

Herstellung und Eigenschaften von $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ -Nanopartikeln in Nanomerschichten auf Glas

C. Fink-Straube, G. Suyal, M. Mennig, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

EINLEITUNG

Nanoskalige Kupferhalogenidpartikel ($\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$) besitzen eine teilchengrößenunabhängige, steile UV-Absorption (Excitonenpeak) [1] und werden deshalb für UV-Filtergläser (Corning) genutzt. Außerdem sind Kupferhalogenide aus photochromen Gläsern [2] und wegen ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften [3] bekannt. Kupferhalogenide auf naßchemischem Wege in Schichten einzubauen, erweist sich als schwierig, da die Cu^+ -Ionen sehr schnell zu Cu^{2+} oxidieren. Kupferhalogenidhaltige Sol-Gel-Bulkmaterialien wurden von Nogami [4, 5] untersucht, wobei ca. 5-8 nm große Kupferhalogenide bei Temperaturen von 900 °C in Stickstoffatmosphäre ausgeschieden werden. Reisfeld et al [6] synthetisierten Cu-Halogenide in dünnen SiO_2 -Sol-Gel-Schichten, die bei Raumtemperatur aushärten und nicht verdichtet werden. Zielstellung dieser Untersuchungen ist die Erzeugung von Kupferhalogeniden in organisch-anorganisch modifizierten Sol-Gel-Schichten. Durch eine hohe Konzentration an Kupferhalogenid sollen diese Schichten eine hinreichende UV-Absorption besitzen.

EXPERIMENTELLES

Zunächst wurde ein Grundsol bestehend aus GPTS (Glycidoxypropyltrimethoxysilan), TEOS (Tetraethoxysilan), Ethanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:1:9:2 synthetisiert [7], das sich zur Herstellung verschiedener funktioneller Glasbeschichtungen bewährt hat. Zur Herstellung des Beschichtungssoles wurde in Acetonitril suspendiertes Kupfer(I)-Oxid in einer Konzentration von 0,126 mol, bezogen auf 1 mol SiO_2 , in das Grundsol eingearbeitet. Danach wurde HCl_{konz} und/oder HBr in überstöchiometrischer Menge zum Sol gegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Beschichtungen wurden über Tauchen hergestellt. Die nachfolgende ther-

mische Behandlung erfolgte bei Temperaturen von 80 °C im Trockenschrank und 140 °C in einem UV-IR-Labortrockner (1200 W).

Die optischen Eigenschaften der CuX -haltigen Schichten wurden durch UV-VIS-Spektroskopie (Omega 30, Bruins) charakterisiert und die Schichtdicken profilometrisch (Diamond Stylus, Nanosurf) bestimmt. Die Teilchengröße und -gestalt wurde am hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (JEOL 200 CX) untersucht, wobei Schichtstücke vom Glas abgekratzt und auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz positioniert wurden. Zur röntgenographischen Erfassung der kristallinen Phasen der synthetisierten Schichten kam ein Siemens-Pulver-Diffraktometer (D 500) mit einer Kupfer-Feinfokusröhre, speziellem Dünnschichtaufsatz und einem sekundärseitigen Graphitmonochromator zum Einsatz.

ERGEBNIS

Das Kupfer(I)-oxid wurde in Acetonitril suspendiert, da in diesem Lösemittel Cu^+ stabiler ist als Cu^{2+} [8]. Nach Einarbeitung in das Grundsol war die Mischung trüb und von bräunlicher Farbe. Halogenidionen erhöhen maßgeblich die Löslichkeit der Cu(I) -Verbindungen durch die Bildung von Halocuprat(I)-Anionen [9] CuX^- und CuX_3^{2-} . Nach Zugabe von HCl und/oder HBr klarte das Sol auf und färbte sich grünlich gelb, was neben Halocuprat-Anionen, die im Sol spektroskopisch bei ca. 280 nm Wellenlänge nachgewiesen wurden, auf die Anwesenheit von Cu^{2+} hindeutet. Nach der Beschichtung und thermischen Behandlung für 30 min bei 80 °C wurden transparente farblose Schichten erhalten, deren Schichtdicken 1,6 μm (CuCl) bzw. 1,4 μm (CuBr) betragen. Bild 1 zeigt die UV-VIS-Spektren einer CuCl -haltigen Schicht in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung.

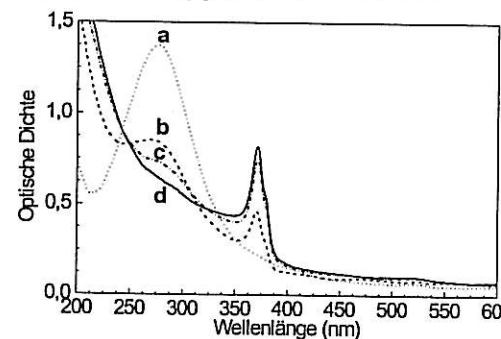


Bild 1: UV-VIS Spektren CuCl -haltiger Beschichtungen ($d = 1,6 \mu\text{m}$) nach unterschiedlicher thermischer Behandlung
a) 30 min, 80 °C
b) 1 min UV-IR (1200 W, 140 °C)
c) 2 min UV-IR
d) 4 min UV-IR

Bild 1 zeigt, daß nach 30 min bei 80 °C ein breiter Peak bei ca. 280 nm Wellenlänge sichtbar ist, der für die Chlorokomplexe (CuCl_2 , CuCl_3^{2-}) des Kupfers charakteristisch ist. Die Intensität dieses Peaks verringert sich nach 1 min UV-IR, wobei ein neuer Peak, charakteristisch für CuCl, bei ca. 371 nm Wellenlänge entsteht. In Abhängigkeit von der Zeit der UV-IR-Trocknung nimmt der Peak bei 371 nm an Intensität zu, wobei sich der Peak bei ca. 300 nm verringert und nach 4-min UV-IR verschwindet. Alle Schichten zeigten visuell keine Streuung. Die gleichen Untersuchungen wurden an CuBr-haltigen Beschichtungen durchgeführt. Die UV-VIS Spektren nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung sind in Bild 2 präsentiert.

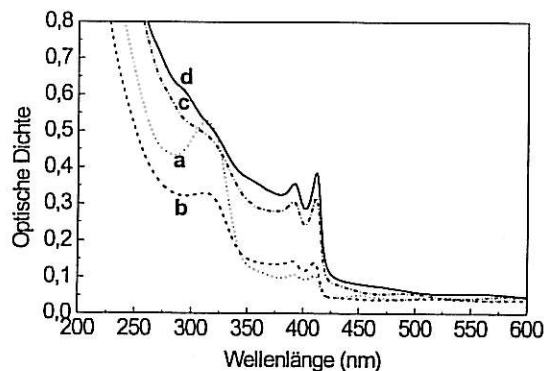


Bild 2: UV-VIS Spektren CuBr-haltiger Beschichtungen ($d = 1,4 \mu\text{m}$) nach unterschiedlicher thermischer Behandlung
 a) 30 min, 80 °C
 b) 1 min UV-IR (1200 W, 140 °C)
 c) 2 min UV-IR
 d) 4 min UV-IR

Bild 2 zeigt die bei 80 °C getrocknete Schicht mit einer breiten Bande bei ca. 310 nm, die den Halobromat-Anionen und zwei schwach ausgeprägte Banden bei 390 nm und 410 nm Wellenlänge, die dem CuBr zuzuordnen sind. Nach 1 min UV-IR verringert sich die Intensität der Halobromat-Bande, nach 2 min UV-IR ist nur noch eine Schulter bei ca. 310 nm sichtbar, die nach 4 min UV-IR vollständig verschwindet. Die beiden CuBr-Peaks bei 390 nm und 410 nm prägen sich mit der Zeit stärker aus. Es wird geschlußfolgert, daß der Zusatz von Halogenid-Ionen zum Cu(I)-Oxid enthaltenden SiO_2 -Sol zu halocuprathaltigen Schichten führt. Die Komplexe zersetzen sich während der thermischen Verdichtung der Schicht und es werden Kupferhalogenid-Nanopartikel gebildet. Der Mechanismus der Partikelbildung muß noch weiter untersucht werden.

Im nächsten Schritt wurde die Bildung von $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ -Nanopartikeln in Nanometerschichten untersucht, indem HBr zum CuCl-haltigen Sol zugegeben wurde. Das Ergebnis zeigt Bild 3.

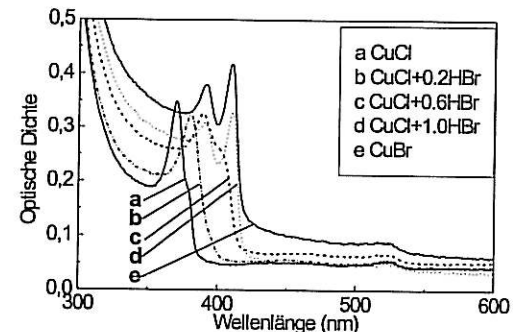


Bild 3: UV-VIS-Spektren der $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ -haltigen Nanometerschichten (30 min 150 °C, d ca. 1,5 μm)

Aus Bild 3 ist zu entnehmen, daß sich der charakteristische CuCl-Peak bei 371 nm mit zunehmendem Br-Anteil zu höheren Wellenlängen verschiebt, der bei Zusatz von 0,2 mol HBr ein Maximum bei ca. 380 nm aufweist. Ab der Konzentration von 0,6 mol HBr wird der Peak in 2 Maxima aufgesplittet, deren Lage mit zunehmendem HBr-Gehalt langwellig verschoben wird, bis bei Zugabe von HBr im Überschuß die Beschichtungen schließlich die beiden charakteristischen Peaks für CuBr bei 390 nm und 410 nm Wellenlänge aufweisen. Dies zeigt, daß die Umwandlung von CuCl zu CuBr vollständig abgelaufen ist. Diese Umwandlung kann anhand der Stabilitätsabstufung der Halogenide des Ag und Cu erklärt werden ($\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$) [10]. Die Umwandlung von CuCl in CuBr konnte durch Röntgenbeugungsmessungen bestätigt werden. Untersuchungen am HTEM zeigten sphärische CuX-Partikel mit einer Größenverteilung von 1,5-12 nm (CuCl) und 2-28 nm (CuBr). Die aus den Beugungsringen der Elektronenbeugungsbilder berechneten Netzebenenabstände für CuCl bzw. CuBr stimmen mit den Literaturdaten für CuCl bzw. CuBr und Cu gut überein [11]. Damit ist es gelungen, eine Synthese für $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ -haltige organisch modifizierte Schichten zu entwickeln, wobei sich die Lage der UV-Absorptionskante durch die Zusammensetzung der $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ -Partikel ($0 < x < 1$) steuern läßt. Weitere Untersuchungen sollen die Verbesserung der Stabilität dieser Schichten zum Ziel haben.

[1] R. Araujo, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 2287 (1994) 144-153

[2] A.J. Cohen et al, Science 137 (1962) 981

[3] N. Sugimoto et al Proc. of the Int. Conf. on New Glasses, Tokyo October 16-17 (1991)

[4] M. Nogami, Y. Q. Zhu, Y. Tohyama and K. Nogasaka, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1) 238 (1991)

[5] M. Nogami, Y. Q. Zhu and K. Nagasaka, J. of Non-Crystal. Solids 134 71 (1991)

[6] R. Reisfeld and H. Minti, J. of Sol-Gel Science and Technology 2 641 (1994)

[7] H. Schmidt, M. Mennig, Th. Burkhart, C. Fink-Straube, G. Jonschker, A. Bauer, WO 95/ 13249

[8] Concise Inorganic Chemistry, J. D. Lee Page 825 (1996)

[9] D. G. Peters and R. L. Caldwell, Inorganic Chemistry 6 1478 (1967)

[10] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry 3 906 (1971)

[11] Powder Diffracton File, Inorganic Phases, page 184-185