

1. Einleitung

Das Interesse der Öffentlichkeit an Nanomaterialien ist seit Beginn der Entwicklung der Nanotechnologie heute größer denn je. Die Stoffe, die als Nanomaterialien definiert werden, weisen Eigenschaften auf, die von Effekten im Nanometerbereich (10^{-9} m) abhängig sind, wobei der Begriff *Nano* von dem griechischen Wort *nanos* sich ableitet und übersetzt *Zwerg* bedeutet.

Schon im Jahre 1915 wurde erstmals in der Arbeit von *Wolfgang Ostwald* über Dispersionen von Nanopartikeln, welche als Kolloide bezeichnet werden, berichtet.^[1] Doch erst durch die Rede von *Richard P. Feynman* vor der amerikanischen physikalischen Gesellschaft im Jahre 1959,^[2] die als Grundstein der Entwicklung der Nanotechnologie betrachtet wird und durch die Einführung des Begriffs *Nanotechnologie*, das im Jahre 1974 von *Norio Taniguchi*^[3] zum ersten Mal gebraucht wurde, ist ein Bestreben nach nanometergroßen Materialien nicht mehr wegzudenken. Erst die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie durch *Gerd Binnig* und *Heinrich Rohrer* im Jahre 1981, stand eine Charakterisierungstechnik zur Verfügung, die es erlaubt Strukturen im Nanometerbereich abzubilden.^[4] Spätestens durch diese sowie die Entdeckung der Fullerene (C_{60}) durch *Robert F. Curl jr.*, *Sir Harold W. Kroto* und *Richard E. Smalley* im Jahre 1985^[5] wird deutlich, dass sowohl das Interesse als auch der Nutzen an Nanotechnologie stetig ansteigt. Aus diesem Grund nimmt die Nanotechnologie in der heutigen modernen Wissenschaft einen großen Stellenwert ein. Denn sie ist nicht nur in einem Gebiet der Naturwissenschaften anzutreffen, sondern spielt in unterschiedlichen naturwissenschaftlichen Gebieten eine entscheidende Rolle. Dementsprechend stellt die Nanotechnologie eine Innovation in der Wissenschaft dar, die es schafft eine Zusammenführung der verschiedenen Naturwissenschaften so zu vereinen, dass daraus eine Vernetzung zwischen den unterschiedlichen Disziplinen hervorgeht, die als Interdisziplinarität bezeichnet werden kann. Deshalb wird die Nanotechnologie auch als zukunftsweisende Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts beschrieben. Der Absatzmarkt für Nanomaterialien hat sich in den vergangenen 10 Jahren stark entwickelt. Die Prognose für das Jahr 2020 sagt voraus, dass vermutlich drei Mrd. US-Dollar in der Nanotechnologie weltweit umgesetzt werden. Das ist seit dem Jahre 2000

eine jährliche Steigerung um $\sim 25\%$, wobei ungefähr alle drei Jahre eine Verdopplung des Umsatzes einhergeht.^[6] Infolgedessen ist der Fokus auf Nanomaterialien insofern groß, weil sich neue Möglichkeiten in Hinblick auf optische, elektronische und medizinische Anwendungen ergeben. Der Grund dafür ist, dass Nanomaterialien eine grundlegende Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften aufweisen und dadurch über deutlich bessere Eigenschaften verfügen als Festkörper (Kristalle), die von mikro- bzw. makroskopischer Natur sind. Durch die sehr geringe Partikelgröße der Nanomaterialien gibt es zwei Effekte der Größenabhängigkeit, die beobachtet werden können. Darunter zählen der Oberflächen- und der Volumeneffekt.

Der *Oberflächeneffekt* beschreibt, dass bei sinkendem Partikelradius die spezifische Oberfläche eines Stoffes stark ansteigt und die Zahl der Atome an der Oberfläche stark zunimmt. Das bedeutet, dass bei gleichbleibendem Gesamtvolumen die spezifische Oberfläche der nanoskopischen Teilchen größer ist als bei makroskopischen Teilchen und daher ein großer Teil von Atomen sich überwiegend an der Oberfläche der Teilchen befindet, anstatt wie bei grobkörnigen Stoffen, bei denen sich die meisten Atome im Innern des Kristallgitters befinden. Somit ist es möglich, dass bei einem Partikel mit einem Durchmesser von 1 nm, welches aus ungefähr 30 Atomen zusammengesetzt ist, insgesamt 99% der Atome an der Oberfläche bzw. Grenzfläche lokalisiert sind. Wohingegen ein Partikel mit einem Durchmesser von 10 nm, das aus 30 000 Atomen besteht, nur noch 20% der Atome an der Oberfläche vorliegen.^[7] Das hat zur Folge, dass Oberflächenatome sich in einem erhöhten energetischen Energiezustand befinden und gegenüber den Atomen aus dem Inneren des Materials (Gitteratome) nur eine geringe Anzahl nächster Nachbarn haben, mit denen sie wechselwirken können. Daraus resultiert, dass die Oberflächenenergie ansteigt und die Nanopartikel eine höhere chemische Reaktivität und katalytische Aktivität aufzeigen als makroskopische Materialien, weshalb sie auch als Adsorber, Wärmeaustauscher und Sensor eingesetzt werden.

Der *Volumeneffekt* verdeutlicht, dass durch die sehr geringe Partikelgröße relativ wenig Atome agglomerieren und dadurch sich die Zahl an Elektronen gegenüber makroskopischen Teilchen deutlich verkleinert. Dies wirkt sich besonders bei der elektronischen Struktur solcher Nanomaterialien aus, weil der

Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus vergrößert wird und kein kontinuierlicher Übergang wie zum Beispiel im Bulk-Material mehr existiert, sondern die Bandstruktur des Festkörpers wird in diskrete Energieniveaus aufgespalten. Folglich kommt es zu Abweichungen der Materialeigenschaften im Bereich der Optoelektronik und des Magnetismus. ^[8, 9]

Durch die beiden oben erwähnten Effekte ergeben sich einzigartige Eigenschaften, die vielseitig einsetzbar sind. Denn neben der höheren chemischen Reaktivität, aufgrund der geringen Partikelgröße, führt die hohe Oberflächenenergie des Partikels dazu, dass auch die thermodynamischen Eigenschaften sich ändern. Das bedeutet, dass die Stoffeigenschaften bei nanoskopischen Partikeln größenabhängig werden, wohingegen im makroskopischen Bereich diese Eigenschaften größenunabhängig sind. Ein Beispiel dafür ist der Schmelzpunkt eines Stoffes, der mit sinkendem Partikeldurchmesser zu einer Schmelzpunktniedrigung führt und zugleich tiefere Sintertemperaturen bewirkt. ^[10, 11]

Diese und noch weitere Eigenschaften solcher nanoskopischen Materialien führen zu neuen Möglichkeiten in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten, wo die Eigenschaften von makroskopischen Materialien nicht mehr heranreichen können. Ein großer Teil der nanoskopischen Materialien, die heutzutage in der Anwendung zum Einsatz kommen sind beispielsweise nanoskopische Metalloxide, *nano*-Metallpartikel und nanopartikuläre anorganisch-organische Verbundsysteme. Doch auch die nanoskopischen Metallfluoride werden in nächster Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnen, da sie weitaus bessere optische Eigenschaften als ihre entsprechenden Metalloxide besitzen.

Nanoskalige Metalloxide werden seit längerer Zeit schon in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt. Die bekanntesten Vertreter unter ihnen sind TiO_2 und SiO_2 . Beispielsweise werden TiO_2 -Nanopartikel als UV-Absorber in Sonnencremes zugesetzt, da der Schutzfilm auf der Haut unsichtbar bleibt und einen höheren Lichtschutzfaktor bietet, als im Gegensatz zu Sonnencremes, die TiO_2 -Mikropartikel enthalten. Des Weiteren enthalten Fassadenfarben und Arzneiverpackungen TiO_2 -Nanopartikel. ^[12] Neben diesen Anwendungsgebieten spielt auch der Bereich der Optik eine große Rolle. Besonders bei der Entspiegelung von Gläsern wird sowohl TiO_2 als auch poröses SiO_2 verwendet. Wobei der hohe Brechungsindex von TiO_2 mit $n_{500} = 2.71$ dahingehend ausgenutzt wird, dass durch die Verwendung eines niedrig- und hochbrechenden Materials wie zum

Beispiel SiO_2 und TiO_2 , ein Mehrschichtsystem aus abwechselnden SiO_2 - und TiO_2 -Schichten gebildet wird. Damit ist eine Breitbandentspiegelung auf dem entsprechenden Substrat möglich. ^[13-17]

Eine Alternative zu nanoskopischen Metalloxiden stellen nanoskopische Metallfluoride dar. Im Vergleich zu den Metalloxiden verfügen sie über eine höhere katalytische Aktivität und sind in manchen Reaktionssystemen chemisch beständiger, was sie als Katalysatoren in der heterogenen Festphasenreaktion interessant macht. Zudem weisen sie bessere optische Eigenschaften auf, da sie über einen weiten Transmissionsbereich von Ultraviolett bis Infrarot verfügen und zudem einen sehr geringen Brechungsindex besitzen. So sind zum Beispiel CaF_2 und MgF_2 hervorragend geeignet, um als antireflektive Beschichtung auf Glassubstraten, beispielsweise zur Entspiegelung von Brillengläsern oder auf Solarzellen sowie in der Lasertechnik, eingesetzt zu werden. Denn die Brechungsindizes von CaF_2 und MgF_2 betragen bei einer Wellenlänge von 500 nm 1.44 ^[18] bzw. 1.38, ^[19] das im Vergleich zu gewöhnlichem Fensterglas mit ungefähr 1.52 ^[20] bei 500 nm geringer ist und somit zur Verminderung der Reflexion des einfallenden Lichts auf das Substrat führt. Lediglich die mechanische Abriebfestigkeit ist im Allgemeinen schlechter als bei Metalloxidschichten. Doch nicht nur antireflektive Schichten sind gefragt, sondern auch die Einbettung von Metallfluoriden wie beispielsweise MgF_2 in Korundkeramiken. Durch die Einbettung von MgF_2 werden eine deutlich bessere Sintertemperatur als auch eine Verbesserung der Vickershärte herbeigeführt. Zum anderen erhöht sich die optische Transparenz solcher fluoriddotierten Korundkeramiken. ^[21] Aber nicht nur MgF_2 ist für Keramikanwendungen sehr bedeutsam, sondern auch CaF_2 stellt eine wichtige Komponente dar, die für Laseranwendungen eingesetzt wird. ^[22-25]

2. Zielstellung

Da der höhere Brechungsindex von CaF_2 im Vergleich zu MgF_2 sich nachteilig auf die optischen Parameter wie Transmissions- und Reflexionsgrad der Schichten auswirken könnte, soll dies behoben werden, indem poröse CaF_2 -Schichten hergestellt werden. Wenn zusätzlich auch die chemischen Eigenschaften der Schichten im Vordergrund stehen, dann könnte CaF_2 weitaus mehr von Interesse sein als MgF_2 . Denn der Vorteil von CaF_2 gegenüber MgF_2 ist, dass CaF_2 eine geringere Wasserlöslichkeit ($L = 16 \text{ mg/L}$) als MgF_2 ($L = 76 \text{ mg/L}$) aufweist.^[26] Somit sollten CaF_2 -Schichten beständiger gegenüber Wasser sein als MgF_2 -Schichten. Denn solche Schichten wären für Außenanwendungen sehr gut geeignet, da sie äußeren Wettereinflüssen wie Regen oder Schnee problemlos standhalten könnten.

Ein weiterer Aspekt ist die Kratzfestigkeit solcher Schichten. Aus der Literatur ist bekannt, dass dünne kratzfeste SiO_2 -Schichten auf Glas erzeugt werden können, wenn die Bildung von nanoskopischen SiO_2 -Partikeln über die säurekatalysierte Hydrolyse gesteuert wird. Dementsprechend werden durch Abscheidung der SiO_2 -Partikel auf dem Glassubstrat und anschließender Temperung des SiO_2 -Films kratzfeste Schichten erzeugt. Momentan haben MgF_2 -Schichten den Nachteil, dass sie eine relativ schlechte Kratz- und Abriebfestigkeit im Vergleich zu den SiO_2 -Schichten besitzen. Zudem ist die Wasserbeständigkeit unzureichend, so dass eine Langzeitbeständigkeit gegenüber Feuchtigkeit vorerst nicht gegeben ist.^[27, 28] Aus diesem Grund soll neben den optischen Parametern auch die Wasserbeständigkeit der CaF_2 -Schichten eingehend untersucht werden. Darüber hinaus spielen auch die mechanischen Eigenschaften wie Kratzfestigkeit eine Rolle, da es von entscheidender Bedeutung ist, ob die optischen Eigenschaften wie Transmissions- und Reflexionsgrad einer CaF_2 -Schicht nach mechanischer Einwirkung sich verschlechtern oder nicht. Aus diesem Grund soll mittels des *Crockmeter-Tests* die Abriebfestigkeit untersucht werden, um eine Aussage treffen zu können, ob die Schichten sowohl für Innen- als auch für Außenanwendungen (Photovoltaik) geeignet sind. Demzufolge unterteilt sich die Arbeit in folgende Arbeitsschritte:

Erarbeitung einer Syntheseroute, die über die nicht wässrige *fluorolytische* Sol-Gel-Synthese verläuft und einen leichten Zugang ermöglicht, um nanoskalige CaF_2 -Partikel auch im größeren Maßstab herstellen zu können. Dabei soll in Betracht gezogen werden, dass neben weitestgehend kostengünstigen Ausgangsstoffen, die ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden können, auch der Einsatz von nicht toxischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Propanol im Vordergrund steht. Bei erfolgreicher Syntheseroute steht als erstes die Charakterisierung der transparenten CaF_2 -Sole an. Darunter zählt die Charakterisierung des Sols mittels NMR-Spektroskopie, um einen Nachweis für die Bildung von nanoskopischen CaF_2 -Partikeln zu erhalten. Des Weiteren, wenn Nanopartikel im Sol vorhanden sind, soll der hydrodynamische Durchmesser der Partikel über die dynamische Lichtstreuung (DLS) bestimmt werden. Damit verbunden ist auch die Änderung der dynamischen Viskosität des Sols über die Zeit, die es zu untersuchen gilt. Zusätzlich zur DLS soll auch die Größe und Morphologie der Partikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht werden.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der zur Charakterisierung des CaF_2 -Systems beiträgt, ist die Stabilität des Sols bzw. der Partikel. Da im Sol die Partikel (Primärpartikel) zu größeren Partikeln (Sekundärpartikel) agglomerieren können und es früher oder später zu einer Sedimentation der Partikel kommen kann, ist zu überprüfen, inwieweit eine Destabilisierung des Sols durch Agglomeration der Partikel gezielt unterbunden werden kann, in dem das Zetapotenzial der Partikel mittels DLS bestimmt wird. Bei entsprechender Destabilisierung des Sols sollen unterschiedliche Additive zum Sol hinzugegeben werden, um einen hohen elektrostatischen bzw. sterischen oder auch elektrosterischen Abstoßungseffekt der Partikel zu bewirken, um folglich eine Langzeitstabilität der entsprechenden CaF_2 -Sole zu gewährleisten. Zusätzlich sollen auch die lösungsmittelfreien CaF_2 -Partikel in Pulverform mittels der Röntgenbeugung und Stickstoffsorption analysiert werden, um Aussagen über die Kristallitgröße, der Porengröße sowie der spezifischen Oberfläche der Partikel zu erhalten.

Unabhängig von der Synthese und der Charakterisierung von nanoskaligen CaF_2 -Partikeln soll weiterhin geprüft werden, ob der Einsatz solcher Nanopartikel im Bereich der Optik wie zum Beispiel die Erzeugung von anti-reflektiven Schichten auf Glassubstraten oder Siliziumwafern geeignet ist oder

nicht. Demnach sollen sowohl die optischen als auch die mechanischen Eigenschaften der CaF_2 -Schichten bestimmt und mit den optischen und mechanischen Eigenschaften von MgF_2 -Schichten verglichen und beurteilt werden, so dass eine Aussage getroffen werden kann, inwieweit diese Schichten für kommerzielle Anwendungen zum Einsatz kommen könnten. Um homogene CaF_2 -Schichten auf Glas herzustellen, sollen die Glassubstrate und Siliziumwafer über die Tauchziehbeschichtung (Dip-Coating) beschichtet werden, in dem das Glassubstrat in das Sol eingetaucht und mit konstanter Ziehgeschwindigkeit aus dem Sol wieder herausgezogen wird. Die CaF_2 -Schichten sollen, nachdem sie bei 500°C für 15 Minuten im Ofen getempert wurden, mittels spektraler Reflexionsmessung im UV/Vis-Bereich auf deren optischen Eigenschaften wie zum Beispiel Reflexions-, Transmissionsgrad, Brechungsindex und Schichtdicke untersucht werden. Zusätzlich soll auch die mechanische Abriebfestigkeit, die Wasserlöslichkeit und der Kontaktwinkel der Schichten überprüft werden. Letztendlich soll der Querschnitt der CaF_2 -Schichten durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommen werden, um etwas über die Morphologie und Größe der Partikel sowie Schichtdicke und Porosität der Schicht zu erhalten.



3. Grundlagen und analytische Methoden

3.1 Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist eine wichtige technische Methode, die es erlaubt nanoskopische, poröse Metalloxid-Partikel herzustellen, die für mechanische, funktionale,^[29, 30] optische^[31] und biologische Anwendungen^[30, 32] eingesetzt werden können. Dabei kann die Partikelgröße gezielt über verschiedene Parameter wie zum Beispiel Konzentration, Stöchiometrie, Vorläuferverbindung (*Präkursor*), pH-Wert, Temperatur und Rührgeschwindigkeit beeinflusst werden. Diese Parameter wurden am SiO₂-System weitestgehend detailliert untersucht. So wurde erstmals 1968 von *Stöber et al.* beschrieben, wie das kontrollierte Wachstum der SiO₂-Partikel über die Parameter Konzentration, Temperatur und pH-Wert gezielt eingestellt werden kann, welches als Stöber-Verfahren bezeichnet wird.^[33] Somit können monodisperse Partikel mit einer Partikelgröße zwischen 50-200 nm hergestellt werden.

Der Sol-Gel-Prozess bietet im Vergleich zu anderen Synthesemethoden wie Hydrothermal- bzw. Solvothermalsynthese oder Co-Präzipitation den Vorteil, dass keine hohen Temperaturen notwendig sind, sondern dass die Reaktion bei Raumtemperatur stattfinden kann. So lassen sich amorphe poröse Materialien erzeugen, die unter normalen Umständen nicht zugänglich wären, weil die Temperatur des Sol-Gel-Prozesses unter der Kristallisationstemperatur des oxidischen Materials liegt. Des Weiteren lässt sich die Porengröße und Porosität durch die Wahl des Präkursors genau kontrollieren. Somit ist die Sol-Gel-Synthese eine kostengünstige und effektive Methode, die es zudem ermöglicht mit dem entsprechenden Sol und einer nasschemischen Beschichtungstechnik, dünne Filme im unteren Nanometerbereich zu erzeugen. Für sehr dünne Filme mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern werden überwiegend teure Beschichtungstechniken verwendet wie zum Beispiel die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), die zudem hohe Temperaturen erfordern.

Die Definition eines Sols wird als kolloidale Suspension von festen Partikeln in einer Flüssigkeit aufgefasst, wobei ein Kolloid eine Suspension darstellt, in der

die dispergierte Phase so klein ist ($\sim 1\text{-}1000\text{ nm}$), dass die Gravitationskraft im Vergleich zur Brown'schen Molekularbewegung der Partikel vernachlässigbar wird und nur von schwachen Wechselwirkungen wie Van der Waals-Kräfte und Oberflächenladungen dominiert wird.^[34] Durch Agglomeration der Partikel kann es zu einer Destabilisierung des Sol-Zustandes kommen, so dass eine Gelierung auftreten kann, in dem die Partikel so miteinander verknüpft sind, dass sich dreidimensionale Netzwerkstrukturen ausbilden können. Dieser Zustand wird als Gel bezeichnet und bedeutet, dass ein Gel mindestens aus zwei Komponenten, nämlich aus dem gebildeten Netzwerk und dem entsprechenden flüssigen Medium, besteht. Das hat zur Folge, dass die Viskosität des Sols soweit ansteigt bis das Lösungsmittel in das Netzwerk eingeschlossen bzw. immobilisiert ist, so dass es nicht mehr fließen kann. Ab diesem Punkt wird von einem Gel gesprochen, dass als dreidimensionales Netzwerk zu bezeichnen ist, wobei die Ursache für die Gelierung meistens durch eine pH-Wertänderung des Sols zustande kommt. Allgemein werden Gele in folgende Kategorien unterteilt:

- *Lyogelee*, die aus einer flüssigen Phase bestehen und deren Zwischenräume im Netzwerk mit Flüssigkeit gefüllt sind.
- *Hydrogelee*, die Wasser als flüssige Phase enthalten.
- *Alkogelee*, die Alkohol als flüssige Phase enthalten.
- *Aerogelee*, die unter superkritischen Bedingungen kein Lösungsmittel enthalten und nur mit Gas gefüllt sind, wobei die Netzwerkstruktur nicht zerstört wird.
- *Xerogelee*, bei dem durch Entfernen des Lösungsmittels unter Normaldruck ihre Netzwerkstruktur nicht erhalten bleibt, sondern zusammenbricht und ein poröser Feststoff in Form eines Pulvers zurückbleibt.

In der technischen Anwendung sind überwiegend Xerogelee verbreitet, da sie über einen hohen porösen Anteil verfügen. Besonders das SiO_2 -Xerogel, welches auch als Kieselgel bekannt ist, wird zum Beispiel als Trocknungsmittel (Blaugel, Orangegel), Adsorptionsmittel für Trennungsvorgänge als stationäre Phase in der Dünnschicht- bzw. Säulenchromatographie oder auch für katalytische Reaktionen eingesetzt.^[35, 36] In Abbildung 3-1 ist der Sol-Gel-Prozess