ausgenommen 1%ige Flußsäure, verringert. Nach 3 h leuchten alle Proben mit einer Intensität von 90 % der Anfangsintensität. Die wärmebehandelten Schichten zeigten im Lichtmikroskop keine Sprünge nach der Lagerung in wässrigen Medien.

Eine Untersuchung der Schichten nach den Stabilitätsversuchen im Transmissions-Elektronen-Mikroskop lieferte keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu unbehandelten Schichten (siehe Kapitel 7.5.3).

Die Ergebnisse können so gedeutet werden, dass auch Schichten mit guten optischen Eigenschaften durch den Einfluss der Flüssigkeiten beschädigt werden. Der Schadensmechanismus läuft hauptsächlich durch das Eindringen der Flüssigkeit in das Porensystem des Gels ab. Durch das Aufquellen der Poren wird die Struktur beschädigt und im schlimmsten Fall werden Teile der Schicht als Ganzes abgelöst. Flußsäure und KOH greifen die Siloxanbindung an und lösen somit die Beschichtung chemisch auf.

Tabelle 4: Auswertung der Stabilitätsversuche von bei 200 °C getemperten Schichten in wässrigen Medien

Medium	Reduktion der Lumineszenz (Anregungswellenlänge 276 nm, Emissionswellenlänge 545 nm) nach		
	1 h	2 h	3 h
Wasser	1 %	4 %	11 %
1 % H ₂ SO ₄	10 %	9 %	8 %
1 % HNO ₃	6 %	3 %	5 %
1 % HAc	6 %	3 %	8 %
1 % HCl	4 %	9 %	6 %
1 % H ₃ PO ₄	3 %	3 %	3 %
1 % HF	99 %	99 %	96 %
1 % KOH	0 %	2 %	6 %
1 % NH ₃	6 %	10 %	11 %
1 % NaOH	0 %	3 %	3 %

Wie man anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen erkennen kann, ist der Leuchtstoff in den verbliebenen Teilen der Schichten immer noch aktiv. Daher kann die Auflösung des Leuchtstoffes ausgeschlossen werden; er ist somit gut in der Sol-Gel-Matrix geschützt.

Die Stabilität der Schichten kann durch Erwärmung auf 200 °C erhöht werden. Höchstwahrscheinlich wird durch diese Behandlung Wasser und Alkohol aus den Poren entfernt; dadurch werden Teile des Porensystems geschlossen und somit deaktiviert.

Die Experimente bezüglich der Temperung zeigten, dass eine Trocknung und Stabilisierung der Schichten nur direkt nach der Beschichtung möglich ist. Schon nach einer Viertelstunde unter Umgebungsbedingungen war das Netzwerk in einem Ausmaß verfestigt, dass die Spannungen während des Trocknens nicht mehr kompensiert werden konnten.

Neben der Verbesserung der Lumineszenz führt die Wärmebehandlung also auch zu einer Erhöhung der Stabilität gegen Einflüsse von außen.

7.6.2. Stabilität gegen Gase

Die Stabilität der Schichten gegen Gase wurde ebenfalls untersucht. Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, führten HCl- und HNO₃-Dämpfe zu der stärksten Abnahme der Lumineszenz. Organische Lösungsmittel hatten nur geringen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften der Schichten.

Die Gasphasenexperimente zeigten, dass die Lumineszenz des Komplexes reduziert wird, wenn die Schichten Salzsäure- oder Salpetersäuredämpfen ausgesetzt werden. Ein Grund dafür ist die teilweise Zerstörung des TbPic-Komplexes durch Bildung von $TbCl_3$ bzw. $Tb(NO_3)_3$.

Tabelle 5: Auswertung der Stabilitätsversuche mit gasförmigen Medien

Medium	Reduktion der Lumineszenz (Anregungswellenlänge 276 nm, Emissionswellenlänge 545 nm) nach		
	1 Tag	2 Tagen	3 Tagen
EtOH	7 %	8 %	1 %
Aceton	5 %	9 %	5 %
Wasser	7 %	36 %	26 %
HCl	60 %	62 %	75 %
HNO ₃	97 %	86 %	95 %
H ₃ PO ₄	2 %	16 %	16 %
NH ₃	0 %	0 %	21 %
NaOH	3 %	55 %	38 %

Unter dem Mikroskop zeigten sich alle Schichten unverletzt. Die einzige Ausnahme waren Schichten, die mit den Dämpfen konzentrierter Phosphorsäure in Kontakt waren. Dort hatten sich viele Sprünge gebildet. Diese Sprünge können einer weiteren Trocknung der Schicht zugeschrieben werden, da konzentrierte Phosphorsäure ein starkes Trocknungsmittel ist.

7.6.3. Alterung durch UV-Bestrahlung

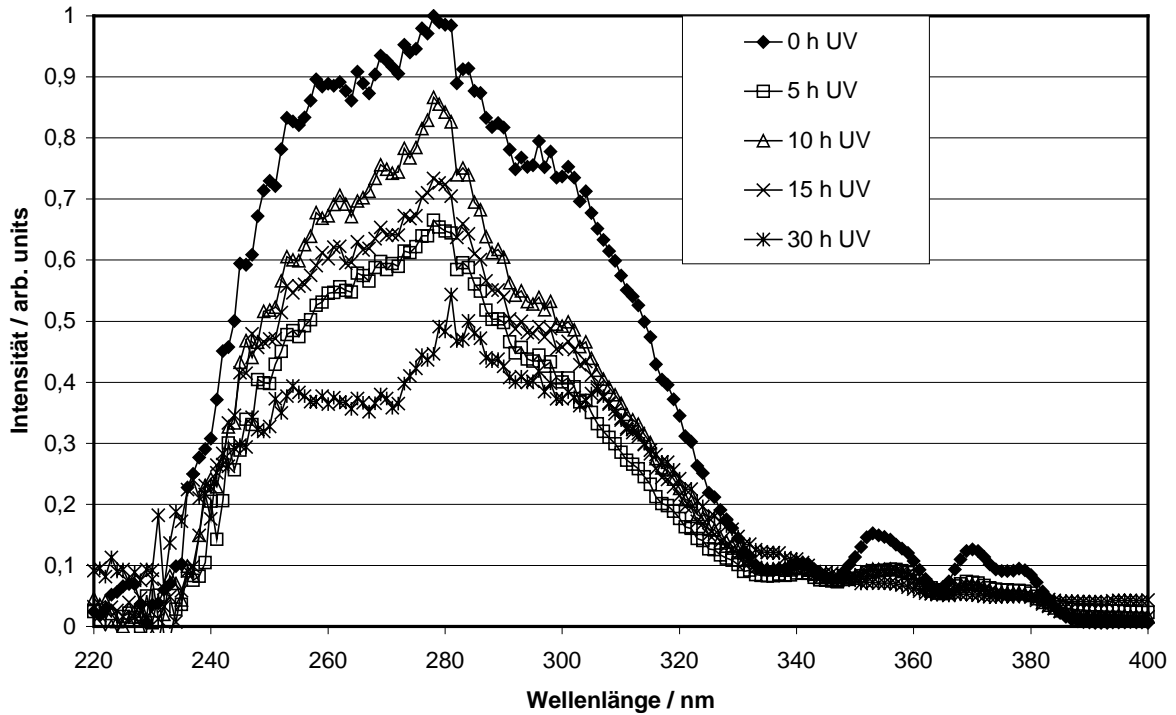


Abbildung 40: Einfluss von UV-Bestrahlung auf die Anregungsspektren von gemörsertem TbPic-haltigem Gel

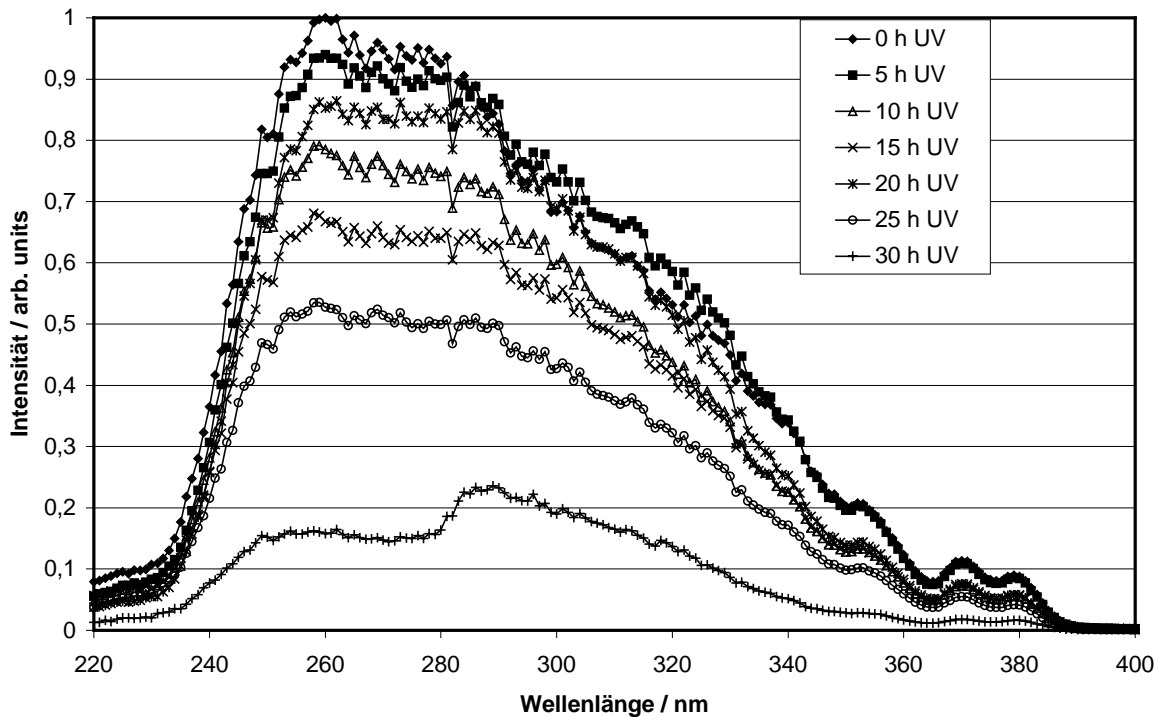


Abbildung 41: Einfluss von UV-Bestrahlung auf das Anregungsspektrum von reinem Terbiumpicolat

Wie in Abbildung 40 zu sehen ist, nimmt durch UV-Bestrahlung die Lumineszenzintensität der Proben deutlich ab. Nach dreißig Stunden sind nur noch 45 % der ursprünglichen Intensität vorhanden. Reines Terbiumpicolinat zeigt noch eine stärkere Abnahme in der Intensität des Anregungsspektrums unter UV-Bestrahlung. Nach dreißig Stunden sind im Maximum der Anregungswellenlänge des Terbiumpicolinat-Reinstoffs (260 nm) nur noch 16 % der ursprünglichen Intensität vorhanden (Abbildung 41). Der Vergleich zeigt, dass durch die Kieselgelmatrix die Abnahme der Leuchtkraft des Komplexes verzögert werden kann.

Europiumpicolinat-dotierte Gele zeigten im Vergleich zu Terbiumpicolinat-dotierten Gelen eine schlechtere UV-Beständigkeit (Abbildung 42). Die Lumineszenzintensität ging innerhalb von 30 h UV-Bestrahlung auf 35 % der Ausgangsintensität zurück. Die Lumineszenzintensität von Europiumpicolinat ist aber auch von Anfang an schlechter als die von Terbiumpicolinat. Sie liegt bei 40 % der Lumineszenzintensität von Terbiumpicolinat.

Eine Proportionalität zwischen der Bestrahlungsdauer und dem Verlust an Leuchtkraft der Pulverproben konnte nicht nachgewiesen werden, da die Pulver in unterschiedlichen Schichtdicken mit UV-Licht bestrahlt wurden.

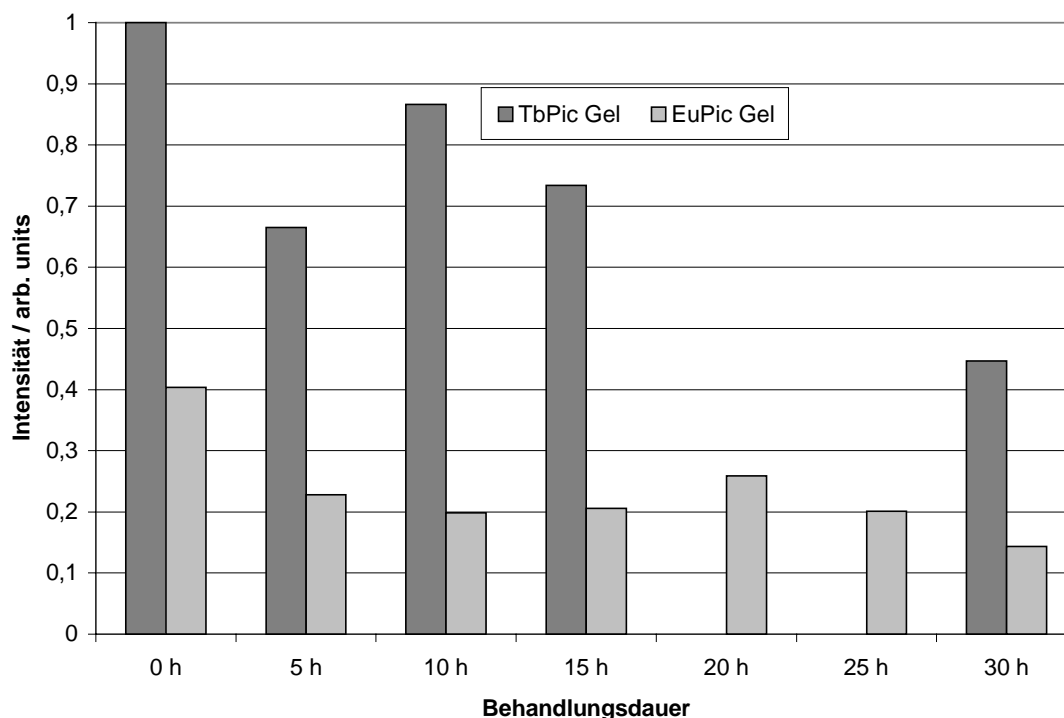


Abbildung 42: Vergleich der Lumineszenzintensität von EuPic- und TbPic-dotierten Gelpulvern (Anregung bei 278 nm, Emission gemessen bei 545 nm (Tb) bzw. 612 nm (Eu)). Spektren wurden mit BAM korrigiert und auf maximale Intensität normiert.

Eine vergleichbare Abnahme der Leuchtkraft ist auch bei beschichteten Objektträgern zu beobachten. Besonders vorteilhaft ist bei diesen Experimenten, dass die Rückseite des

Objekträgers nicht mit UV-Licht bestrahlt wird. Durch Vergleich der bestrahlten Vorderseite des Objekträgers mit der unbestrahlten Rückseite können andere Einflüsse, wie zum Beispiel die Abwärme der UV-Lampe, die die Schichten ebenfalls beeinflusst, gut kompensiert werden.

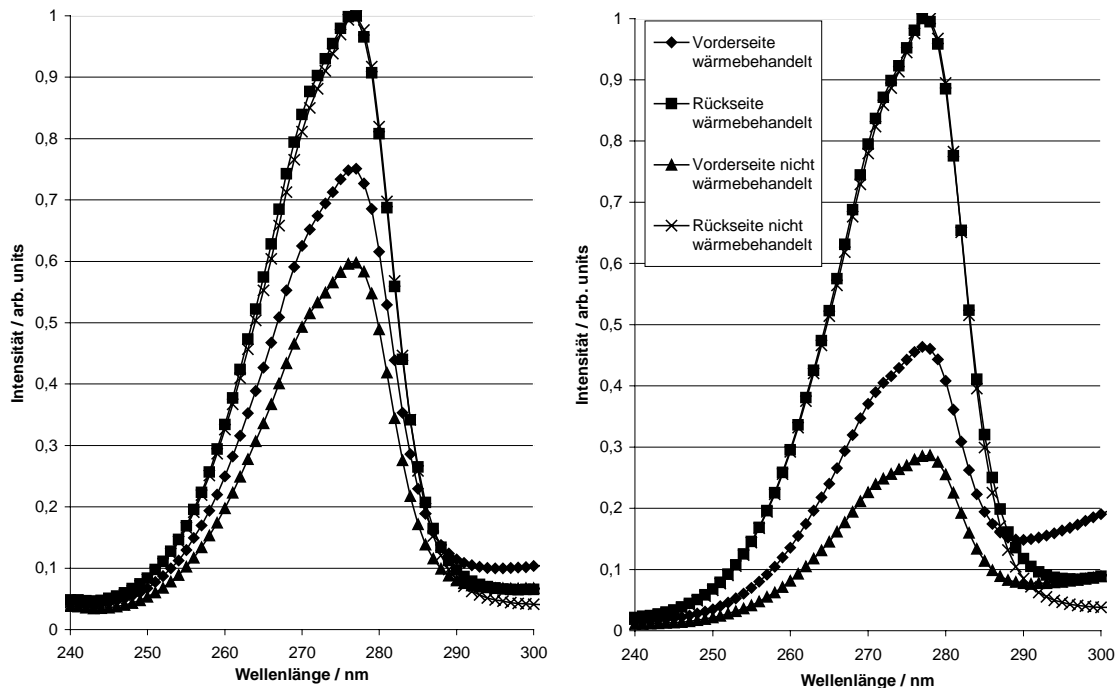


Abbildung 43: Anregungsspektren (nicht korrigiert) von TbPic-dotierten Schichten nach 12 h (links) und 113 h UV-Bestrahlung (rechts)

Wie in Abbildung 43 gezeigt, nimmt die Intensität der Lumineszenz der Schichten ohne Wärmebehandlung nach zwölf Stunden durchschnittlich um 40 % ab. Durch einstündiges Erhitzen auf 200 °C kann diese Abnahme auf 25 % reduziert werden.

Nach 113 h sinkt die Intensität der Lumineszenz auf 28 % der Ausgangsintensität bei den nicht wärmebehandelten Schichten ab. Die wärmebehandelten Schichten behalten 49 % der Leuchtintensität verglichen mit ihrer unbestrahlten Rückseite.

Im Tageslichtspektrum kommt kein UV-C-Lichtanteil vor, da dieses von der Atmosphäre absorbiert wird. Es ist deshalb nicht möglich, Aussagen über die Beständigkeit von Terbiumpicolinat- bzw. Terbiumbenzoat-haltigen Schichten gegenüber Tageslicht zu treffen.

7.6.4. Wärmebehandlung

Zur Verdichtung der Poren und zur Erhöhung der Stabilität werden Gele bei der Glaserzeugung auf Temperaturen über 700 °C erhitzt [89]. Durch die Dotierung der Gele mit organischen Komponenten ist eine derart starke Erwärmung ausgeschlossen, da die Komplexe

sich zersetzen würden. Mittels DTA/TG wurde bestimmt, bis zu welcher Temperatur Terbiumbenzoat stabil bleibt (Abbildung 44).

Bei reinem TbBz_3 kann man in der DTA-Kurve zuerst zwischen ca. 350 K und 450 K einen breiten endothermen Peak beobachten. Zwischen 450 K und 520 K nimmt der Peak langsam ab, gefolgt von einem kleinen endothermen Peak bei 547 K. Bis 700 K nimmt der Peak weiter ab, dann setzt eine exotherme Reaktion ein, die ihr Maximum bei 744 K erreicht. Ein weiterer exothermer Peak liegt bei ca. 870 K, überlagert mit einem weiteren Peak bei 971 K. Bei 1073 K kann ein leichter endothermer Peak detektiert werden.

Der Peak zwischen 350 K und 450 K ist vermutlich in den unterschiedlichen Wärmekapazitäten von TbBz_3 und Al_2O_3 (als Referenzsubstanz) begründet. Der endotherme Peak bei 547 K deutet auf eine Phasenumwandlung hin. Da kein Massenverlust auftritt, ist eine Trocknung ausgeschlossen. Die exothermen Reaktionen oberhalb von 670 K sind mit der Zersetzung der Benzoesäure zu erklären. Bei 1073 K könnte eine weitere Phasenumwandlung stattfinden.

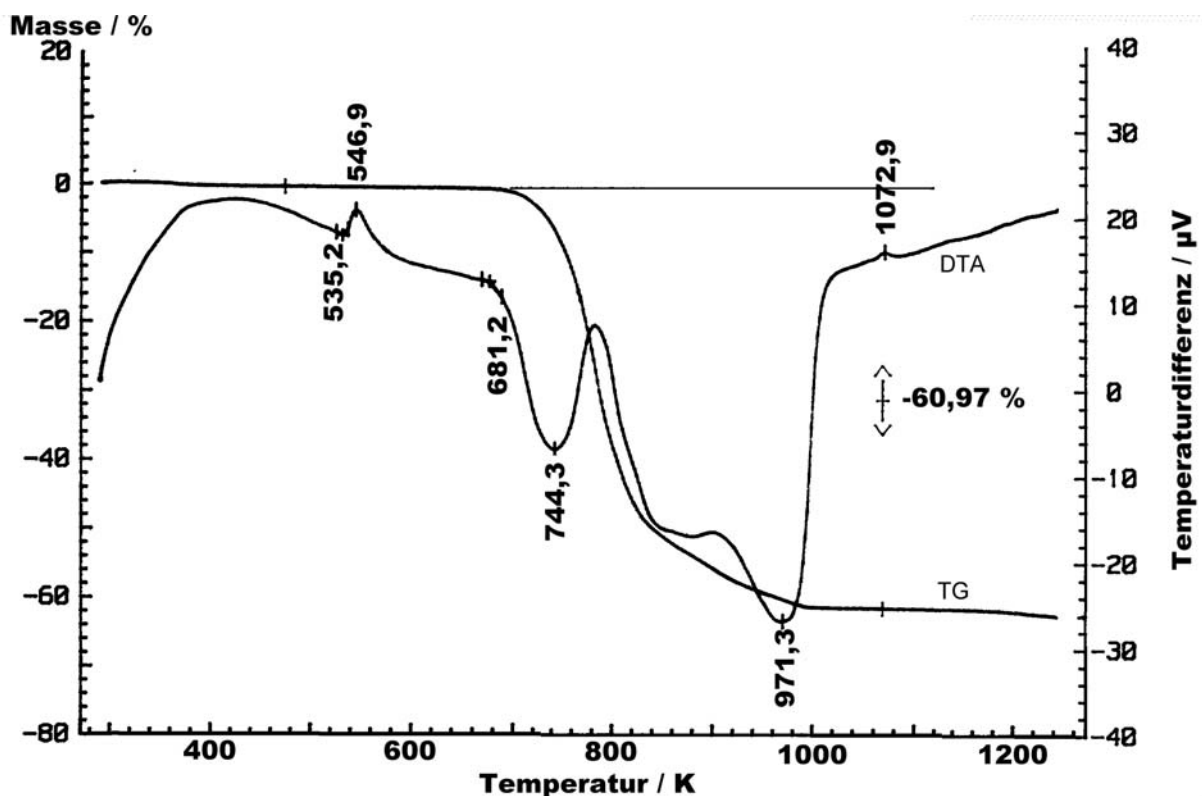


Abbildung 44: DTA/TG von Terbiumbenzoat (als Reinstoff in synthetischer Luft, Referenz Al_2O_3)

Der Gewichtsverlust von 61 % kann mit der Umwandlung von TbBz_3 ($M=522,3$ g/mol) in ein Gemisch aus Tb_2O_3 ($M=365,9$ g/mol, Gewichtsverlust 64,98 %) und Tb_4O_7 ($M=747,7$ g/mol, Gewichtsverlust 64,21 %) erklärt werden.

Wie bereits in *Thin Solid Films* publiziert wurde [170], kann die Effizienz der Lumineszenz durch eine milde Temperaturbehandlung erhöht werden, obgleich Terbiumbenzoat ein temperaturempfindlicher Komplex ist. Abbildung 45 zeigt die Anregungsspektren von gepulverten Monolithen, die bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Stunde erhitzt wurden. Die Emissionsspektren werden nicht gezeigt, da die charakteristischen Tb³⁺-Emissionen nicht durch die Temperung beeinflusst werden. Die Spektren zeigen, dass durch Erhitzen auf 200 °C für eine Stunde die Intensität der Lumineszenz um den Faktor fünf (verglichen mit bei Raumtemperatur getrockneten Gelen) erhöht werden kann. Nach dem Erhitzen auf noch höhere Temperaturen nimmt die Intensität der Lumineszenz wieder ab und erreicht Werte unterhalb der Anfangswerte ab Temperaturen über 400 °C. Der gleiche Effekt kann auch bei den Schichten auf Objektträgern beobachtet werden. Die Änderung in der Lumineszenz kann mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden. Die Schichten haben nach der Wärmebehandlung eine gute optische Qualität. Sie sind transparent, weisen keine Ablplatzungen auf und zeigen keine sichtbaren Eintrübungen.

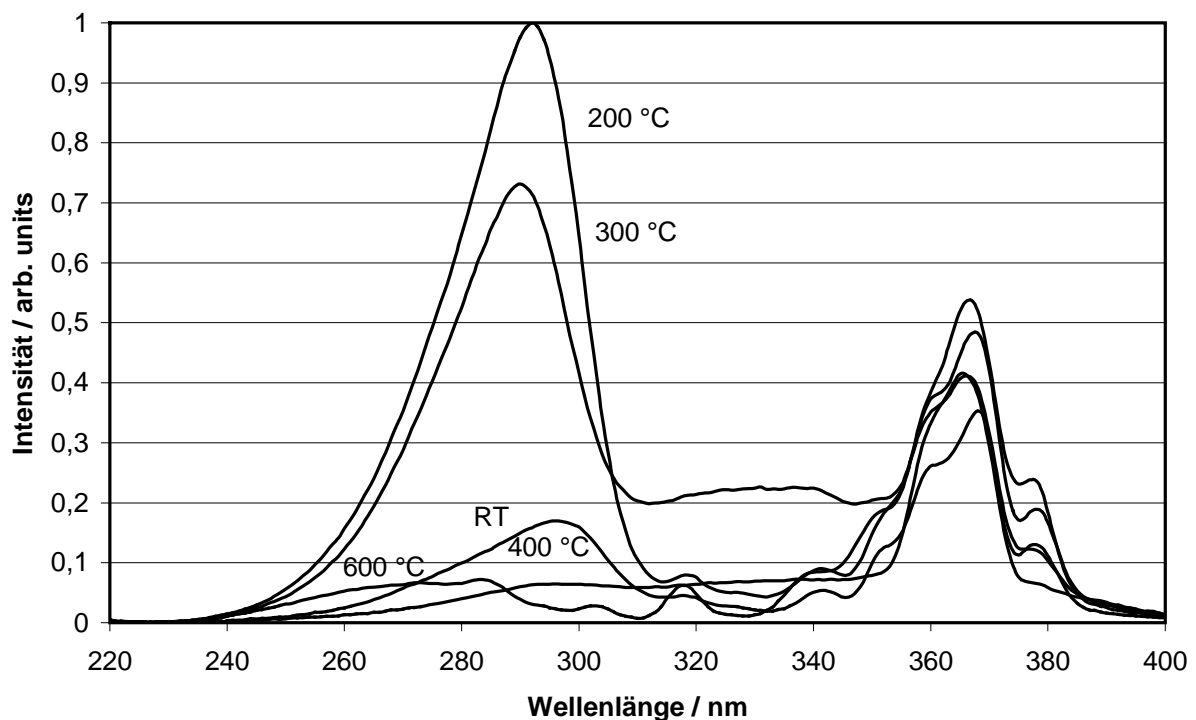


Abbildung 45: Anregungsspektren von TbBz-dotiertem Gel nach einer Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Spektren sind nicht korrigiert. Emissionswellenlänge 545 nm

Eine milde Wärmebehandlung kann also nicht nur die UV-Beständigkeit (vgl. Kapitel 7.6.3), sondern auch die Lumineszenz des Terbiumkomplexes verbessern. Die Steigerung in der Lumineszenzintensität kann mit der Eliminierung von Wasser und Ethanol erklärt werden, die

nichtstrahlende Relaxation des Terbiumions verursachen können. Zusätzlich wird durch den Spannungsabbau im Gelnetzwerk eine Umordnung der Liganden im Hinblick auf das Zentralatom des Leuchtstoffkomplexes möglich, die die Struktur des Komplexes oder von Aggregaten von Komplexen im Bezug auf den Energieübertrag optimiert und so die Lumineszenz verbessert. Andererseits verursacht eine zu hohe Temperatur die Zersetzung des Komplexes, was dann zu einer Abnahme der Leuchtkraft führt.

7.6.4.1. Langzeit-Temperaturstabilität

Gemörserte Monolithe, die nicht wärmebehandelt sind, können nicht beliebig lange bei 50 °C aufbewahrt werden. Die Lumineszenz nimmt durch die Lagerung bei erhöhter Temperatur stark ab.

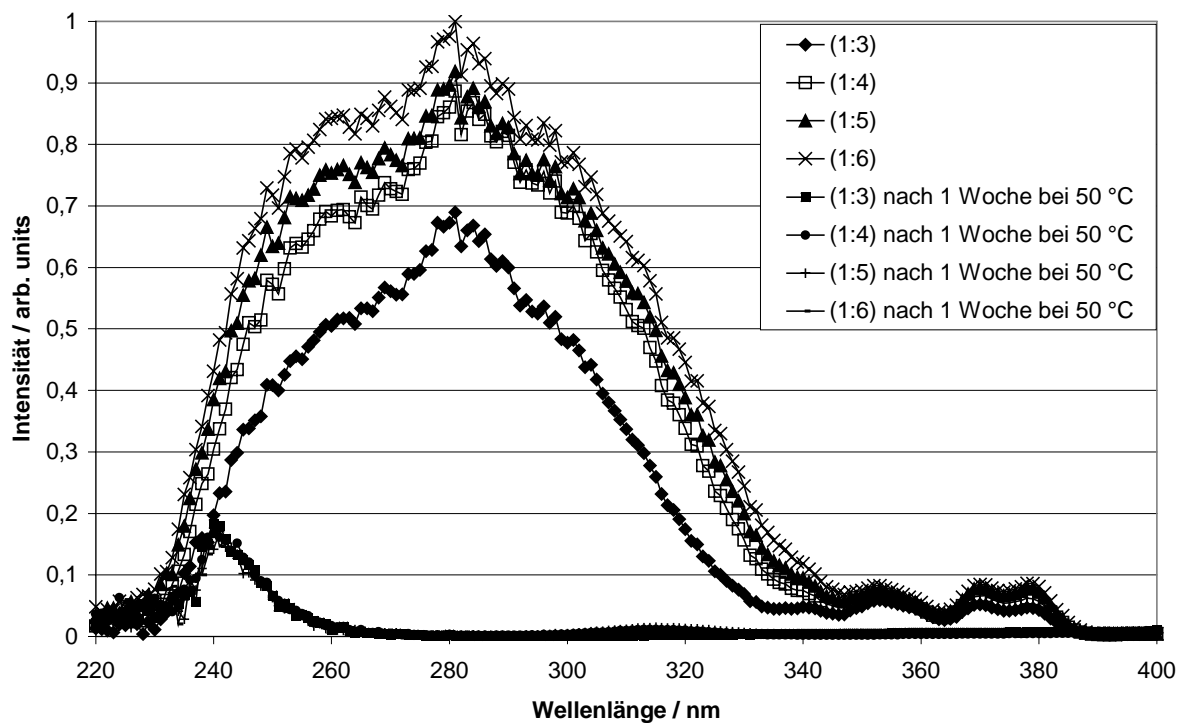


Abbildung 46: Vergleich von Anregungsspektren von gemörserten Gelen mit unterschiedlichem Tb:Pic-Verhältnissen vor und nach Lagerung für eine Woche bei 50 °C. (Emissionswellenlänge 545 nm, Spektren mit BAM korrigiert und auf größten Peak normiert. Die Spektren vor der Lagerung sind mit denen in Abbildung 27 identisch.)

In Abbildung 46 sind zwei Tendenzen erkennbar. In Abhängigkeit vom Verhältnis von Terbium zu Picolinsäure in der Dotierung ist mit steigender Ligandenmenge eine höhere Lumineszenz auszumachen. Nach einer Woche bei 50 °C ist die Lumineszenz bei allen Proben so schwach, dass die Spektren nicht mehr unterscheidbar sind. Ein vergleichbares Phänomen wurde bei Schichten und bei unzerstörten Monolithen nicht beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für die Wärmestabilität der Beschichtungen, die auch ohne Wärmebehandlung nicht in der Lumineszenz nachliehen, sind die unterschiedlichen Trocknungsmechanismen. Während bei der Beschichtung das Lösungsmittel schon während der Gelierung dem Sol entzogen wird, ist die Trocknung bei den monolithischen Materialien von der Gelbildung entkoppelt. Aufgrund der Reifung des Gelnetzwerks kommt es zur Bildung steiferer Strukturen, in denen größere Poren vorhanden sind [140], wogegen in den Schichten durch die Trocknung des Lösungsmittels die Partikel des Sols schnell in Kontakt kommen und so vergleichsweise kleine Poren ausbilden [157], in denen der Leuchtstoff fixiert ist.

Dies ist ein weiteres Indiz, dass die Leuchtstoffe in den Poren der Schichten gut gegen äußere Einflüsse geschützt sind.

7.6.5. Härte der Schichten

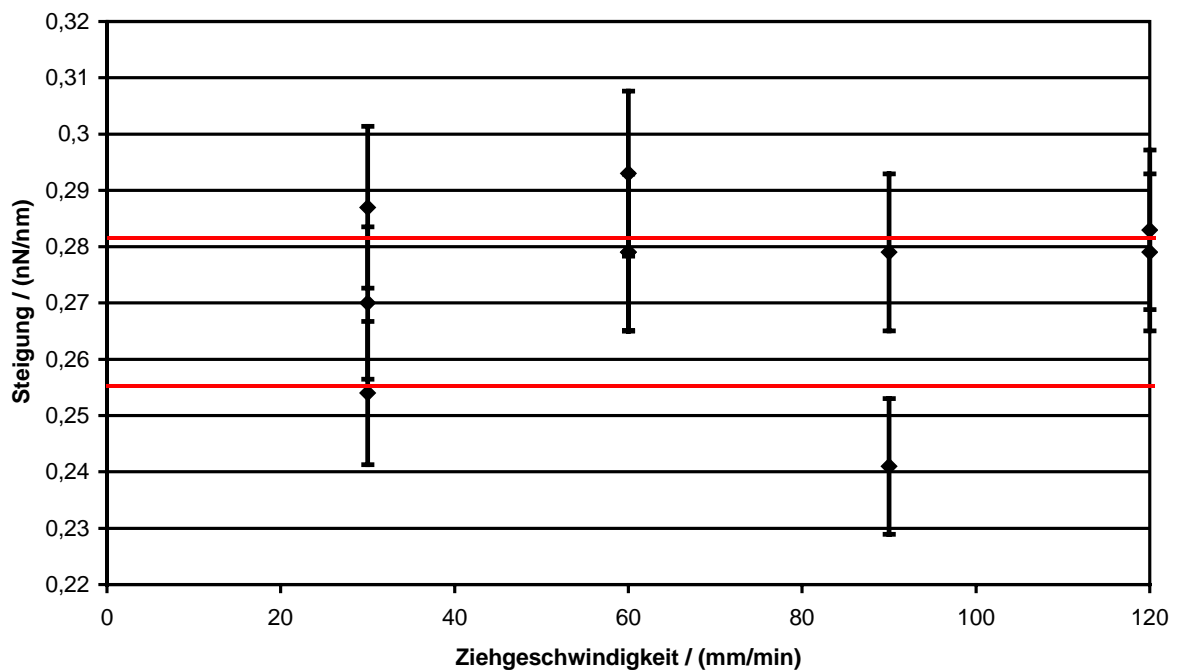


Abbildung 47: Vergleich der Steigung der Nanoindentationskurven von unterschiedlich schnell gezogenen Schichten, die bei 200 °C getempert wurden. Die roten Linien geben den Erwartungsbereich für Ergebnisse von Messungen auf unbeschichtetem Glas wieder.

Um die Härte der Schichten zu bestimmen und daraus Rückschlüsse auf ihre Kratzfestigkeit zu ziehen, wurden einige TbPic-haltige Schichten mittels Nanoindentation in einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht [170].

Wie man aus Abbildung 47 entnehmen kann, liegt die Oberflächenhärte von Beschichtungen, die bei 200 °C getempert wurden, im Bereich der Härte von Natronkalkglas und Quarzglas; die Härte des Substratglases wird in der Abbildung durch die roten Linien repräsentiert.

Da die Sonde bei der Nanoindentation nur sehr wenig in das Substrat eindringt, eben nur im Nanometerbereich, wird bei dieser Methode die aufgebrauchte Schicht mit der normalen, auf jedem Glas vorhandenen Gelschicht verglichen.

Die Oberflächenhärte der Beschichtungen ist somit mit der von unbeschichtetem Glas vergleichbar. Somit sind die Beschichtungen in ähnlichem Maße wie das Glassubstrat gegen Kratzer resistent. Dies zeigte sich auch bei den Untersuchungen zur Schichtdicke, bei denen ein Teil der Beschichtung mit einem Skalpell abgekratzt werden musste. Die Schichten ließen sich nur mit großem Kraftaufwand vom Substrat lösen.

7.7. Strukturierung der Schichten

7.7.1. Spincoating

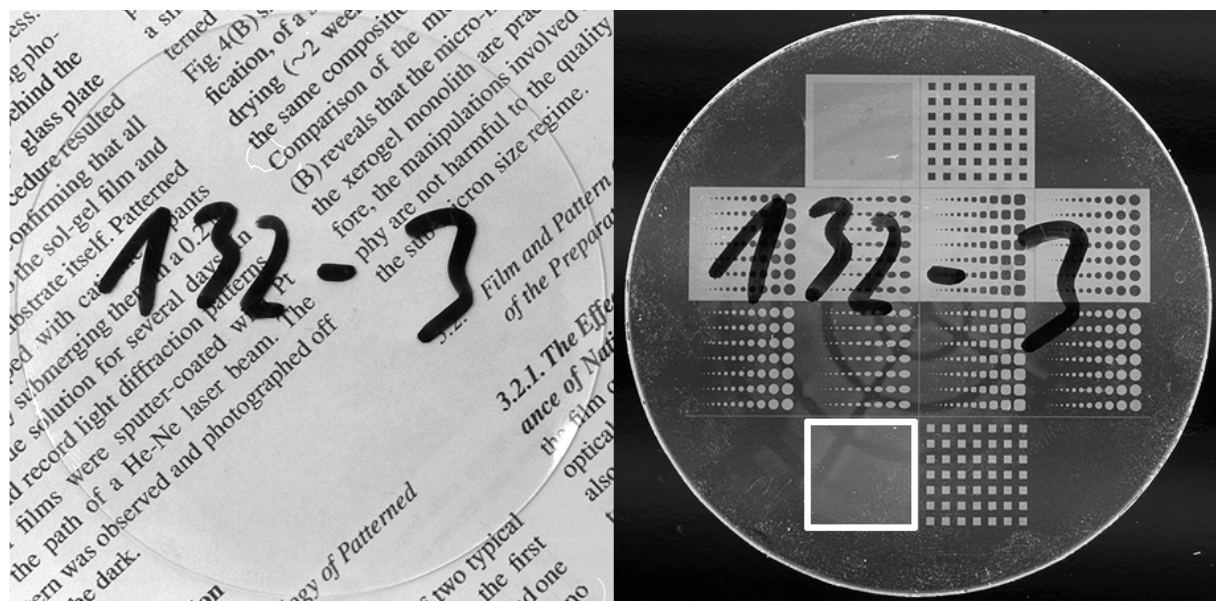


Abbildung 48: Fotos eines Glaswafers mit strukturierter TbPic-Beschichtung bei Tageslicht (links). Unter UV-Illumination (254 nm) (rechts) leuchtet die Schicht grün.

Wie bereits veröffentlicht wurde [172], war es möglich, durch photolithographische Strukturierung von mit 1,5 mol% TbPic-dotiertem Sol erzeugten Schichten, Strukturen in optischer Qualität zu erzeugen, die bei Anregung mit UV-Licht von 254 nm Wellenlänge so stark leuchteten, dass die Lumineszenz bei Tageslicht gut und hell erkennbar war (Abbildung 48). Die strukturierten Schichten waren transparent, nur bei genauem Hinsehen und günstigem Lichteinfall sind die Strukturen erkennbar. Abbildung 49 zeigt, dass die Strukturen gut definiert sind und die kleinsten Elemente der Maske (Kantenlänge 50 µm, in Abbildung

48 ist der Bereich, aus dem vergrößert wurde, mit einem weißen Rahmen markiert) gut reproduziert wurden.

Die Qualität der Schichten ist weitgehend unabhängig vom verwendeten Substrat, sobald eine ausreichende Benetzbarkeit vorliegt. Glas kann nach der Reinigung beschichtet und strukturiert werden. Siliciumwafer müssen vor der Beschichtung (z.B. im Plasmaverascher) oxidiert oder nitridiert werden, damit das Sol die entstandene Oxid- bzw. Nitridschicht benetzen kann. Siliciumoxid und -nitrid sind Standardoberflächen für die Mikrosystemtechnik. Somit ist die Möglichkeit zur Verknüpfung von Beschichtungen mit technischen Mikrostrukturen wie integrierten Schaltungen gegeben.

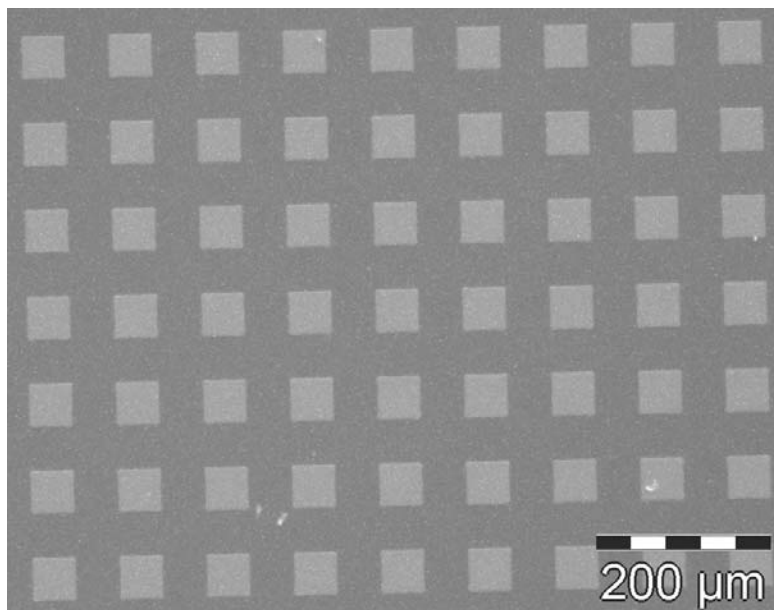


Abbildung 49: Mikroskopaufnahme einer strukturierten TbPic-Beschichtung unter UV-Anregung (254 nm).

Lediglich bei der Strukturierung von Schichten auf aluminiumbedampften Siliciumwafern traten Probleme auf. Bei der Entwicklung des Photolacks in KOH-Lösung entstanden Risse in der Beschichtung, die zum Abplatzen der Schicht führten. Auf der Aluminiumschicht waren Spuren des Rasters zu erkennen (Abbildung 50), allerdings zeigte die Beleuchtung mit UV-Licht, dass die Beschichtung vollständig abgelöst worden war.

Es ist davon auszugehen, dass die Reaktion von Aluminium mit KOH die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat stark reduziert und dadurch zum Ablösen der Beschichtung beigetragen hat.

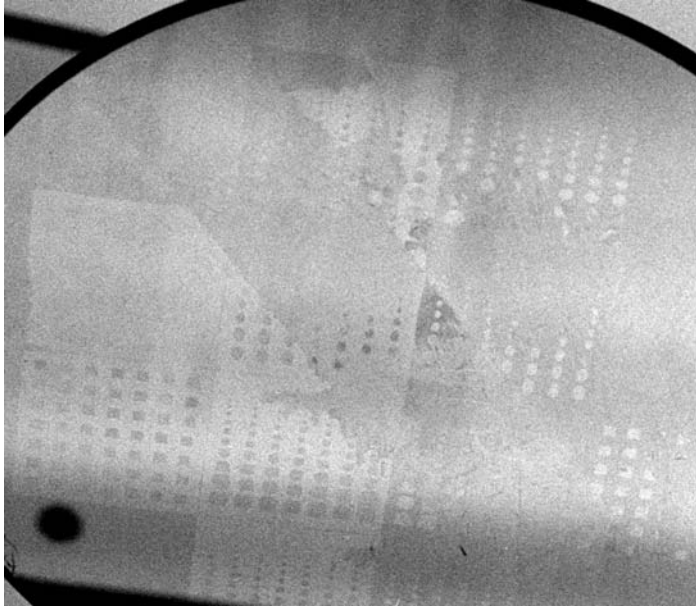


Abbildung 50: Foto eines mit Aluminium bedampften Si-Wafers nach der Strukturierung (Kontrast maximiert)

7.7.2. Strukturierte zweifarbige Beschichtungen

Strukturierte zweifarbige Beschichtungen konnten ebenfalls erzeugt werden, indem ein Sol mit Terbiumpicolinat und ein zweites Sol mit Europiumpicolinat dotiert wurde.

Dazu wurden Siliciumwafer und Glaswafer zuerst wie oben beschrieben mit einer TbPic-haltigen Schicht beschichtet und anschließend photolithographisch strukturiert. Anschließend wurden zwei Verfahren für die Strukturierung der zweiten Schicht getestet.

7.7.2.1. Lift-off-Verfahren

Für das Lift-Off-Verfahren ist es notwendig, dass der Photolack nicht vollständig vom Sol umschlossen wird, damit das Lösungsmittel ihn ablösen kann. Diese Bedingung wurde nur vom Photolack AZ 4533 erfüllt, der eine Schichtdicke von ca. 4 μm hat. Der Photolack AZ 5214 E ließ sich nach der zweiten Beschichtung nicht vollständig ablösen, da er vollständig von der zweiten Beschichtung eingeschlossen wurde.

Allerdings hat die Verwendung des Photolacks AZ 4533 den Nachteil, dass er große Hindernisse für die Ausbreitung des zweiten Sols bietet. Man kann auf den Photographien bei Tageslicht (Abbildung 51) deutlich ein Interferenzmuster erkennen, dass auf eine unregelmäßige Schichtdicke hinweist.

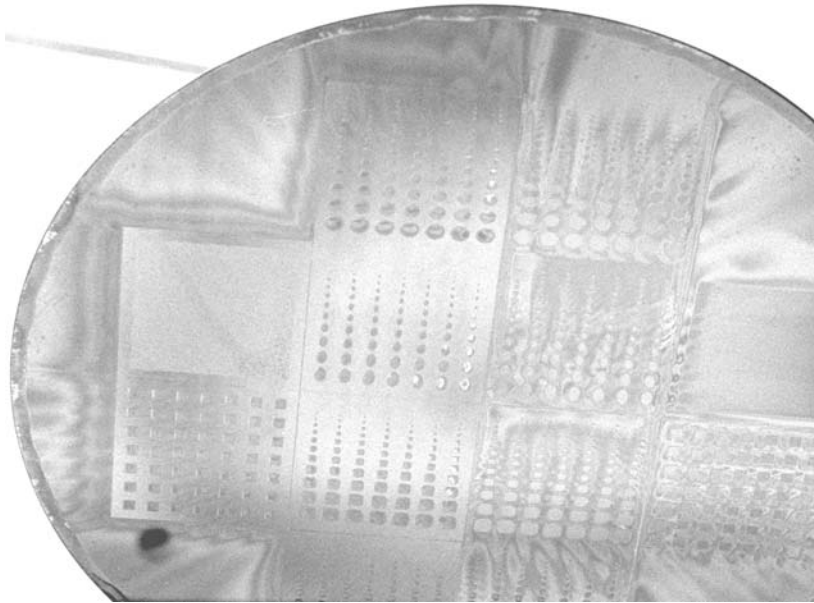


Abbildung 51: Siliciumwafer, zweifach beschichtet im Lift-Off-Verfahren (Kontrast maximiert)

Profilometrische Messungen zeigten ebenfalls große Schwankungen in der Schichtdicke. An den vom Zentrum abgewandten Seitenkanten der ersten Beschichtung war die zweite Beschichtung sehr dünn, während sie auf den dem Zentrum zugewandten Seiten am Photolack gestaut wurde und so eine große Schichtdicke aufwies (Abbildung 52).

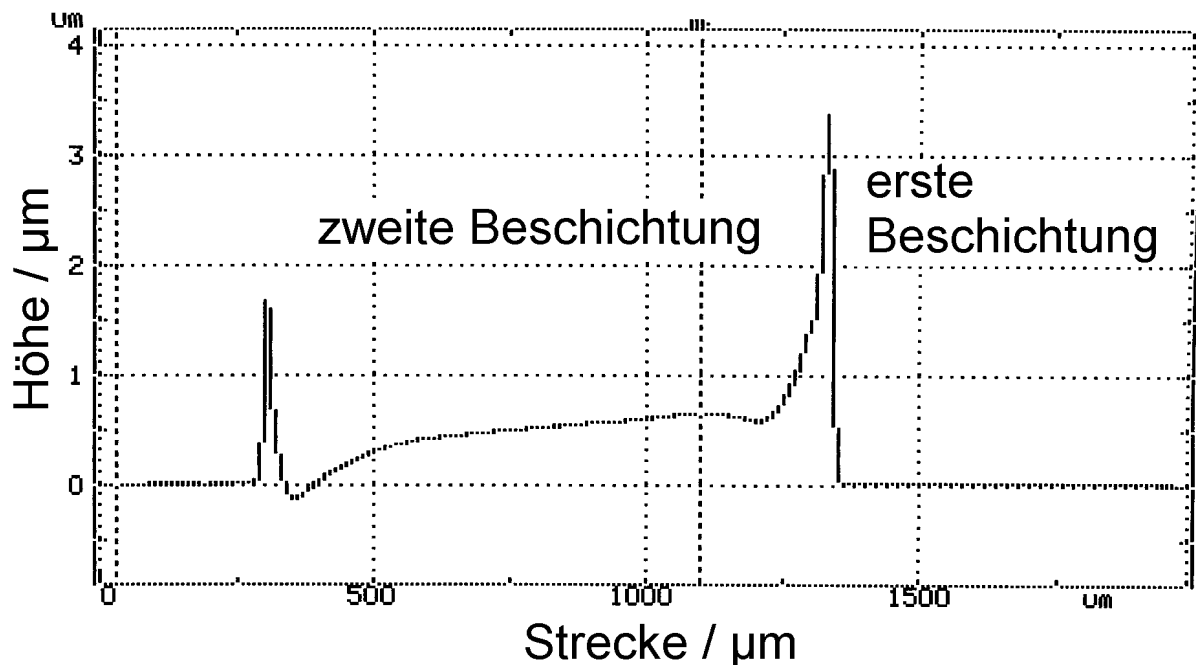


Abbildung 52: Oberflächenprofil eines Siliciumwafers mit zwei Beschichtungen. Die zweite Beschichtung wurde im Lift-Off-Verfahren strukturiert. Die erste Beschichtung befindet sich rechts und links der zweiten Beschichtung. Die Fließrichtung des Sols ist von links nach rechts.

Ein weiterer Nachteil des Lift-Off-Verfahrens ist, dass der Photolack durch das alkoholische Sol im zweiten Beschichtungsschritt angelöst wird. Auf vielen Proben konnte man nach der Beschichtung auf mikroskopischen Aufnahmen sehen, dass der Photolack von der Schicht abgelöst war und er nach außen verschoben war.

Es wurde überprüft, ob der Einsatz des Dipcoating-Verfahrens im zweiten Schritt zu besseren Ergebnissen hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Beschichtung führt. Dazu wurden die Wafer nach der Strukturierung der ersten Schicht in das Sol mit der Zusammensetzung für die zweite Schicht eingetaucht und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 120 mm/min herausgezogen. Da der Photolack durch den Alkohol im Sol angelöst wurde, verlief der Lack während des zweiten Beschichtungsvorgangs und mischte sich mit dem Sol. Daher ist die Beschichtung von mit Photolack geschützten Schichten durch Dipcoating nicht möglich.

7.7.2.2. Image-reversal-Verfahren

Die Strukturierung im Image-Reversal-Verfahren ist komplexer als im Lift-off-Verfahren. Der Photolack, der zur Strukturierung der ersten Schicht diente, muss vollständig entfernt werden. Anschließend wird das Substrat im Plasmaverascher oberflächlich oxidiert und im ganzen mit dem zweiten Sol beschichtet. Danach wird ein zweites Mal Photolack aufgebracht, belichtet und so entwickelt, dass ein Negativbild der ersten Struktur zurück bleibt. Dann wird schließlich die erste Beschichtung durch Entfernen der zweiten Beschichtung mit einer HF-haltigen Ätzlösung freigelegt.

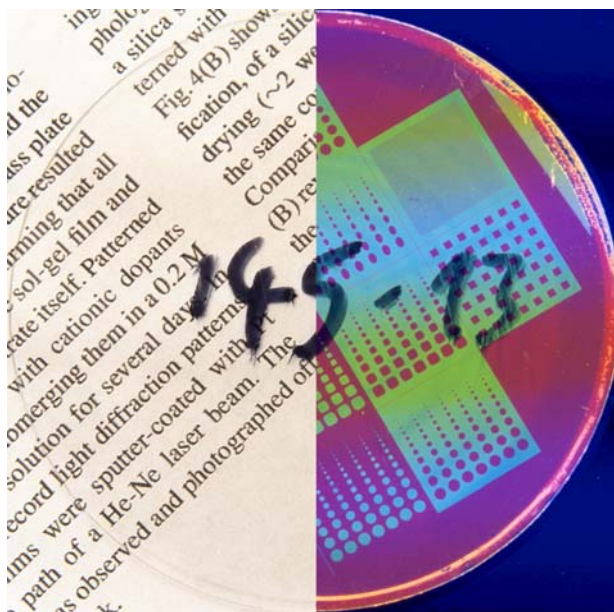


Abbildung 53: Foto eines im Image-Reversal-Verfahren strukturierten zweifarbigem Glaswafers im Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts) Schichtdicke 1 µm (beide Schichten)

Um die zweite Beschichtung vollständig abzulösen, die erste Schicht aber unbeschädigt zu lassen, muss die Dauer der Einwirkung der Ätzlösung optimiert werden. Die Versuche zeigten ein Optimum bei einer Ätzdauer von 30 s mit der verwendeten Ätzmischung.

Durch die Entfernung des Photolacks vor der zweiten Beschichtung sind die Hindernisse, die das zweite Sol zur vollständigen Beschichtung zu überwinden hat, kleiner als beim Lift-Off-Verfahren, was eine gleichmäßigere Beschichtungsdicke zur Folge hat. Interferenzen sind mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen (Abbildung 53).

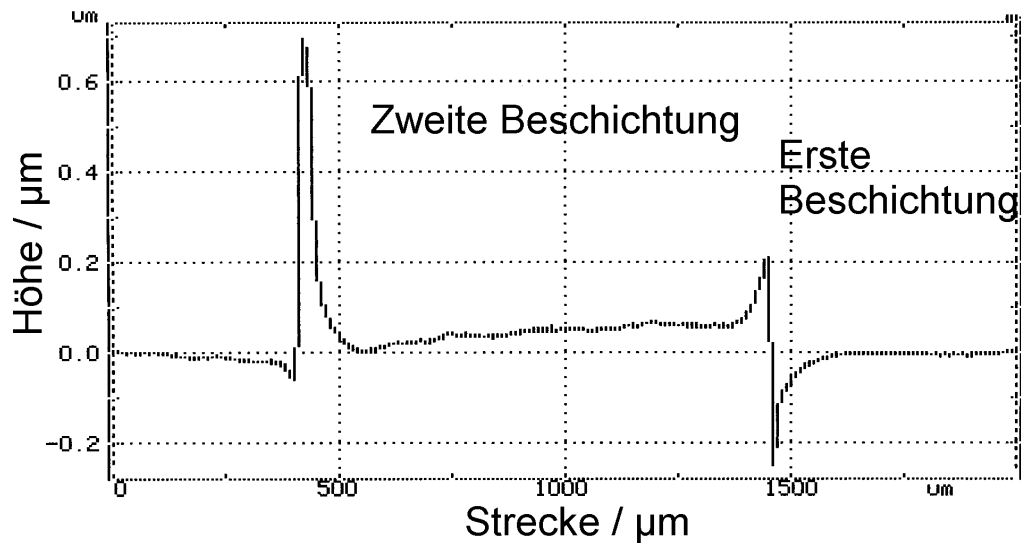


Abbildung 54: Oberflächenprofil eines Glaswafers mit zwei Beschichtungen. Die zweite Beschichtung wurde im Image-Reversal-Verfahren strukturiert. Die erste Beschichtung befindet sich rechts und links der zweiten Beschichtung. Die Fließrichtung des Sols ist von links nach rechts.

Auch die profilometrischen Messungen (Abbildung 54) bestätigen, dass eine einheitlichere Struktur erreicht werden kann.

Die Strukturierung im Image-Reversal-Verfahren lieferte insgesamt bessere Ergebnisse als das Lift-Off-Verfahren. Allerdings ist sie aufwändiger, da mehr Arbeitsschritte notwendig sind und besonders auf eine genaue Ausrichtung der Belichtungsmaske zur Belichtung des zweiten Photolacks geachtet werden muss.

7.7.3. Ablösen der Schichten mit Flußsäure und erneutes Beschichten

Das sukzessive Beschichten und teilweise Entfernen der entstandenen Schichten durch verdünnte Flußsäure lässt eine grobe Strukturierung zu, indem nur der Teil der Schicht, welcher entfernt werden soll, in die Ätzmischung eingetaucht wird. Da die Oberfläche der Beschichtung hydrophob ist, kommt es auch bei einem zu tiefen Eintauchen in das nächste Sol nicht zu einer Doppelbeschichtung. Wie man auch in Abbildung 55 am Übergang

zwischen der TbPic-haltigen Schicht zur EuTtfa-haltigen Schicht erkennen kann, perlt das Sol von einer bereits bestehenden Schicht ab.

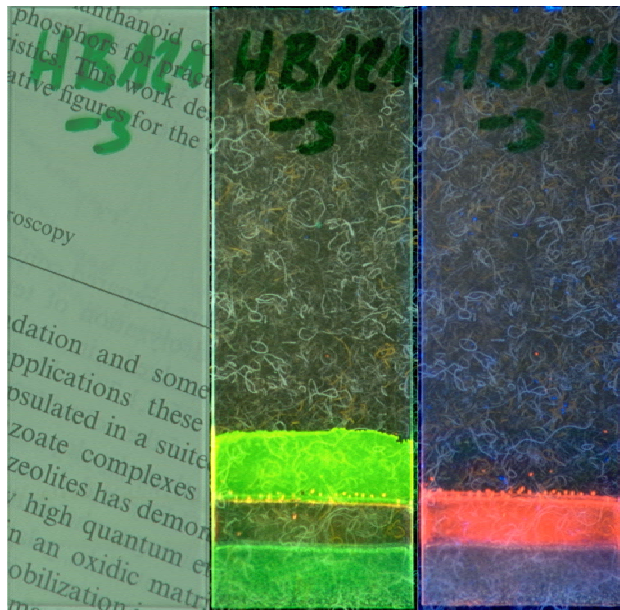


Abbildung 55: Fotos von einem Objektträger mit drei unterschiedlich dotierten Schichten (von oben nach unten: TbPic, EuTtfa, Tb₃HydrBA, jeweils 1,5 mol% bezogen auf Si) bei drei unterschiedlichen Beleuchtungen (von links nach rechts: Tageslicht, UV-Licht 254 nm, UV-Licht 366 nm)

Für die potenzielle Anwendung in einem Sensor ist ein von dieser Strukturierungsmethode abgeleitetes Verfahren vermutlich hinreichend, da kompliziertere Strukturen als ein Linienmuster für die Anordnung mehrerer Detektionsflächen nicht nötig sind.

In Abbildung 55 ist auch deutlich zu sehen, dass die selektive Detektion von UV-Licht durch die Auswahl von geeigneten Liganden möglich ist. Bei Anregung mit einer Wellenlänge von 254 nm leuchten nur die obere, TbPic-haltige und die untere, Tb₃HydrBA-haltige Schicht. Die Tb₃HydrBA-haltige Schicht leuchtet etwas weniger intensiv, weil das Anregungsmaximum des Leuchtstoffes bei 340 nm liegt (vgl. Abbildung 24). Da die Anregbarkeit von Tb₃HydrBA zu höheren Wellenlängen stark abfällt und der Komplex ab ca. 360 nm nicht mehr anregbar ist, luminesziert bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm nur die mittlere, EuTtfa-haltige Schicht.

7.7.4. Ergebnisse der strukturierten Hydrophobisierung des Substrats durch Dichlordimethylsilan

Eine mögliche Alternative zur Strukturierung durch Wegätzen von Teilen der Beschichtung ist, die Filmbildung auf Teilen des Substrats durch Änderung der Benetzungseigenschaften zu verhindern.

Zu diesem Zweck wurde die Oberfläche des Substrats durch freies Auftropfen von Dichlordimethylsilan (DCDMS) hydrophobisiert. Die Verwendung von konzentriertem DCDMS führte zu einer flächigen Hydrophobisierung, die sich bis auf die Rückseite des Substrates auswirkte. Dies lässt sich auf den hohen Überschuss an DCDMS zurückführen, der für die Reaktion zur Verfügung stand (vgl. Rechnung in Kapitel 6.8.2).

Durch Verdünnung des DCDMS in Aceton (5 % v/v) ließen sich kleinere Bereiche hydrophobisieren. Allerdings verliefen die DCDMS-Tropfen aufgrund der guten Benetzbarkeit des Glassubstrates weiterhin, und bedeckten Flächen mit einem Durchmesser von ca. 20 mm.

Wenn das Substrat anschließend ohne die sonst üblichen Reinigungsschritte beschichtet wurde, entstanden nicht beschichtete Bereiche, die einen Durchmesser ähnlich dem der DCDMS-Tropfen aufwiesen. Durch die Reinigungsprozedur (in Mucosal-Lösung und anschließendem zweimaligem Wässern vor der Beschichtung) wurden die hydrophobisierten Flächen systematisch verkleinert.

Die kleinsten Strukturen (Kreise mit 1 mm Durchmesser) ließen sich durch Hydrophobisierung erzeugen, in dem die Substrate vor der Hydrophobisierung auf 200 °C erhitzt wurden. Dadurch lies sich das Verlaufen der DCDMS-Tropfen begrenzen.

Die Untersuchung der entstandenen Strukturen mittels optischer Mikroskopie zeigte eine sehr schlechte Kantenschärfe (Abbildung 56). Weiterhin zeigten die Randbereiche der Beschichtung eine schlechte Haftung, was zu Sprüngen und zum Teil abgelösten Schichtfragmenten (Abbildung 56 oben rechts) führte.

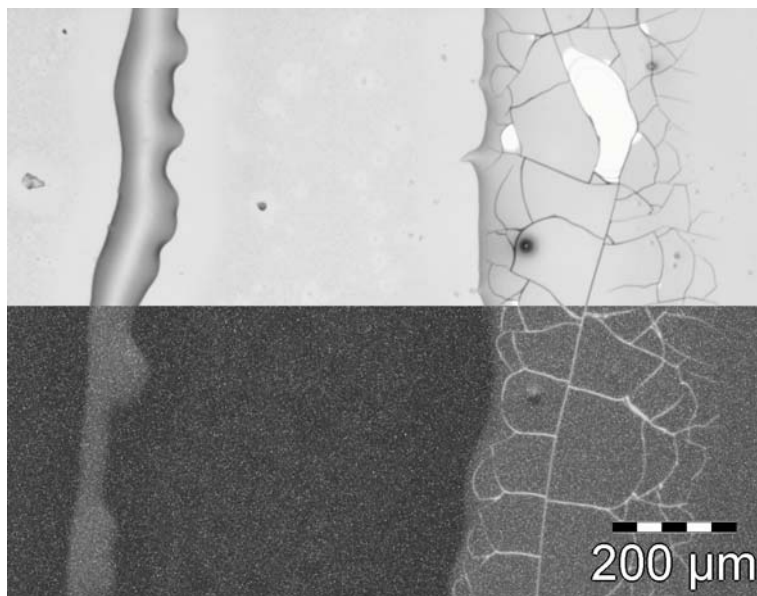


Abbildung 56: Mikroskopaufnahme einer mit Dichlordimethylsilan strukturierten, TbPic-dotierten Schicht (Tageslicht oben, Illumination mit UV-Licht mit 254 nm unten)

In den Sprüngen wird zu viel Licht aus der Schicht heraus gebrochen. Dieses Phänomen kann man ebenfalls in Abbildung 56 im mit UV-Licht illuminierten Bereich erkennen, in dem die Bruchkanten der Schicht besonders hell leuchten.

Aufgrund der schlechten Kantenschärfe und den in den Sprüngen zu erwartenden Lichtverlusten erscheint diese Strukturierungsmethode als nicht geeignet für die Erzeugung von Wellenleitern.

7.7.5. Leuchtstoffzerstörung durch Komplexbildner

Von den untersuchten Chelatbildnern lieferte nur Mg-Idranal gute Ergebnisse. Bei den anderen Chelatbildnern wurde keine hinreichend schnelle Zerstörung des Leuchtstoffs in der Gelschicht beobachtet.

Um die Diffusion des Chelatbildners zu beschleunigen, wurden feuchte TbPic-dotierte Schichten mit wässriger Mg-Idranal-Lösung beträufelt. Die Tropfen breiteten sich in der Schicht aus und trübten das Gel. Die Betrachtung unter UV-Licht nach einer halben Stunde Trocknung zeigte, dass das Gel auf einer Fläche von ca. 0,25 cm² nicht leuchtete. Das Gel war auf einer Fläche von ca. 1 cm² eingetrübt.

Auf ein anderes feuchtes Gel wurde festes Mg-Idranal-Pulver aufgebracht. Es war nach dem Trocknen der Schicht keine Strukturierung erkennbar.

Wurde die Schicht eine Stunde nach der Beschichtung mit Mg-Idranal betropft, war eine gute Kantenschärfe der erzeugten Strukturen erkennbar. Beim Entfernen der Flüssigkeit durch Abtupfen mit Zellstoff wurde die Schicht aber beschädigt. Diese Beobachtung stimmte überein mit den Ergebnissen der Stabilitätsversuche, bei denen ebenfalls bei nicht wärmebehandelten Schichten ein Abplatzen der Schicht schon nach einer Stunde in wässrigen Medien beobachtet wurde. Durch die mechanische Belastung beim Abwischen wurden die Schichtfragmente vollständig entfernt, so dass Löcher in der Schicht zu erkennen waren.

Die Verwendung von Pinsel und Schreibfeder diente zur Überprüfung, ob eine Strukturierung der Schichten durch Drucktechniken möglich ist. Mit dem Pinsel war es nicht möglich, Strukturen in den Schichten zu erzeugen. Vermutlich war die Menge an Chelatbildner pro Fläche zu klein, um den Leuchtstoff in der gesamten Tiefe der Schicht zu zerstören. Mit der Schreibfeder war es in einzelnen Fällen möglich, Muster auf der Schicht zu erzeugen. Das Schreiben mit der Feder hinterlies keine mit bloßem Auge erkennbaren Beschädigungen in der Schicht. Die Ergebnisse waren aber schlecht reproduzierbar und wurden daher verworfen.

7.7.6. Ergebnisse der orts aufgelösten Komplexsynthese

Durch Auftropfen von Benzoesäure mit einer Konzentration von 0,5 mol/L war es möglich, im Glas den Leuchtstoffkomplex zu erzeugen. Unter UV-Illumination war das erzeugte grüne Licht mit dem bloßen Auge zu sehen. Allerdings kristallisierte ein Teil der Benzoesäure auf der Oberfläche der Schicht aus, so dass ein weißer Rand zurückblieb.

Durch Verwendung einer ethanolischen Benzoesäurelösung mit einer Konzentration von 0,00125 mol/L (76 mg auf 500 mL Ethanol) konnte die Kristallisation der Benzoesäure auf der Oberfläche der Schicht verhindert werden. Mit dem bloßen Auge waren unter UV-Illumination runde, hell leuchtende Punkte mit Durchmessern zwischen 5 und 20 µm und glatten Kantenlinien zu erkennen.

Es wurden auch andere Wege als die Verwendung von ethanolischen Lösungen untersucht, um die Benzoesäure mit dem Terbium in Kontakt zu bringen. So war die Strukturierung möglich, indem Benzoesäure pulverförmig auf die Gelschicht aufgetragen wurde und anschließend die Schicht für einige Stunden in einer Ethanolatmosphäre aufbewahrt wurde. In diesem Fall war die Strukturierung nicht verlässlich reproduzierbar. Ein Teil der Schichten leuchtete vollständig. Die Benzoesäure war also auch unter die Abdeckung diffundiert. Besonders störend trat dieser Effekt auf, wenn die Benzoesäure nicht nur an einer Stelle aufgebracht wurde, sondern ein Muster von leuchtenden und nichtleuchtenden Streifen mit einem Abstand von 5 mm erzeugt werden sollte.

Um unterschiedlich dotierte Bereiche auf einem Substrat nebeneinander aufbringen zu können und die verschiedenen Signale durch Ausnutzung der Wellenleitung in den dünnen Schichten separat von einander zu detektieren, müssen die Schichten einzeln aufgebracht werden. Dazu ist die orts aufgelöste Synthese beziehungsweise Zerstörung des Leuchtstoffes nicht geeignet. Eine mögliche Anwendung ist daher eher in der Herstellung von Dekorationen und ähnlichem zu sehen, wo die kontinuierliche Schicht den Vorteil hat, dass die Strukturierung im nicht illuminierten Zustand nicht zu erkennen ist.

7.8. Glasfasern

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Thema beschichtete Glasfasern wurden bereits veröffentlicht [175].

Die Germaniumdotierung des lichtleitenden Glasfaserkerns zeigt eine Defektlumineszenzbande mit Maximum bei 400 nm (vgl. Abbildung 58). Diese Lumineszenz, die durch Anregung mit einer Wellenlänge von 254 nm mit einer Camag-Handlampe (8 Watt) erzeugt wurde, wurde als interner Standard zum Vergleich der Messwerte verwendet, indem

durch die Emissionsintensität bei 430 nm (also auf einer Schulter des Peaks) dividiert wurde. Die Messung der Intensität wird dadurch unabhängig von zufälligen Verlusten während der Signalübertragung und Ineffektivitäten der UV-Licht-Einkopplung.

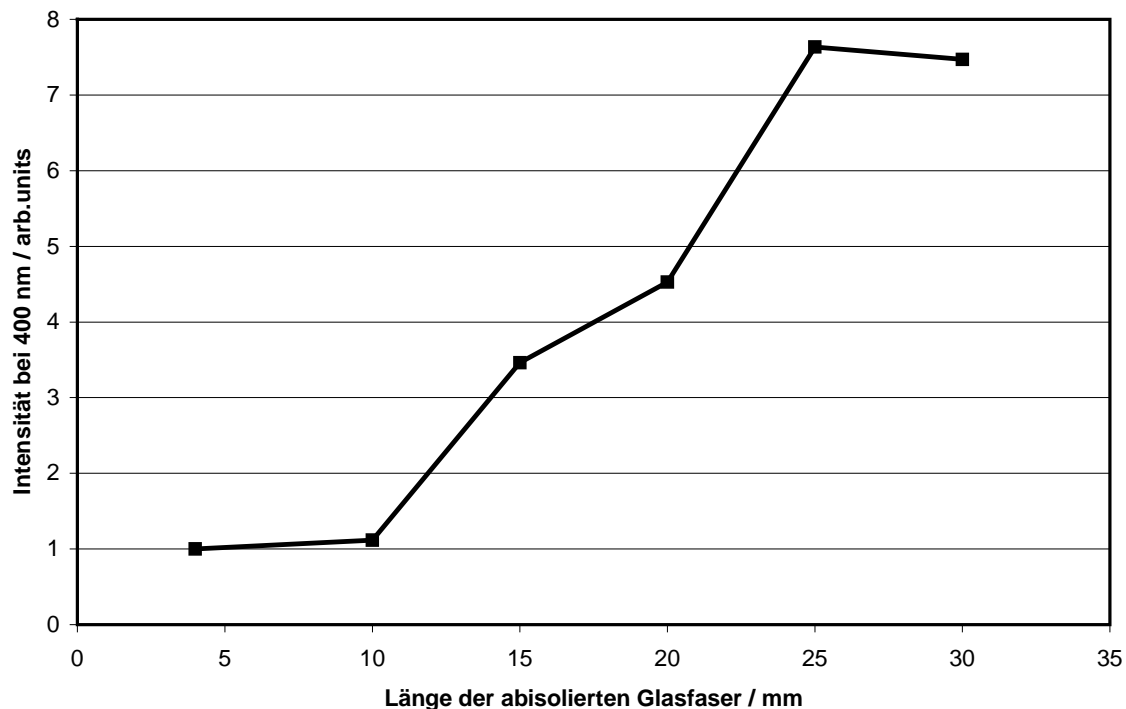


Abbildung 57: Abhängigkeit der Germaniumlumineszenz von der Länge der freigelegten Glasfaser

Zuerst wurde daher überprüft, ob die Lumineszenz des Germaniums von der Länge der freigelegten Glasfaser abhängt. Wie man in Abbildung 57 sehen kann, steigt die Intensität der Lumineszenz mit zunehmender Länge der freigelegten Glasfaser.

In Abbildung 58 wird ein Vergleich der Emissionsspektren von Glasfasern mit unterschiedlicher Länge im Vergleich zu einer unbeschichteten Glasfaser gezeigt. Alle Spektren zeigen einen starken Peak mit einem Maximum bei 400 nm. Zusätzlich kann man bei den beschichteten Fasern vier kleinere Peaks mit Maxima bei ungefähr 490 nm, 545 nm, 588 nm bzw. 614 nm sehen. Die Intensität aller Peaks nimmt mit zunehmender Glasfaserlänge ab.

Der Peak bei 400 nm kann der Lumineszenz des Germaniums, welches zur Einstellung des Brechungsindex den Glasfasern zudosiert wird, zugeordnet werden. Da diese Lumineszenz im gesamten Volumen der Glasfaser erzeugt wird, ist sie wesentlich intensiver als die Lumineszenz der Beschichtung. Es ist trotzdem möglich, die charakteristischen Linienemissionen des Terbiumspektrums ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1,2,3,4$)) zu detektieren und ihre Intensität zu messen. Die Normalisierung der Spektren mit Hilfe des Germaniumpeaks ist

gerechtfertigt, wenn die Länge des freigelegten Glasfaserstücks in den Experimenten konstant gehalten wird. Da kürzere Wellenlängen in stärkerem Maße gedämpft werden als längere Wellenlängen, verschiebt sich die Lage des Maximums des Ge-Peaks mit der Länge der Glasfaser, so dass es genauer ist, die Spektren auf eine Intensität bei einer festen Wellenlänge zu normieren.

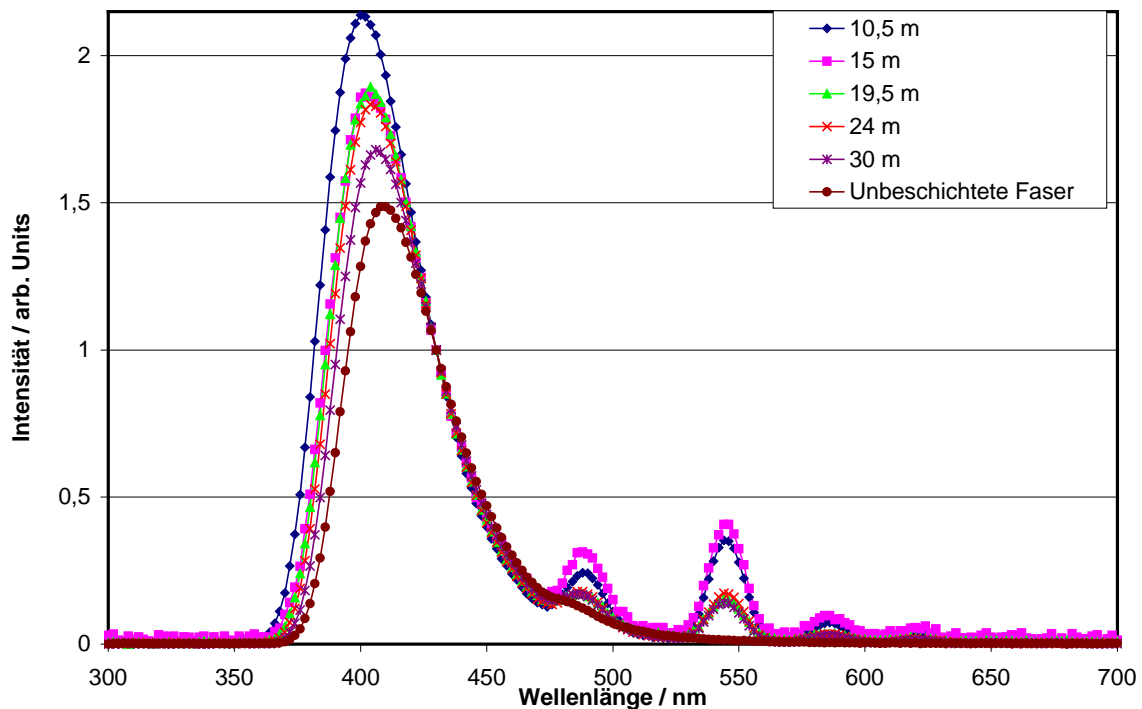


Abbildung 58: Emissionsspektren von TbPic-beschichteten Glasfasern unterschiedlicher Länge bei Anregung durch UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm. Die Spektren wurden normiert, indem sie durch die Emissionsintensität bei 430 nm dividiert wurden.

Es sollte auch möglich sein, die Emission von Germanium unter UV-Anregung in einem UV-Sensor zu nutzen, allerdings limitiert dies das Ansprechen des Sensors auf das Anregungsspektrum von Germanium. Der Vorteil der Verwendung von Beschichtungen, die mit einer Vielzahl lumineszierender Komplexe dotiert werden können, ist die Möglichkeit zu einer breiteren Variation der Anregungswellenlänge und der Anpassung der Emissionswellenlänge an die Detektorkennlinie.

Da mit abnehmender Wellenlänge die Dämpfung der Glasfaser zunimmt (vgl. Abbildung 6 in Kapitel 5.4), wird durch die Nutzung der Germanium-Emission die Länge, über die sich das Signal übertragen lässt, stärker begrenzt als bei Verwendung von Terbium- oder Europiumkomplexen mit langwelligerer Emission. Aufgrund dieser Erwägung sollte die Verwendung von europiumhaltigen Leuchtstoffen angeraten sein. Allerdings sind Europiumkomplexe empfindlicher gegenüber Wasserkoordination und der daraus folgenden

Lumineszenzabnahme, so dass die Verwendung von Terbium einen sinnvollen Kompromiss bezüglich der Intensität des erzeugten Signals und der Dämpfung des Signals während der Übertragung im Lichtleiter darstellt.

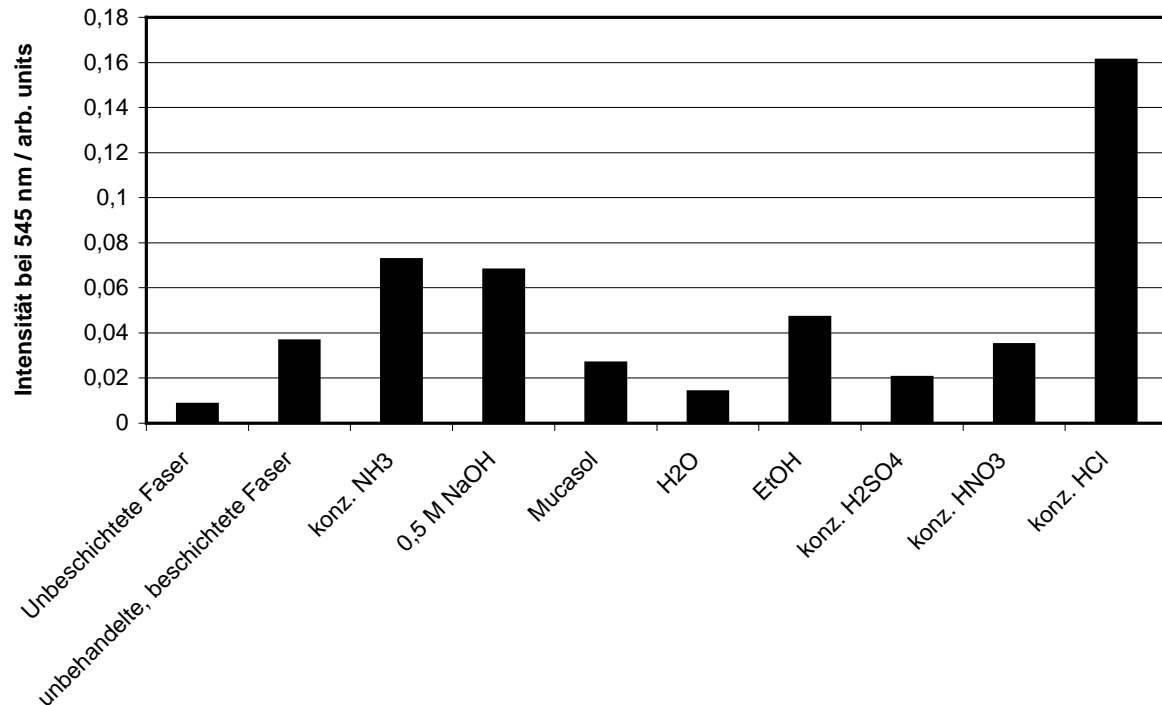


Abbildung 59: Vergleich der Intensität des 545 nm Tb-Peaks von beschichteten Glasfasern mit unterschiedlicher Vorbehandlung

Abbildung 59 zeigt die Unterschiede in der Intensität des Peaks bei 545 nm in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der abisolierten Glasfasern vor der Beschichtung. Die höchste Intensität wird nach 75 min Vorbehandlung in konzentrierter Salzsäure erreicht. Die Hälfte dieser Intensität kann nach einer Vorbehandlung der Glasfaser in konzentriertem Ammoniak oder in 0,5 mol/L NaOH gefunden werden. Eine Behandlung in Ethanol erhöht die Lumineszenz verglichen mit der beschichteten Glasfaser ohne Vorbehandlung ebenfalls. Eine Vorbehandlung mit Mucosal (einem kommerziellen Laborreiniger, Merz + Co, Frankfurt, verdünnt in Wasser), konzentrierter Schwefelsäure und Wasser führt zu einer Abnahme der Lumineszenz im Vergleich zu der beschichteten Glasfaser ohne Vorbehandlung; dennoch ist die Intensität des Signals höher als die Lumineszenz der unbeschichteten Glasfaser bei dieser Wellenlänge.

Die Vorbehandlung der Glasfasern mit KOH führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Leuchtintensität. Eine Abhängigkeit von der Behandlungszeit wurde nicht festgestellt.

Durch die Normierung der Spektren auf die Flanke des Germaniumpeaks (Wellenlänge 430 nm) werden experimentelle Fehler kompensiert. Daher sind die Unterschiede in den Spektren als signifikant zu werten.

Die Experimente bezüglich der Dauer der Vorbehandlung in konzentrierter Salzsäure zeigen einen ersten Effekt nach 15 Minuten Behandlungszeit. Wie aus Abbildung 60 zu ersehen ist, kann die Intensität des Tb-Peaks bei 545 nm jedoch durch Verlängerung der Einwirkzeit auf 75 min verdreifacht werden.

Durch eine Vorbehandlung der Glasfasern für 75 Minuten mit konzentrierter Salzsäure ist es möglich, die Lumineszenz der Beschichtung um den Faktor vier zu verstärken. Die Behandlung mit 0,5 M NaOH oder konzentriertem Ammoniak verdoppelt die Emissionsintensität im Vergleich zur beschichteten Glasfaser ohne Vorbehandlung. Der Mechanismus, der hinter dieser Verstärkung steht, muss noch geklärt werden. Es ist am wahrscheinlichsten, dass die Vorbehandlung die Adhäsion und damit die Dicke der Beschichtung beeinflusst.

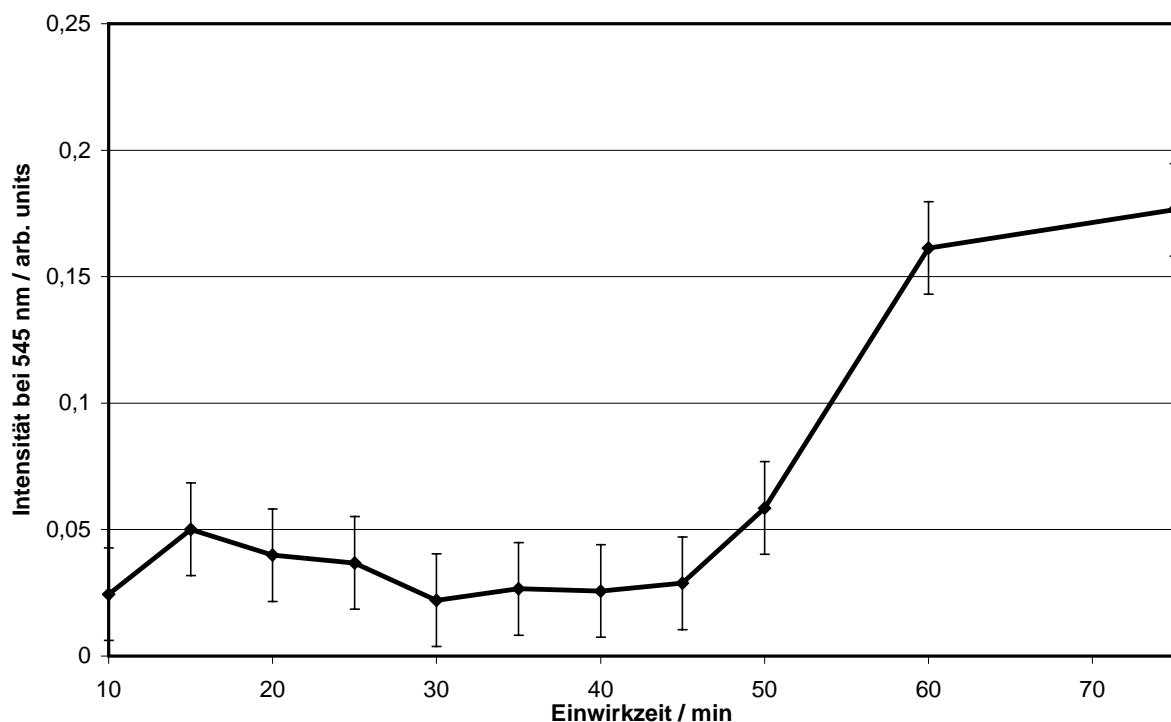


Abbildung 60: Einfluss der Dauer der Vorbehandlung mit Salzsäure auf die Intensität des Peaks bei 545 nm. (Fehlerabschätzung anhand der durchschnittlichen Standardabweichung wiederholter Messungen)

Mikroskopische Aufnahmen der mit Flusssäure behandelten Glasfasern zeigen eine Vertiefung, die sich mit zunehmender Einwirkzeit an der Spitze der Glasfaser bildet. Diese Vertiefung wird nach der Beschichtung teilweise mit Gel gefüllt (Abbildung 61).

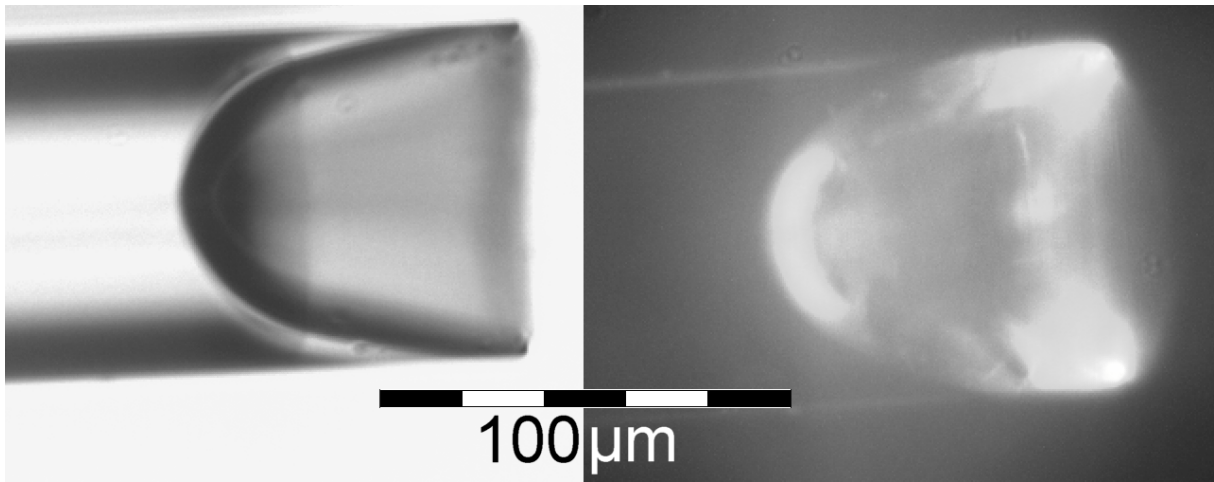


Abbildung 61: Glasfasern unter dem Mikroskop, Tageslicht-Illumination (links) und Illumination mit UV-Licht (254 nm) (rechts)

Die Spektren der mit Flusssäure geätzten Proben zeigen ein Maximum der Intensität bei 545 nm nach einer Ätzzeit von 10 Minuten (Abbildung 62). Nach 45 Minuten Ätzzeit hat die verbleibende Faser einen Durchmesser von unter 50 μm , womit der lichtleitende Glaskern freigelegt ist. Nach 45 Minuten ist die Intensität ungefähr viermal höher als die einer unbehandelten, beschichteten Glasfaser.

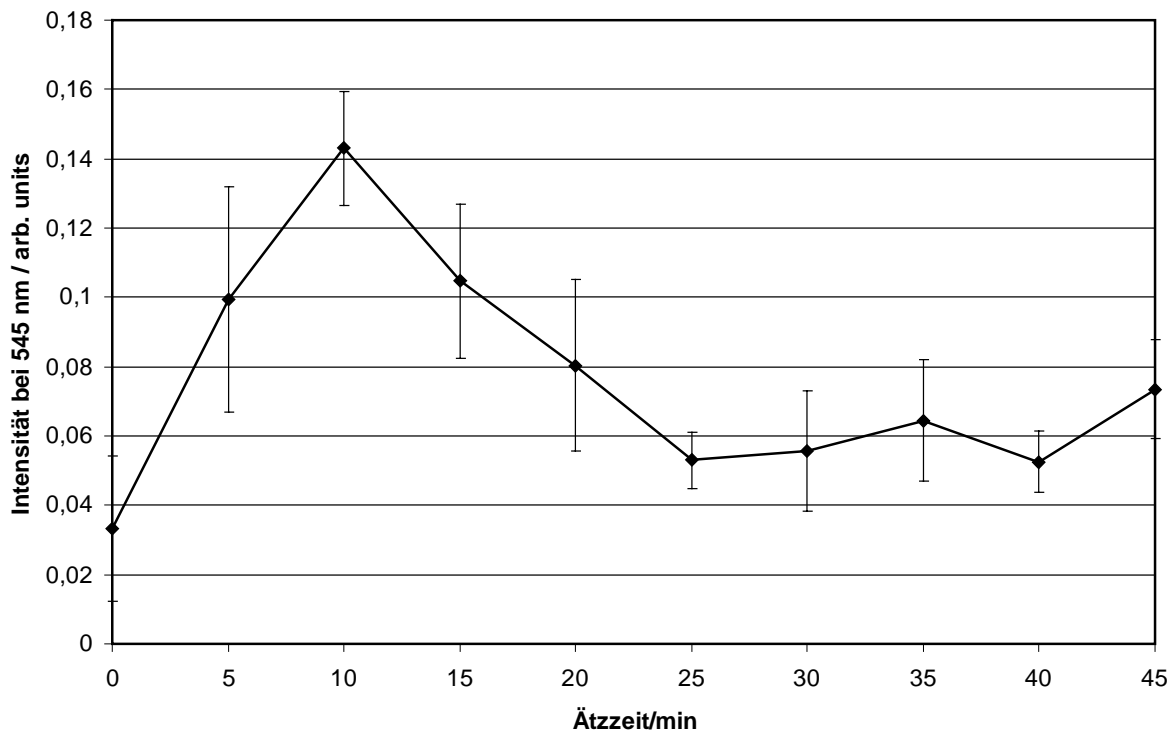


Abbildung 62: Intensität bei 545 nm als Funktion der Ätzzeit mit konz. HF

Die Versuche mit Flusssäure zeigen, dass es nicht notwendig ist, den Glasmantel vollständig zu entfernen. Diese Behandlung sollte die beschichtete Oberfläche des wellenleitenden Teils

der Glasfaser vergrößern, aber dies war nicht so effektiv wie das Ätzen für nur 10 Minuten, welches die Intensität der Lumineszenz im Vergleich zu einer nicht geätzten, beschichteten Glasfaser neunfach verstärkt. Durch die an der Spitze der Glasfaser entstehende Grube wird eine Verbesserung der optischen Ankopplung der Beschichtung an die Glasfaser erreicht. Es ist somit nicht notwendig, den Glaskern von dem umgebenden Glasmantel zu befreien. Ein einfaches Reinigen der Oberfläche ist bereits ausreichend für eine optimale Signalintensität gegenüber der Lumineszenz der Glasfaser bei 545 nm. Diese Vorbehandlung ist auch effizienter als die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure, sowohl in Bezug auf die Dauer der Behandlung als auch in Bezug auf die erreichte Verstärkung der Intensität der 545 nm-Emission des Terbiumpicolinatkomplexes.

Um eine höhere Intensität der Emission der Beschichtung im Vergleich zur Emission des Germaniums zu erreichen, sollte die Dicke der Beschichtung vergrößert werden. Eine Möglichkeit dazu wäre, die Vertiefung in der Glasfaser, die beim Ätzen mit Flusssäure entsteht, mit Gel zu füllen. Das Potential, die Vertiefung in den Glasfasern mit Sol-Gel-basierten Sensoren zu füllen, wird auch von anderen Autoren gesehen [46].

Um diese Vertiefung mit einem Gel zu füllen, muss die „Regel“, nach der unmodifizierte SiO_2 -Schichten nicht dicker als ein Mikrometer werden können (vgl. Kapitel 5.8.7), überwunden werden, damit der entstehende konische Hohlraum mit ca. 400 μm Tiefe und einem maximalen Durchmesser von ebenfalls 400 μm (siehe Abbildung 61) zumindest teilweise gefüllt werden kann. Die Möglichkeit, dreidimensionale Körper aus reinem SiO_2 -Sol-Gel-Material herzustellen, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit am Beispiel von mikrooptischen Linsen von H. Krause [176] demonstriert. In dieser Arbeit wurden Strukturen mit einem Durchmesser von bis zu 400 μm und einer maximalen Höhe von 20 μm erreicht. Durch eine Adaption des dort entwickelten Verfahrens sollte es möglich sein, eine signifikante Vergrößerung der Schichtdicke auch bei Leuchtstoff-dotierten Beschichtungen zu erreichen.

Da die Glasfasertechnik für Wellenlängen größer als 800 nm optimiert ist, könnte die Signalübertragung über mehr als einige zehn Meter ein Problem darstellen. Durch die Verwendung von Europiumkomplexen statt Terbiumpkomplexen ist es möglich, die Emissionswellenlänge ein wenig in Richtung eines geringeren Dämpfungskoeffizienten der Glasfaser zu verschieben. Allerdings wird diese Verbesserung nur durch Inkaufnahme von Nachteilen wie der höheren Wasserempfindlichkeit der Europiumkomplexe und einer schlechteren UV-Beständigkeit erreicht.

7.9. UV-Sensor

In Zusammenarbeit mit Prof. Mertens vom Fachbereich Elektrotechnik der Fachhochschule Münster wurde eine Anordnung für die Messung von UV-Licht mit TbPic-dotierten Gelschichten getestet.

Dazu wurde eine Schicht auf einem Glassubstrat, welches als Wellenleiter fungierte, waagrecht vor einer Photozelle ausgerichtet. Die Photozelle wurde über einen Trans-Impedanz-Verstärker an ein handelsübliches Multimeter angeschlossen, mit dem die Spannung gemessen wurde.

Um sichtbares Licht von der Detektion auszuschließen, wurde ein Filter UG5 (Schott) zwischen UV-Quelle und Schicht angeordnet, so dass nur UV-Licht die Schicht erreichen konnte.

Der Einbau eines zweiten Filters zwischen Schicht und Photozelle wie bei den spektroskopischen Messungen war nicht nötig, da evtl. nicht umgewandeltes UV-Licht von der Photozelle nicht detektiert werden kann. Andererseits führte die Bestrahlung mit intensivem UV-Licht zu einer eigenen Lumineszenz der Filtergläser, die dann das Messergebnis verfälschten.

Um die Lichtausbeute in Richtung der Photozelle zu erhöhen, wurden drei Schmalseiten der Objektträger durch Reduktion von Silbernitrat bzw. durch Anbringen von selbstklebender Aluminiumfolie verspiegelt und die verbleibende Schmalseite auf die Photodiode ausgerichtet.

Die Versuche zur Verspiegelung der Schmalseiten des Substrats zur Optimierung der Lichtausbeute an der Seite, die in Richtung der Photozelle zeigte, zeigten keine Wirkung. Unter UV-Beleuchtung war zu erkennen, dass die Schichten auf Glassubstraten, deren Seiten mit einem Silberspiegel versehen wurden, durch die Einwirkung der Silbernitratlösung beschädigt waren (vgl. Experimente zur Stabilität von Schichten). Das Abkleben der Seiten mit Aluminiumfolie zeigte ebenfalls keinen Erfolg.

Das beschichtete Substrat wurde mittig vor der Photozelle platziert. Die Verwendung von optischen Linsen zur Fokussierung des Lichtstrahls auf die Photozelle wurde getestet. Die vorhandenen Linsen fokussierten das Licht in der Beschichtungsachse, gleichzeitig wurde der Lichtstrahl aber im rechten Winkel zur Beschichtung aufgeweitet, so dass im Saldo keine Verbesserung beobachtet werden konnte.

Zylindrische Sammellinsen, die diese Verbreiterung des Strahls unterbunden hätten, waren nicht verfügbar. Abbildung 63 zeigt den schematischen Aufbau und Abbildung 64 die Fotografie des geöffneten Demonstrationsmodells.

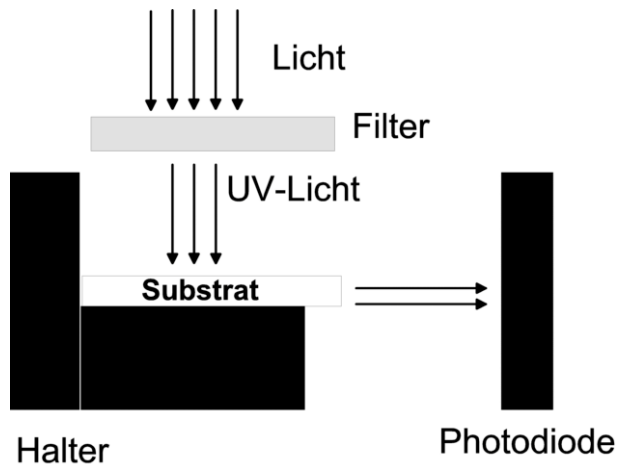


Abbildung 63: Schema des Messprinzips des Demonstrationsmodells

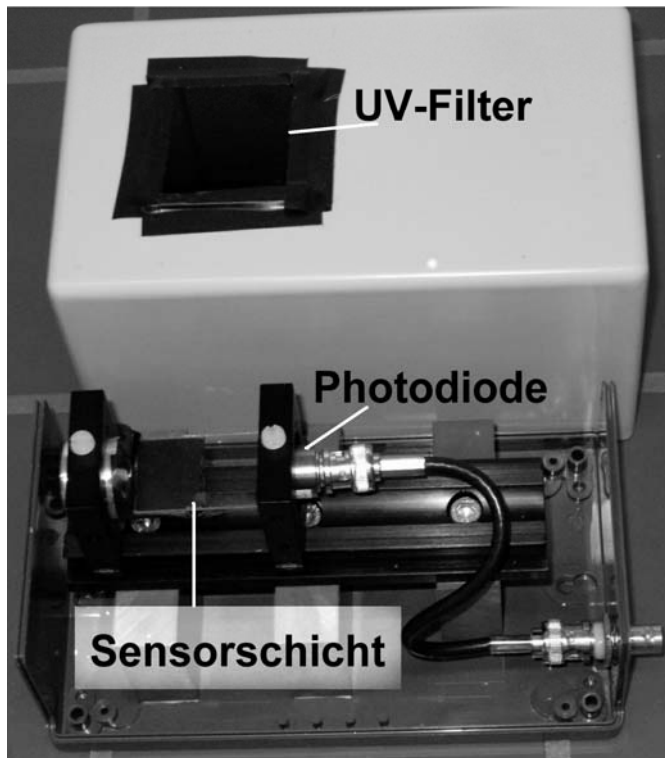


Abbildung 64: Demonstrationsmodell für einen UV-Sensor (geöffnet). Unten rechts ist die Verbindung zum Verstärker zu sehen.

Die Konstruktion eines solchen Sensors ist nützlich, wenn auf dem Weg über die Umwandlung des UV-Lichts in sichtbares Licht eine höhere Empfindlichkeit des Sensors im Vergleich zu konventionellen Sensoren erreicht wird. Um dies zu beurteilen, wurde die folgende Rechnung durchgeführt.

Die Strahlungsdichte D einer UV-Quelle kann man aus der elektrischen Leistung P und dem Wirkungsgrad η berechnen, wenn man annimmt, dass das gesamte erzeugte UV-Licht die Lampe durch ein Fenster mit der Fläche A_l verlässt und nicht in der Lampe absorbiert wird.

$$D = \frac{P \cdot \eta}{A_1} \quad \text{Gleichung 25}$$

Im Sensor trifft das UV-Licht mit der Strahlungsdichte D auf die Schicht mit der Fläche A_2 .
Damit ergibt sich der Strahlungsfluss Φ

$$\Phi = D \cdot A_2 \quad \text{Gleichung 26}$$

Die auftreffende Strahlung wird vom Leuchtstoff mit einer Quanteneffizienz θ in grünes Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 545$ nm umgewandelt. Durch die Umwandlung von UV-Lichtquanten in Quanten im sichtbaren Wellenlängenbereich geht Energie verloren. Der Energieverlust σ errechnet sich aus dem Quotienten der Energie E der Photonen der unterschiedlichen Wellenlängen, also im wesentlichen aus dem Verhältnis der Anregungswellenlänge λ_1 zur Wellenlänge des emittierten Lichts λ_2 .

$$\sigma = \frac{E_2}{E_1} = \frac{\frac{h \cdot c}{\lambda_2}}{\frac{h \cdot c}{\lambda_1}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad \text{Gleichung 27}$$

Wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Für die Nutzung einer Beschichtung in einem Sensor ergibt sich somit, unter der Annahme, dass alle von der Schicht mit einer Quanteneffizienz θ in sichtbares Licht umgewandelten Quanten von der Photozelle mit der Spektralantwort^e R detektiert werden, rechnerisch ein Kurzschlussstrom I von

$$I = R \cdot \theta \cdot \Phi \cdot \sigma \quad \text{Gleichung 28}$$

Wenn die Photozelle ohne UV-empfindliche Schicht zur Detektion von UV-Strahlung verwendet werden soll, ergibt sich der erzeugte Kurzschlussstrom I abhängig von der Spektralantwort R der Photozelle, ihrer Fläche A_3 und der einfallenden Strahlungsdichte D . Wie aus Abbildung 65 ersichtlich ist, hängt der erzeugte Kurzschlussstrom von der Wellenlänge des einfallenden Lichts ab.

^e Die Spektralantwort einer Photozelle ist der Strom, der aus dem eingestrahlenen Licht erzeugt wird. Die Dimension der Spektralantwort ist A/W.

$$I = R \cdot A_3 \cdot D$$

Gleichung 29

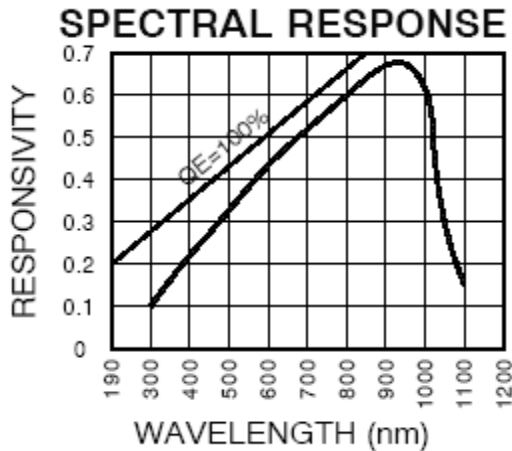


Abbildung 65: Abhängigkeit der Spektralantwort der verwendeten Photodiode von der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Die Gerade repräsentiert eine Quantenausbeute von 100 %. (aus den technischen Informationen des Herstellers)

Die Leistung der verwendeten UV-Lampe beträgt $P = 8 \text{ W}$, der elektrische Wirkungsgrad η ist $0,3^f$. Die Austrittsfläche A_1 ist 95 cm^2 groß. Die Fläche des Sensors A_2 war $10,14 \text{ cm}^2$ groß. Für die Umwandlung des UV-Lichts in sichtbares Licht wurde eine Quanteneffizienz von $\theta = 50 \%$ angenommen. Aus dem Verhältnis von Anregungswellenlänge 254 nm und emittierter Wellenlänge 545 nm ergibt sich aus Gleichung 27 ein Wert für σ von $0,466$. Damit ergibt sich mit einer Spektralantwort von $0,4 \text{ A/W}$ ein Kurzschlussstrom von $I = 24 \text{ mA}$ mit der eingesetzten UV-Quelle.

Wenn nur mit der Photozelle die Intensität des UV-Lichts gemessen werden soll, ändert sich die Spektralantwort auf $0,05 \text{ A/W}$. Unter ansonsten gleichen Annahmen (Austrittsfläche $A_1 = 95 \text{ cm}^2$ und Sensorfläche $A_3 = 1 \text{ cm}^2$) ergibt sich ein Kurzschlussstrom von 1 mA . Mit einer stärkeren UV-Lampe (K. Benda, 6 Röhren á 15 W) ergibt sich ein rechnerischer Kurzschlussstrom von 64 mA bei Verwendung der Beschichtung. Bei direkter Messung ergibt sich ein Wert von 3 mA . Das Konzept gestattet daher eine etwa 20-fache Steigerung der Empfindlichkeit mit der Option, spektral selektiv zu arbeiten.

Der gemessene Kurzschlussstrom mit einer TbPic-dotierten Beschichtung unter 254 nm Illumination war um Größenordnungen kleiner: 3 nA .

Die Quanteneffizienz von TbPic ist vermutlich zu niedrig geschätzt. Bei den Versuchen zur Strukturierung von auf Wafern aufgeschleuderten Schichten konnte man sehen, dass eine

^f Alle Angaben aus den technischen Datenblättern des Herstellers der Röhre

Mischfarbe bei den Doppelbeschichtungen nicht entsteht, wenn die untere Schicht mit EuPic und die obere Schicht mit TbPic dotiert ist. Bei umgekehrter Anordnung der Schichten, also EuPic oben, ist eine Mischfarbe zu sehen. Aus dieser Beobachtung kann man schließen, dass schon eine relativ dünne, mit TbPic dotierte Schicht reicht, um das einfallende UV-Licht vollständig in sichtbares Licht umzuwandeln. Eine andere mögliche Erklärung, nämlich dass UV-Licht nicht so tief in Gelschichten eindringt und auf andere Weise abgebaut wird (Phononenschwingungen etc.), ist auszuschließen, da eine mit EuPic dotierte Schicht vom UV-Licht durchdrungen wird.

Weitere Verbesserungen müssen vor allem die Lichteinkopplung in die Photodiode optimieren, da mit der gegenwärtigen Anordnung an drei Seiten Licht ungenutzt austritt.

Wenn man die Sol-Gel-Schicht auf einer Seite eines Tetraeders aufbringt, könnte man zwei weitere Seiten verspiegeln und dann sicher sein, dass fast alles Licht aus der unverspiegelten Seite austritt, da das Licht im Substrat aufgrund des höheren Brechungsindex dort geleitet wird.

Durch die Anordnung mehrerer Schichten, die mit unterschiedlichen Leuchtstoffen dotiert sind, ist eine Unterscheidung von Wellenlängenbereichen des UV-Lichts möglich, wie in Kapitel 7.7.3 gezeigt wurde.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Verwendung von reinen SiO₂-Gelen, die mit Leuchtstoffen zur Umwandlung von UV-Licht in sichtbares Licht dotiert waren, für die Erzeugung von Schichten untersucht. Das Sol wurde in einem Zweischnittverfahren hergestellt. Zuerst wurden Tetraethylorthosilikat, Ethanol, Wasser und Salzsäure im Molverhältnis 1:1:1:0,00027 gemischt. Nach einer Stunde wurden Ethanol, Wasser und Ammoniak im Verhältnis 1:4:0,011 (bezogen auf Tetraethylorthosilikat im ersten Schritt) zugegeben. Aus diesem Sol wurden, je nach Erfordernis, monolithische Materialien oder Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten erzeugt.

Die Carboxylatkomplexe der Lanthanoiden wurden als Leuchtstoffe ausgewählt, da sie eine hohe Quanteneffizienz kombiniert mit einer leichten Synthetisierbarkeit aufweisen.

Terbiumpicolinat und Terbiumbenzoat wurden hauptsächlich für die weiteren Untersuchungen verwendet; aber auch die Dotierung mit anderen Komplexen wie Terbium-3-hydroxybenzoat, Terbium-4-hydroxybenzoat, Terbiumsalicylat, Europiumpicolinat und Europium-Thenoyltrifluoracetylacetonat war bis zu einer Konzentration von 1,5 mol% bezogen auf TEOS möglich. Die Komplexe zeigen, abhängig vom gewählten Liganden, Anregungsmaxima im gesamten Spektralbereich des UV-Lichts.

Es wurden Schichten auf verschiedenen industriell relevanten Substraten wie Glas, Silicium, Siliciumnitrid, Aluminium und verschiedenen polaren und unpolaren Kunststoffen erzeugt.

Nach einem einfachen Reinigungsschritt zeigten die Schichten auf Glas, Silicium, Siliciumnitrid und Aluminium eine gute Haftung. Die Kunststoffe mit polaren Oberflächen wie Polycarbonat und Polymethylmethacrylat konnten ebenfalls ohne Vorbehandlung beschichtet werden. Unpolare Kunststoffe wie Polyamid 6, Phenolharz und ungesättigtes Polyesterharz konnten beschichtet werden, wenn entweder ihre Oberfläche durch chemische Behandlung oxidiert oder das Sol durch eine Modifikation der Zusammensetzung unpolarer wurde. Bei Polyethylen und Polyvinylchlorid ließ sich auch durch diese Veränderungen keine gute Haftung der Beschichtungen erzielen.

Die Schichten wurden im Dipcoating- und im Spincoating-Verfahren erzeugt. Sie zeigten eine sehr gute optische Transparenz und, bei geeigneten Beschichtungsgeschwindigkeiten, eine geringe Oberflächenrauheit.

Mittels Nanoindentation wurde nachgewiesen, dass die Oberflächenhärte von wärmebehandelten Schichten mit der von unbeschichtetem Glas vergleichbar ist. Die

Stabilität der Schichten gegen organische und wässrige Flüssigkeiten und Dämpfe wird durch die Wärmebehandlung ebenfalls erhöht.

Verschiedene Methoden zur Strukturierung wurden bezüglich ihrer Auflösung und möglichen Auswirkungen auf die Qualität der Schichten untersucht. Die Strukturierung mittels Photolithographie zeigte die besten Ergebnisse hinsichtlich Auflösung und Kantenschärfe. Mit diesem Verfahren sind Strukturen mit einer minimalen Kantenlänge von 40 µm erzeugt worden.

Aber auch das weniger aufwändige Entfernen von Schichtteilen durch Ätzen mit Flusssäure und anschließendes Beschichten mit einem zweiten Sol lieferte strukturierte Beschichtungen in optischer Qualität mit einer möglichen Auflösung im Millimeterbereich.

Eine Hydrophobisierung der Substratoberfläche erwies sich als nicht geeignet für die Herstellung von strukturierten Beschichtungen in optischer Qualität, da die Beschichtung an den Übergängen zwischen hydrophobisierter und nicht behandelter Substratoberfläche nicht gut haftet und Sprünge aufweist.

Als Alternative zur Strukturierung von Beschichtungen wurde die Beschichtung von Glasfasern untersucht. Es ist möglich, das in der Beschichtung erzeugte Licht in die Glasfaser einzukoppeln und so über Strecken von einigen zehn Metern zu übertragen. Durch eine Vorbehandlung der Glasfaser mit Flusssäure lies sich die Signalstärke wesentlich erhöhen.

Die Möglichkeit, mit Leuchtstoff dotierte Schichten als Sensor für UV-Licht zu nutzen, wurde ebenfalls demonstriert.

9. Ausblick

Um die untersuchten Schichten in Sensoren verwenden zu können, sollte die Detektion des Signals optimiert werden. Dazu ist es notwendig, das Licht aus der Schicht in Richtung der Photozelle zu lenken. Einerseits kann die Verspiegelung der Kanten des Glassubstrats weiter untersucht werden. Vielleicht ist es möglich, die Kanten des Glassubstrats vor der Beschichtung zu verspiegeln. Auf diese Weise könnte der Verspiegelungsprozess nicht die Schicht angreifen. Andererseits kann die Verwendung von zylindrischen Linsen erwogen werden, die das aus der Schicht austretende Licht auf die Photodiode fokussieren.

Die Platzierung mehrerer Photodioden entlang aller Kanten des Substrats erscheint nicht sinnvoll, da eine solche Schaltung das elektrische Rauschen erhöhen und somit die Empfindlichkeit des Sensors mindern würde.

10. Literaturverzeichnis

- [1] C. Borchard-Tuch, *Chemie in unserer Zeit* **38**, 138-139 (2004)
- [2] M.J.v. Bommel und T.N.M. Bernards, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 459-463 (1997)
- [3] K. Tadanaga, T. Fujii, A. Matsuda, T. Minami und M. Tatsumisago, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **31**, 299-302 (2004)
- [4] E.W. Bohannan, X. Gao, K.R. Gaston, C.D. Doss, C. Sotiriou-Leventis und N. Leventis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **23**, 235-245 (2002)
- [5] O. Lev, D.A. Tessema, R. Rosen, R. Pedahzur, I. Benovich, S. Belkin, J.R. Premkumar und I.V. Ekeltchik. *Sol-Gel-Derived Genetically Engineered Whole Cell-Silicate Hybrids*. Proceedings of the *Sol-Gel Materials '04*. 2004. Wroclaw, Poland
- [6] J. Lin und C.W. Brown, *Trends in Analytical Chemistry* **16**, 200-211 (1997), and references therein
- [7] P. Siciliano, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B70**, 153-164 (2000)
- [8] H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, T. Hirano, Y. Higashi und T. Hamatani, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 681-686 (2003)
- [9] H.R. Li, J. Lin, H. Zhang, L. Fu, Q. Meng und S. Wang, *Chemistry of Materials* **14**, 3651-3655 (2002)
- [10] L.D. Carlos, R.A. Sa Ferreira und V.d. Zea Bermudez. *Photoluminescent Amine Functionalised Cross-Linked Organic/Inorganic Nanohybrids*. Proceedings of the *International Conference on Organic-Inorganic Hybrids II*. 2002. Guildford, Surrey: Teddington
- [11] D. Dong, X. Ji, B. Jiang, S. Jiang und Y. Men, *Advanced Materials* **12**, 646-649 (2000)
- [12] B. Julian, H. Beltrán, E. Cordoncillo und P. Escribano, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 977-980 (2003)
- [13] M. Nogami, *Journal of Non-Crystalline Solids* **178**, 320-326 (1994)
- [14] Y. Akamatsu, K. Makita und H. Inaba, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **19**, 387-391 (2000)
- [15] D. Sendor, M. Hilder, T. Jüstel, P.C. Junk und U. Kynast, *New Journal of Chemistry* **27**, 1070-1077 (2003)
- [16] H. Langhals und K. Fuchs, *Chemie in unserer Zeit* **38**, 98-112 (2004)
- [17] M. Guglielmi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 443-449 (1997)
- [18] B.K. Middleton, H.v. Houten, J.P.W.B. Duchateau, H.J.G. Kloosterboer, J.A.T. Verhoeven, R.v. Vlimmeren, P.E.J. Legierse, D.J. Gravesteijn, C.D. Wright, H.J. Borg, H. Heitmann und J. Heemskerck, *Information Storage Materials*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (CD-Rom)*, Editors J.E. Bailey, et al.. 2001, Wiley - VCH
- [19] V.A. Greenhut und R.A. Haber, *Ceramics, Ceramic-Metal Systems*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Electronic Release)*, Editors J.E. Bailey, et al.. 2001, Wiley - VCH
- [20] H.N. Yoon, R.A. Norwood und H.-T. Man, *Nonlinear Optics*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Electronic Release)*, Editors J.E. Bailey, et al.. 2001, Wiley - VCH

- [21] N.J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto und A. Reich, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 1099-1104 (1997)
- [22] J.M. Bell, J.P. Matthews, I.L. Skryabin, J. Wang und B.G. Monsma, *Renewable energy* **15**, 312-317 (1998)
- [23] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano und K. Katayama, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **19**, 205-209 (2000)
- [24] M.K. Chaudhury, *Nature (London)* **423**, 131-132 (2003)
- [25] M.P.J. Peeters und M.R. Böhmer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 57-62 (2003)
- [26] J. Schlütter, *Nano-Ink NScriptor (TM)*, 2004, http://www.lot-orient.com/pdf/all/ni_brochure.pdf aufgerufen: 2005
- [27] N. Farkas, J.R. Comer, G. Zhang, E.A. Evans, R.D. Ramsier, S. Wight und J.A. Dagata, *Applied Physics Letters* **85**, 5691-5693 (2004)
- [28] L.R. Harriott und R. Hull, *Introduction to Nanoscale Science and Technology* 7-40 (2004)
- [29] P.M. Mendes und J.A. Preece, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **9**, 236-248 (2004)
- [30] R. Klajn, M. Fialkowski, I.T. Bensemann, A. Bitner, C.J. Campbell, K. Bishop, S. Smoukov und B.A. Grzybowski, *nature materials* **3**, 729-735 (2004)
- [31] G.C. Righini und S. Pelli, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 991-997 (1997)
- [32] M. Steinmetz, *Solare terrestrische UV-Strahlung in Deutschland*. 2000, Bundesamt für Strahlenschutz: Salzgitter.
- [33] persönliche Kommunikation mit M. Steinmetz, Bundesamt für Strahlenschutz (2004)
- [34] J. Zarzycki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 17-22 (1997), and references therein
- [35] H.K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **35**, 176-184 (2001)
- [36] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Applications*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 839-880
- [37] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Drying*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [38] T. Burger und J. Fricke, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie* **102**, 1523-1528 (1998)
- [39] J. Fricke und A. Emmerling, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 299-302 (1998)
- [40] A. Duran, J.M. Fernandez Navarro, P. Casariego und A. Joglar, *Journal of Non-Crystalline Solids* **82**, 391-399 (1986)
- [41] E. Smy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 233-236 (1998)
- [42] O.S. Wolfbeis, A. Dürkop, M. Wu und Z. Lin, *Angewandte Chemie* **41**, 4495-4498 (2002)
- [43] K. Tsuchida, S. Takase und Y. Shimizu, *Sensors and Materials* **16**, 171-180 (2004)

- [44] L. Francioso, D.S. Presicce, A.M. Taurino, R. Rella, P. Siciliano und A. Ficarella, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B95**, 66-72 (2003)
- [45] M.T. Murtagh, H.C. Kwon und M.R. Shahriari, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **3136**, 187-198 (1997)
- [46] B.D. Mac Craith, C. Mc Donagh, A.K. McEvoy, T. Butler, G. O'Keeffe und V. Murphy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 1053-1061 (1997)
- [47] S.A. Grant und R.S. Glass, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B45**, 35-42 (1997)
- [48] W.-X. Lu und C. Jian, *Analytical Chemistry* **75**, 1458-1462 (2003)
- [49] C.-C. Wang, C.-I. Li, Y.-H. Lin und L.-K. Chau, *Applied Spectroscopy* **54**, 15-19 (2000)
- [50] L. Zhu, Y. Li und G. Zhu, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B86**, 209-214 (2002)
- [51] V.G. Andreou und Y.D. Clonis, *Biosensors & Bioelectronics* **17**, 61-69 (2002)
- [52] M.R. Shahriari und J. Ding, *Optics Letters* **19**, 1085-1087 (1994)
- [53] C. Gojon, B. Dureault, N. Hovnanian und C. Guizard, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B38**, 154-162 (1997)
- [54] J. Hong, T. Chen, W. Li und Z. Zhuang, *Fujian Fenxi Ceshi* **11**, 1541-1544 (2002)
- [55] K.E. Chung, E.H. Lan, M.S. Davidson, B.S. Dunn, J.S. Valentine und J.I. Zink, *Analytical Chemistry* **67**, 1505 (1995), zitiert nach B.D. Mac Craith, C. Mc Donagh, A.K. McEvoy, T. Butler, G. O'Keeffe und V. Murphy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 1053-1061 (1997)
- [56] E. Blanco und R.F. Chen, *Environmental Engineering* **4**, 177-186 (1998)
- [57] T.-C. Yeh, P. Tien und L.-K. Chau, *Applied Spectroscopy* **55**, 1320-1326 (2001)
- [58] C.K. Narula, B. Poindexter, J.T. Remillard und W.H. Weber, *Fluorescent fiber optic sensor element fabricated using sol-gel processing techniques*, in *U.S. 2001*, (Ford Global Technologies, Inc., USA). Us. p. 7 pp.
- [59] J.T. Remillard, J.R. Jones, B.D. Poindexter, C.K. Narula und W.H. Weber, *Applied Optics* **38**, 5306-5309 (1999)
- [60] S. Tao, C.B. Winstead, J.P. Singh und R. Jindal, *Optics Letters* **27**, 1382-1384 (2002)
- [61] H. Segawa, E. Ohnishi, Y. Arai und K. Yoshida, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B94**, 276-281 (2003)
- [62] K. Rose, V. Matejec, M. Hayer und M. Pospisilova, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 729-733 (1998)
- [63] S. Sumida, S. Okazaki, S. Asakura, H. Nakagawa, H. Murayama und M. Washiya, *Chemical Sensors* **19**, 157-159 (2003)
- [64] S. Okazaki, H. Nakagawa, S. Asakura, Y. Tomiuchi, N. Tsuji, H. Murayama und M. Washiya, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B93**, 142-147 (2003)
- [65] S.J. Mechery und J.P. Singh, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **5272**, 110-115 (2004)
- [66] P. Simon, S. Sekretar, B.D. MacCraith und F. Kvasnik, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B39**, 252-255 (1997)

- [67] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, H. Gagnaire, C. Veillas, B. Berkova, M. Chomat und V. Matejec, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B44**, 495-498 (1997)
- [68] F. Abdelmalek, J.M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault und V. Matejec, *Sensors and Actuators, B: Chemical* **B56**, 234-242 (1999)
- [69] B.D. Gupta und S. Sharma, *Optics Communications* **154**, 282-284 (1998)
- [70] C.M. Ingersoll und F.V. Bright, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **11**, 169-176 (1998)
- [71] D. Eberlein, W. Glaser, C. Kutza, J. Labs und C. Manzke, *Lichtwellenleiter-Technik* (Expert Verlag, Renningen, 2002)
- [72] G. Blasse und B.C. Grabmeier, *Luminescent Materials* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994)
- [73] M. Kawa und T. Takahagi, *Chemistry of Materials* **16**, 2282-2286 (2004)
- [74] J.T. Mitchell-Koch und A.S. Borovik, *Chemistry of Materials* **15**, 3490-3495 (2003)
- [75] F. Embert, A. Mehdi, C. Reyé und R.J.P. Corriu, *Chemistry of Materials* **13**, 4542-4549 (2001)
- [76] L. Fu, H. Zhang, S. Wang, Q. Meng, K. Yang und J. Ni, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **15**, 49-55 (1999)
- [77] D. Sendor und U. Kynast, *Advanced Materials* **14**, 1570-1574 (2002)
- [78] M. Bredol, T. Jüstel und S. Gutzov, *Optical Materials* **18**, 337-341 (2001)
- [79] Q.G. Meng, L.S. Fu, H.J. Zhang, J. Lin, Y.X. Zheng, H.R. Li, S.B. Wang und Y.N. Yu, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **24**, 131-137 (2002)
- [80] P.C.R. Soares-Santos, H.I.S. Nogueira, V. Felix, M.G.B. Drew, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos und T. Trindade, *Chemistry of Materials* **15**, 100-108 (2003)
- [81] B. Yan, H. Zhang, S. Wang und J. Ni, *Materials Research Bulletin* **33**, 1517-1525 (1998)
- [82] D. Sendor und U. Kynast, *Luminescence of Lanthanide Organometallic Complexes, in Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, Editors F. Laeri, F. Schüth, U. Simon und M. Wark. 2003, Wiley-VCH: Weinheim. S. 558-583
- [83] M. Bredol, U. Kynast und C. Ronda, *Advanced Materials* **3**, 361-367 (1991)
- [84] persönliche Kommunikation mit U. Kynast, (2005)
- [85] G.F.d. Sa, O.L. Malta, C.d. Mello Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz und E.F.d. Silva, Jr., *Coordination Chemistry Reviews* **196**, 165-195 (2000)
- [86] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie* (Salle + Sauerländer, Frankfurt, 1979)
- [87] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker* (VCH, Weinheim, 1994)
- [88] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic Press, San Diego, 1990)
- [89] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Hydrolysis and Condensation II: Silicates*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 97-228

- [90] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley, New York, 1979), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [91] P.C. Carman, *Transactions of the Faraday Society* **36**, 964 (1940), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Surface Chemistry and Chemical Modifications*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 617-672
- [92] G. Philipp und H.K. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids* **63**, 283-292 (1984), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [93] G. Philipp und H.K. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids* **82**, 31-36 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [94] D. Avnir und V.R. Kaufman, *Journal of Non-Crystalline Solids* **192**, 180-182 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [95] C.J. Brinker, D.W. Keefer, D.W. Schaefer und C.S. Ashley, *Journal of Non-Crystalline Solids* **48**, 47-64 (1982)
- [96] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62-69 (1968), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [97] S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita und Y. Yamamoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* **63**, 223-235 (1984)
- [98] S. Sakka und K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids* **48**, 31-46 (1982), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [99] K. Kamiya, Y. Iwamoto, T. Yoko und S. Sakka, *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 195-200 (1988), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [100] I.G. Kashkin, *Doklady Akademii Nauk* **85**, 129 (1952), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [101] M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich und Y.A. Yuzhelevski, *The Siloxane Bond* (Consultants Bureau, New York, 1978) zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [102] K.D. Keefer, in *Better Ceramics through Chemistry*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1984, North-Holland: New York. S. 15-24, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [103] K.J. McNeill, J.A. DiCaprio, D.A. Walsh und R.F. Pratt, *Journal of the American Chemical Society* **102**, 1859 (1980), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [104] E.R. Pohl und F.D. Osterholtz, in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Editors H. Ishida und J. Kumar. 1985, Plenum: New York. S. 157, zitiert nach C.J. Brinker und G.W.

- Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [105] R. Aelion, A. Loebel und F. Eirich, *Journal of the American Chemical Society* **72**, 5705-5712 (1950), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [106] E.J.A. Pope und J.D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **87**, 185 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [107] B.K. Coltrain, S.M. Melpolder und J.M. Salva. *Proceedings of the IVth Int'l. Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*. 1989. Tucson, AZ.: Wiley
- [108] H.K. Schmidt, H. Scholze und A. Kaiser, *Journal of Non-Crystalline Solids* **63**, 1-11 (1984), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Hydrolysis and Condensation II: Silicates*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. p. 97-228
- [109] J.C. Pouxviel, J.P. Boilet, J.C. Beloeil und J.Y. Lallemand, *Journal of Non-Crystalline Solids* **89**, 345 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [110] H. Schmidt, A. Kaiser, M. Rudolph und A. Lentz, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Editors L.L. Hench und D.R. Ulrich. 1986, Wiley: New York. S. 87-93, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Hydrolysis and Condensation II: Silicates*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. p. 97-228
- [111] L.C. Klein, *Annual Review of Materials Science* **15**, 227-248 (1985), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [112] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler und B.D. MacCraith, *Journal of Non-Crystalline Solids* **194**, 72-77 (1996)
- [113] L.L. Hench, G. Orcel und J.L. Noguez, *The Role of Chemical Additives in Sol-Gel Processing*, in *Better Ceramics through Chemistry II*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1986, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh. S. 35-47
- [114] I. Artaki, M. Bradley, T.W. Zerda, J. Jonas, G. Orcel und L.L. Hench, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Editors L.L. Hench und D.R. Ulrich. 1986, Wiley: New York. S. 73-80, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [115] G. Orcel und L.L. Hench, *Journal of Non-Crystalline Solids* **79**, 177-194 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [116] L.L. Hench, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Editors L.L. Hench und D.R. Ulrich. 1986, Wiley: New York. S. 52-64, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [117] H. Rosenberger, H. Burger, H. Schutz, G. Scheler und G. Maenz, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie Neue Folge* **153**, 27-36 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego

- [118] C.J. Brinker, D.W. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay und C.S. Ashley, *Journal of Non-Crystalline Solids* **63**, 45-59 (1984)
- [119] D.C. Bradley, *Metal Alkoxides* (Academic Press, London, 1978), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [120] B.W. Peace, K.G. Mayhan und K.G. Montle, *Polymer* **14**, 420-422 (1973), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [121] D.R. Uhlmann, B.J. Zelinski, L. Silverman, S.B. Warner, B.D. Fabes und W.F. Doyle, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Editors L.L. Hench und D.R. Ulrich. 1986, Wiley: New York. S. 173-183, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [122] M. Yamane, S. Inoue und A. Yasumori, *Journal of Non-Crystalline Solids* **63**, 13-21 (1984), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [123] I. Artaki, T.W. Zerda und J. Jonas, *Journal of Non-Crystalline Solids* **81**, 381 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [124] W.G. Klemperer und S.D. Ramamurthi, in *Better Ceramics through Chemistry III*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1988, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh. S. 1-14, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [125] H.K. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke und M. Mennig, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **19**, 39-51 (2000)
- [126] L.W. Kelts, N.J. Effinger und S.M. Melpolder, *Journal of Non-Crystalline Solids* **83**, 353-374 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Hydrolysis and Condensation II: Silicates*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. p. 97-228
- [127] R.A. Assink und B.D. Kay, *Journal of Non-Crystalline Solids* **99**, 359 (1988), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [128] R.A. Assink und B.D. Kay, *Journal of Non-Crystalline Solids* **107**, 35-40 (1988), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [129] K.D. Keefer, *Growth and Structure of Fractally Rough Silica Colloids*, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1986, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh. S. 295-304
- [130] K.D. Keefer, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Editors L.L. Hench und D.R. Ulrich. 1986, Wiley: New York. S. 131-139, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [131] P. Meakin, *Physical Review Letters* **51**, 1119 (1983), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego

- [132] J.E. Martin und A.J. Hurd, *Journal of Applied Crystallography* **20**, 61-78 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [133] R.A. Assink und B.D. Kay, in *Better Ceramics through Chemistry*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1984, North-Holland: New York. S. 301-306, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [134] D.W. Schaefer, J.E. Martin und K.D. Keefer, in *Physics of Finely Divided Matter*, Editors N. Bocarra und M. Daoud. 1985, Springer Verlag: Berlin. S. 31, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [135] M. Sacks und R. Sheu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **92**, 383-396 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [136] C.J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 30-51 (1988), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego
- [137] P.J. Flory, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **57**, 7-18 (1974), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Gelation, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 303-356
- [138] C.B. Hurd, *Chemical Reviews* **22**, 403-422 (1938), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Gelation, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 303-356
- [139] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Gelation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 303-356
- [140] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Aging of Gels*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 357-406
- [141] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Theory of Deformation and Flow in Gels*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 407-451
- [142] T.K. Sherwood, *Industrial and Engineering Chemistry* **22**, 132-136 (1930), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Drying, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [143] J. Zarzycki, M. Prassas und J. Phalippou, *Journal of Materials Science* **17**, 3371-2279 (1982), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Drying, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [144] M. Fortes und M.R. Okos, in *Advances in Drying*, Editor A.S. Mujumdar. 1980, Hemisphere: New York. S. 119-154, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Drying, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [145] P.C. Wayne, Y.K. Kao und L.V. LaCroix, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **19**, 487-492 (1976), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Drying, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [146] P.G. Simpkins, D.W. Johnson und D.A. Fleming, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1816-1821 (1989), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, Drying, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514

- [147] G.W. Scherer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **91**, 83-100 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Drying*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [148] G.C. Frye, A.J. Ricco, S.J. Martin und C.J. Brinker, in *Better Ceramics through Chemistry III*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1988, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh. S. 349-354, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Drying*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [149] W.H. Banks und W.W. Barkas, *Nature (London)* **158**, 341-342 (1946), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Drying*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [150] K. Ramanathan, M.N. Kamalasanan, B.D. Malhotra, D.R. Pradhan und S. Chandra, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **10**, 309-316 (1997)
- [151] F.F. Lange, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Editors R.C. Bradt, D.P.H. Hasselmann und F.F. Lange. 1974, Plenum: New York. S. 599-609, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Drying*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Academic Press: San Diego. S. 453-514
- [152] A.V. Kiselev, *Kolloidnyi Zhurnal* **2**, 17 (1936), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Surface Chemistry and Chemical Modifications*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 617-672
- [153] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Surface Chemistry and Chemical Modifications*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 617-672
- [154] L.T. Zhuravlev, *Langmuir* **3**, 316-318 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Surface Chemistry and Chemical Modifications*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 617-672
- [155] C.J. Brinker und S.P. Mukherjee, *Thin Solid Films* **77**, 141-148 (1981), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Sintering*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 675-742
- [156] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Sintering*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 675-742
- [157] C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [158] J. Samuel, Y. Plevaya, M. Ottolenghi und D. Avnir, *Chemistry of Materials* **6**, 1457-1461 (1994)
- [159] L.D. Landau und B.G. Levich, *Acta Physicochimica* **17**, 42-54 (1942), zitiert nach Brinker und Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic Press, San Diego, 1990)
- [160] I. Strawbridge und P.F. James, *Journal of Non-Crystalline Solids* **82**, 366-372 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [161] L.E. Scriven, in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1988, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh, Pa. S. 717-729, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838

- [162] D.E. Bornside, C.W. Macosko und L.E. Scriven, *Journal of Imaging Technology* **13**, 122-129 (1987), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [163] A.J. Hurd und C.J. Brinker, *Journal de Physique* **49**, 1017-1025 (1988), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [164] A.J. Hurd und C.J. Brinker, in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Editors C.J. Brinker, D.E. Clark und D.R. Ulrich. 1988, Mat. Res. Soc.: Pittsburgh, Pa. S. 731-742, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [165] B. Higgins, *Physics of Fluids* **29**, 3522-3529 (1986), zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [166] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* **49**, 3993-3997 (1978)
- [167] C.J. Brinker, A.J. Hurd und K.J. Ward, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Editors J.D. Mackenzie und D.R. Ulrich. 1988, Wiley: New York. S. 223, zitiert nach C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Film Formation*, in *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Academic Press: San Diego. S. 787-838
- [168] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, K.J. Ward und C.S. Ashley. *Sol-Gel processing of controlled pore films*. Proceedings of the *Intl. Conference on Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics, and Composites*. 1989. New York: Wiley
- [169] W.R. Birch, *Coatings: An introduction to the cleaning procedures*, 2000, <http://www.solgel.com/articles/June00/Birch/cleaning.htm> aufgerufen: 2005
- [170] M. Schem und M. Bredol, *Thin Solid Films* **474**, 31-35 (2005)
- [171] M.R. VanLandingham, J.S. Villarrubia, W.F. Guthrie und G.F. Meyers. *Nanoindentation of Polymers: An Overview*. Proceedings of the *220th American Chemical Society National Meeting*. 2001. Washington, D.C.: Wiley VCH
- [172] M. Schem und M. Bredol, *Optical Materials* **27**, 521-525 (2004)
- [173] S.D.R. Wilson, *Journal of Engineering Mathematics* **16**, 209-221 (1982)
- [174] J. D'Ans und E. Lax, *Taschenbuch für Physiker und Chemiker* (Springer, Berlin, 1992)
- [175] M. Schem und M. Bredol, *Optical Materials* **26**, 137-140 (2004)
- [176] H. Krause, *Sol-Gel Technik zur Fabrikation von optischen Mikrostrukturen in Glas* 2004, Diplomarbeit an der Fachhochschule Münster

11. Lebenslauf