

Eigenschaften lumineszierender Nanopartikel in kolloidaler Lösung und in mikrooptischen Strukturen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
im Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Osnabrück

vorgelegt von

Anke Oertel

Osnabrück, 13. September 2010

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Universität
Osnabrück in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. Haase angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Haase
2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

*„Ich kenne keinen sicheren Weg zum Erfolg, aber einen sicheren Weg zum
Misserfolg: Es allen Recht machen zu wollen.“*

Platon

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
2 Motivation	7
3 Theoretische und apparative Grundlagen	11
3.1 Ein-, zwei- und dreidimensionale Photonische Kristalle	11
3.2 Theoretische Grundlagen der Photonischen Kristalle	13
3.2.1 Transfer-Matrix-Methode	13
3.2.2 Einfachbeugung an Netzebenen	18
3.2.3 Experimentelle Bestimmung von d	22
3.2.4 Experimentelle Bestimmung der Netzebenenanzahl n	22
3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	23
3.4 UV-Vis Spektroskopie	25
4 Experimentelles	29
4.1 Synthese von Partikeln	29
4.1.1 Neodymphosphat-Nanopartikel	29
4.1.2 Dotierte Lanthanphosphat-Nanopartikel	30
4.2 Herstellungsverfahren	31
4.2.1 Polymethylmethacrylat-Kugeln	31
4.2.2 Darstellung der Opale	32
4.2.3 Darstellung der inversen Opale	32
4.3 Verwendete Geräte	34
5 Ergebnisse und Diskussion	37

Inhaltsverzeichnis

5.1	Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel	37
5.1.1	Synthese von PMMA Templat-Kugeln	38
5.1.2	Synthese der Lanthanoid-Phosphat-Nanopartikel	41
5.1.3	Darstellung von inversen Opalen	45
5.2	Optische Charakterisierung der Opalstruktur	52
5.2.1	Charakterisierung der photonischen Struktur über das Reflexionsverhalten	52
5.2.2	Einfluss der photonischen Struktur auf das Emissionsverhalten	76
5.2.3	Einfluss der photonischen Struktur auf das Absorptionsverhalten	83
6	Zusammenfassung	95
7	Summary	99
	Literaturverzeichnis	103
8	Anhang	117
8.1	Einfachreflexionen an Mehrfachschichten	117
8.1.1	Peakposition auf der d^* -Skala	135
8.1.2	Fläche unterm Peak	139
8.1.3	Integrale Peakbreite	143
8.1.4	Optische Grenzfälle	146
8.1.5	Das „effektive“ Medium	152
8.1.6	Interferenz	157
8.1.7	Die Fresnelschen Gleichungen	162
8.2	Abkürzungen und Symbole	167
8.3	Gefahrstoffhinweise	172
8.4	Entsorgung	174

Inhaltsverzeichnis

8.5	R und S Sätze	175
8.6	Danksagung	181
8.7	Lebenslauf	183
8.8	Veröffentlichungen	184
8.9	Vorträge und Poster	185
8.10	Erklärung	186

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema: Selbstorganisation von PMMA-Kugeln	2
1.2	Schema: Selbstorganisation von PMMA-Kugeln	2
1.3	Schema: 2D photonischer Plattenwellenleiters mit zwei 60° Winkeln	4
3.1	Schema: 1D-, 2D- und 3D-photonischen Kristallen	11
3.2	Schema: erster 3D-photonischer Kristall	12
3.3	Schema: Schichtenmodell	13
3.4	Schema: Transmission durch Zweischichtsystem	14
3.5	Auftragung $n \cdot b$ gegen $IPB \cdot D_K$ für verschiedene Werte b	20
3.6	Schema: Jablonski-Diagramm	26
3.7	Schema: Aufbau Reflexionsmessung	27
4.1	Foto eines inversen Opals mit Eu^{3+} -Nanopartikel unter UV-Licht und Tageslicht	34
5.1	Schema: Herstellung eines inversen Opals	37
5.2	thermischer Zerfall des Initiators	38
5.3	Startreaktion der Polymerisation	39
5.4	Kettenreaktion der Polymerisation	39
5.5	Kettenabbruchsreaktion der Polymerisation	39
5.6	Auftragung: Kugelgröße gegen die verwendete Menge MMA	40
5.7	REM-Aufnahme eines Opals	41
5.8	Foto einer methanolischen Lösung redispergierter NdPO_4 -Nano- partikel und Daten der dynamische Lichtstreuung von NdPO_4 - Nanopartikeln in Methanol	42
5.9	XRD $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ - und $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikeln	43
5.10	TEM - Aufnahme von $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$	43
5.11	Emissionsspektrum von $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ und $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$	44

Abbildungsverzeichnis

5.12 REM-Aufnahme eines Opals	45
5.13 Foto eines verkohlten inversen Opals	47
5.14 REM Aufnahme eines inversen Opals	48
5.15 REM Aufnahme eines inversen Opals	49
5.16 XRD Linearkombination	50
5.17 Bragg-Reflex einer Opalstruktur	53
5.18 Messung der Braggreflexe des Opals 1 (nicht gesintert) - trocken und mit zwei Lösungsmittel befüllt	54
5.19 Auswertung der Reflexionsmessungen an dem Opal 1 (nicht gesintert)	55
5.20 Messung der Braggreflexe des Opal 1 (gesintert) - trocken und mit zwei Lösungsmittel befüllt	56
5.21 Auswertung der Reflexionsmessungen an dem Opal 1 (gesintert) .	56
5.22 REM-Aufnahme des Opal 1 (gesintert)	57
5.23 Messung der Braggreflexe des trockenen Opal 2 (nicht gesintert) und befüllt mit zwei Lösungsmitteln	58
5.24 Auswertung der Reflexionsmessungen am Opal 2 (nicht gesintert)	58
5.25 Messung der Braggreflexe des trockenen Opals 2 (gesintert) und befüllt mit zwei Lösungsmitteln	59
5.26 Auswertung der Reflexionsmessungen am Opal 2 (gesintert) . . .	59
5.27 REM-Aufnahme des Opal 2 (gesintert)	60
5.28 Reflexionspektrum eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 - Nanopartikel und SiO_2	61
5.29 Schema: inverser Opal	62
5.30 Schema: inverser Opal	63
5.31 Reflexionspektrum eines inversen Opals aus SiO_2 mit verschiedenen Lösungsmitteln befüllt (inverser Opal 1)	64
5.32 Reflexionspektrum eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 - Nanopartikel und SiO_2 , mit verschiedenen Lösungsmitteln befüllt (inverser Opal 2)	65

5.33 Reflexionspektrum eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 - Nanopartikel und SiO_2 , mit verschiedenen Lösungsmitteln befüllt (inverser Opal 3)	66
5.34 Vergleich: Änderung Peakintensität des inversen Opals 1, inversen Opals 2 und inversen Opals 3 mit steigenden Brechungsindex der Hohlräume	67
5.35 Auswertung der Reflexionsmessungen: inverser Opal 1	68
5.36 Auswertung der Reflexionsmessungen: inverser Opal 2	69
5.37 Auswertung der Reflexionsmessung: inverser Opal 3	70
5.38 Änderung Peakbreite: inverser Opal 2	72
5.39 Änderung Peakbreite: inverser Opal 3	73
5.40 Schema: Abstrahlungsverhalten zerstörter und intakter inverser Opale	76
5.41 Schema: Messaufbau inverses Mikroskop	77
5.42 Emissionsverhalten eines Tb^{3+} -dotierten inversen Opals	78
5.43 Emissionsverhalten eines Tb^{3+} -dotierten inversen Opals	79
5.44 Emissionsverhalten eines Eu^{3+} -dotierten inversen Opals	80
5.45 Foto eines inversen Opals unter UV-Lichtanregung	81
5.46 Absorptionsspektrum einer kolloidalen NdPO_4 -Nanopartikeln-Lö- sung und Ausschnitt des Energieniveauschema für Nd^{3+}	83
5.47 Abzug des Untergrundes bei Reflexionsmessungen an inversen Opa- len mit Hilfe einer kubischen Spline-Funktion	84
5.48 Lage des Reflexionspeaks inverser Opale mit unterschiedlichen Hohl- raumdurchmessern	85
5.49 Absorptionsspektrum von inversen Opalen unterschiedlicher Hohl- raumgrößen nach Abzug des BRAGG-Peaks	86
5.50 Reflexionspektrum des inversen Opals 3 mit verschiedenen Lösungs- mitteln befüllt	87
5.51 Absorptionsspektren des inversen Opals 3	88

Abbildungsverzeichnis

5.52	Integral der Absorptionsbande in Abhängigkeit des eingefüllten Lösungsmittels	90
5.53	Einfluss des Absorptionskoeffizienten auf die Peakhöhe	91
8.1	Schema: erweitertes Schichtenmodell	117
8.2	Schema: Schichtmodell mit den unterschiedlichen Wegstrecken des Lichtes	119
8.3	Schema Schichtmodell: Durchtritt des Lichtes durch die Kristalloberfläche	120
8.4	Schema Schichtmodell: Reflexion des Lichtes an der Kristalloberfläche	120
8.5	Schema Schichtmodell: Durchtritt des Lichtes durch die Schicht A mit anschließender Transmission	120
8.6	Schema Schichtmodell: Durchtritt des Lichtes durch die Schicht A mit Reflexion an einer Grenzfläche	121
8.7	Schema Schichtmodell: Durchtritt des Lichtes durch die Schicht B	121
8.8	Schema Schichtmodell: Durchtritt des Lichtes durch die Schicht B	122
8.9	Schema: unterschiedliche Wegstrecke des Lichtes im Schichtmodell	124
8.10	Schema: Schichtmodell mit der Näherung der Einfachreflexion . .	127
8.11	Schema: Wege des eingestrahnten Lichtes in dem Streifenmodell .	152
8.12	Schema: Wege des eingestrahnten Lichtes in dem Streifenmodell mit einem effektiven Brechungsindex	154
8.13	Schema: Volumen der Schichten im Streifenmodell	156
8.14	Weg des Lichtes durch ein Schichtsystem	162

Tabellenverzeichnis

5.1	Zusammensetzung der diskutierten Opale	60
5.2	Zusammensetzung der verwendeten $\text{NdPO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel . . .	75
5.3	Zusammensetzung der diskutierten inversen Opale	75
5.4	Zusammensetzung der verwendeten $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel . . .	82
5.5	Zusammensetzung der verwendeten $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikel . . .	82
5.6	Zusammensetzung der diskutierten inversen Opale	82
5.7	Zusammensetzung der diskutierten inversen Opale	93

Tabellenverzeichnis

1. Einleitung

Photonische Kristalle stellen hoch geordnete Strukturen dar, in denen der Brechungsindex auf der Größenskala der Wellenlänge sichtbaren Lichtes periodisch variiert. Durch diese Struktur der photonischen Kristalle kommt es in Analogie zur Ausbildung der elektronischen Bandstruktur bei Halbleitern zur Ausbildung einer photonischen Bandstruktur, in der elektromagnetische Wellen bestimmter Energien innerhalb des Kristalls nicht propagieren können^[1]. Dieses Intervall der verbotenen Energien nennt man photonische Bandlücke (PBG = englisch *photonic bandgap*). Seit den ersten unabhängigen theoretischen Arbeiten von John^[2] und Yablonovitch^[3] im Jahr 1987 sind photonische Materialien ein Objekt hoher Forschungsintensität geworden. Diese photonischen Bandmaterialien eröffnen neue Möglichkeiten zur verlustfreien Lichtweiterleitung und -erzeugung^[4]. Zur Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle haben sich eine Vielzahl an Techniken bewährt, zum Beispiel die holographische Photolithographie, gefolgt von Ätzprozessen^[5], die Selbstorganisation von kolloidalen Partikeln^[6, 7], anisotropes Ätzen mit alkalischen Lösungen vor allem an Si^[8], der schrittweise Aufbau photonischer Strukturen aus Bausteinen durch Mikromanipulation^[9], oder das von [Sato et al., 2002] und [Kuramochi et al., 2002] beschriebene sogenannte Klonen^[10, 11] und vieles mehr. Eine verbreitete Technik beruht auf der Selbstorganisation von monodispersen Kugeln aus Siliziumdioxid, Polystyrol, Polymethylmetacrylat oder anderen Grundbausteinen in einem geeigneten Lösungsmittel. Dieser Prozess führt zu kolloidalen Kristallen mit einer zwei- oder dreidimensionalen photonischen Struktur, je nach angewendetem Verfahren. Die technologisch einfachste Methode ist die Sedimentation (siehe Abbildung 1.1a). Hierbei wirkt ausschließlich die Gravitationskraft auf die Kugeln. Sie sinken langsam zu Boden und ordnen sich in eine dichteste Kugelpackung. Diese Methode benötigt sehr viel Zeit und ist stark abhängig von dem Durchmesser und der Dichte der Kugeln^[13]. Die Sedimentationszeit kann durch das Anlegen eines Gravitations-

1 Einleitung

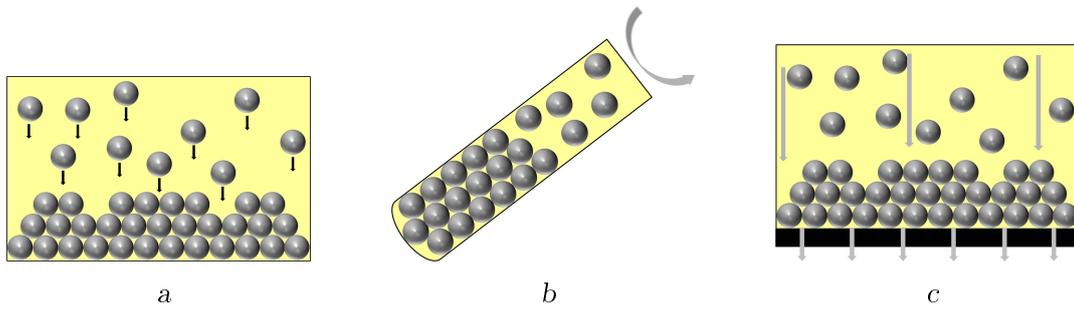


Abb. 1.1: a: *Sedimentation*, b: *Zentrifugation*, c: *Filtration* ^[12]

feldes - z.B. mittels einer Zentrifuge - stark verkürzt werden (Abbildung 1.1b) ^[14, 15]. Bei dem Filtrieren einer Suspension sedimentieren die Kugeln unter Einfluss eines Flüssigkeitsstroms. Eine Membran mit einem Porendurchmesser, kleiner als der Kugeldurchmesser, kommt hierbei zum Einsatz. Das Dispersionsmittel tropft kontinuierlich durch die Membran und die Kugeln lagern sich auf dieser zusammen ^[16] (Abbildung: 1.1c). Ein gleichzeitig angelegtes oszillierendes Feld erhöht die Qualität der Partikelordnung während des Filtrationsprozesses ^[17]. Sind

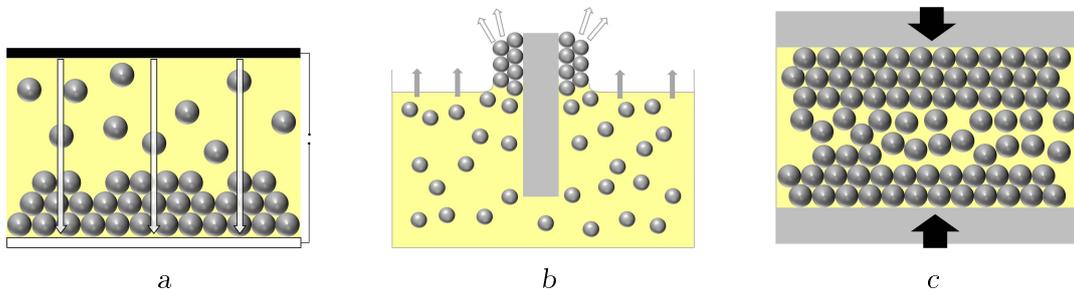


Abb. 1.2: a: *Sedimentation unter Einfluss eines elektrischen Feldes*, b: *vertikale Anlage*, c: *Formung unter Einfluss von Druck* ^[12]

Kugeln elektrostatisch stabilisiert, kann deren Oberflächenladung für den Aufbauprozess der Kristalle genutzt werden (Abbildung 1.2a). Hierbei sind sowohl kontinuierliche als auch alternierende Felder über der Probe angelegt worden. Je nach Ausrichtung des Feldes kann der Sedimentationsprozess beschleunigt oder verzögert werden ^[18]. Eine andere Methode bedient sich der Konvektion die durch die Verdunstung des Lösungsmittels entsteht (Abbildung 1.2b). Um eine unge-

ordnete Aggregation der Kugeln am Rand der Flüssigkeitsoberfläche zu verhindern, den sogenannten Kaffeeeringeffekt^[19], werden die Kugeln in diesem Fall nicht auf einem horizontalen Substrat geordnet. Im Gegensatz dazu wird ein vertikales Substrat in die Suspension getaucht und am Meniskus (der Kontaktlinie zwischen Flüssigkeit, Substrat und Luft) kommt es durch das verdunstende Dispersionsmittel zu einer Strömung, die die Kugeln aus der Suspension an den Kristall transportiert. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels wandert die Kontaktlinie langsam am Substrat nach unten. Die sich ablagernden Kugeln bilden einen homogenen Film. Die Dicke des Kristalls ist abhängig von der Konzentration der Kugeln in der Suspension und steigt im Laufe des Prozesses an. Die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel verdunstet, bestimmt zusätzlich die Qualität und die Dicke des Kristalls. Über die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur der Umgebung kann hier Einfluss genommen werden^[20] (Abbildung: 1.2b). Schließlich können photonische Kristalle noch über das Pressen von kolloidalen Partikeln hergestellt werden, diese Technik ist von Ruhl *et al*^[21] genauer beschrieben worden (Abbildung: 1.2c).

Die in allen Fällen benötigten Kugeln werden über verschiedene Verfahren hergestellt. Für Siliciumdioxid-Kugeln hat sich das Verfahren nach Stöber-Fink-Bohn bewährt^[22]. Einen in der Natur vorkommenden Vertreter photonischer Kristalle auf SiO₂-Basis stellt der Opal dar^[23, 24]. Polymerkugeln werden z.B. über eine radikalische Polymerisation mit oder ohne Zusatz eines Tensides hergestellt^[25, 26, 27]. Besteht der photonische Kristall aus einer periodischen Anordnung eines Feststoffes und luftgefüllten Hohlräumen, kann durch Füllen der Hohlräume mit einer zweiten Substanz und selektives Entfernen der ersten die inverse Struktur hergestellt werden. Bestand die Opalstruktur aus einer Kugelpackung, so besteht die inverse Struktur aus festen Wänden, die mehrere zehn nm dick sind. Die dafür nötigen Schritte umfassen eine Infiltrierung der zuvor gestapelten Kugeln mit einem Precursor, der die Hohlräume der Kugelstapel komplett durchdringen kann. Nachdem das infiltrierte Material einen Feststoff gebildet hat, wird die Aus-

1 Einleitung

gangsstruktur selektiv durch Ätzen oder Calcinieren entfernt. Das führt zu einem regelmäßigem Netzwerk aus Hohlräumen, mit Verbindungen untereinander, die sich auf die früheren Kontaktpunkte der Kugeln zurückführen lassen. In vielen Fällen ist ein Schrumpfen der inversen Struktur um 10 - 30 % beim Entfernen der Kugeln zu beobachten^[28, 29, 30]. Es gibt ein breites Spektrum an Precursoren, die heute zur Anwendung kommen. Zur Herstellung von inversen Opalen aus ZnO kann z.B. Diethylzink und Wasser als Precursor verwendet werden^[31]. Auf ähnliche Weise können eine Vielzahl von amorphen und kristallinen Metalloxid-Partikel hergestellt werden. Diese können Aluminium^[32, 33], Cer^[34], Kupfer^[35], Titan^[34], Zirkonium^[34] und viele Metalle mehr enthalten. Die Precursorlösungen können zudem aus Nanopartikeln in einem Lösungsmittel bestehen. So werden nanokristalline Silikatkristalle (30-80nm Körner) in Ethanol dispergiert und zwischen geordnete 300nm Polystyrolkugeln infiltriert^[36, 37].

Für den Fall, dass die Länge der Einheitszelle der periodischen inversen Struk-

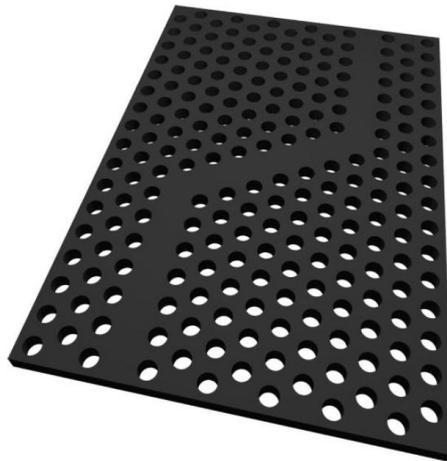


Abb. 1.3: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen photonischen Plattenwellenleiters mit zwei 60° Winkeln^[38].

tur im Bereich der sichtbaren Wellenlänge des Lichtes liegt, kann eine komplette Bandlücke beobachtet werden. Dann ist die Weiterleitung des Lichtes im Mate-

rial in allen Raumrichtungen und für alle Polarisationen des Lichtes verboten. Eine komplette Bandlücke ist für inverse Opale mit einer dichtesten Kugelpackung jedoch erst ab einem Brechungsindexunterschied der Medien von $> 2,8$ möglich^[39, 40, 16]. Folge dieses Phänomens sind die Lokalisierung des Lichts in der photonischen Struktur, und ein starker Einfluss auf die Emissionsrate (Intensivierung oder Hemmung der spontanen Emission).

Die optischen Eigenschaften der photonischen Bandmaterialien erlauben darüber hinaus die Manipulation der Lichttransmission. Dadurch können diese Materialien für eine Reihe von technologischen Anwendungen, zum Beispiel für Lichtleiter mit Winkeln (siehe Abbildung 1.3), optische Schaltungen, single-mode Diodenlaser und niederschwelliger Telekommunikationslaser^[41] eingesetzt werden. Weitere Einsatzgebiete für photonische Bandmaterialien sind die Verwendung als Pigmente und in Sensoren.

1 Einleitung

2. Motivation

Die Arbeit an inversen Opalen wurde im Rahmen eines BMBF-Projektes mit dem Akronym HELIOS (Highly Efficient Line emitting Ions in Ordered Structures) begonnen. Das Ziel war die Herstellung rot-emittierender Leuchtstoffe für warmweiß leuchtende LEDs. Die heute am häufigsten eingesetzte LED Technologie für die Erzeugung weißen Lichts stellen die „Leuchtstoff-konvertierten“ (phosphorous converted) Leuchtdioden dar, in welchen die blaue Strahlung einer InGaN basierten Halbleiterdiode durch Leuchtstoffe zum Teil in gelbes Licht umgewandelt und so ein insgesamt weißer Lichteindruck erzeugt wird. Wegen der geringen Rotanteile im Weißspektrum erscheint das Licht solcher pcLEDs „kalt weiß“ und weist eine schlechte Farbwiedergabe auf. In Quecksilberentladungslampen für die Allgemeinbeleuchtung wird die hohe lichttechnische Effizienz unter anderem dadurch erreicht, dass ein roter Leuchtstoff verwendet wird, der im wesentlichen eine schmale Emissionslinie bei etwa 610 nm aufweist. Damit erhält man Weißlichtquellen mit hoher Lumenausbeute bei gleichzeitig sehr guter Farbwiedergabe. Bei dem roten Linienemitter handelt es sich um den Leuchtstoff $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, dessen Emissionsspektrum auf die f-f-Übergänge des dreiwertigen Lanthanoidion Eu^{3+} zurückzuführen ist. In „phosphorous converted“ Leuchtdioden (pcLEDs) sind $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ oder andere linienemittierende Leuchtstoffe, welche durch dreiwertige Lanthanoidionen aktiviert sind, nicht verwendbar. Ein wesentlicher Grund dafür besteht darin, dass die von den InGaN LEDs emittierte Strahlung im Bereich zwischen 400 und 480 nm zu langwellig ist, um das Wirstgitter des Leuchtstoffes anzuregen. Andererseits haben die entsprechenden 4f-4f Übergänge im blauen Spektralbereich eine zu geringe Absorptionsstärke. Das technische Ziel des Projektes war es, die Vorteile der linienemittierenden Leuchtstoffe in pcLEDs auszunutzen, indem die Absorptionsstärke der Übergänge von dreiwertigen Lanthanoidionen wie z. B. Eu^{3+} , Sm^{3+} , und Pr^{3+} im blauen Spektralbereich erhöht werden. Dadurch ließe sich eine weiße LED, bestehend aus einer blau emittie-

2 Motivation

rende LED und einem gelb-emittierenden und dem rot-emittierenden Leuchtstoff realisieren. Um das genannte Ziel zu erreichen, sollen nanoskalige Leuchtstoffe in mikrooptischen Strukturen (photonic bandgap [PBG] materials) eingebracht werden. Hierdurch eröffnen sich zwei Möglichkeiten:

1. Modifizierung der Emissionsbandenbreite von heute verwendeten breitbandigen roten Bandenemittern und die Einschränkung der Emissionsbande auf einen Bereich < 640 nm, und
2. die Entwicklung von linien-emittierenden Leuchtstoffmaterialien auf der Basis von Lanthanoid-Ionen, deren Absorptionsstärke im blauen Spektralbereich durch geeignete mikrooptische Strukturen so verstärkt wird, dass sie in blauen LEDs verwendbar werden.

Theoretische Berechnungen zeigen, dass es im Vergleich zu den heute existierenden weißen pcLEDs mit diesen Materialien möglich sein sollte, die Lumenausbeute je nach angestrebter Farbtemperatur um ca. 20 bis 30% zu erhöhen. Eine weitere effizienzsteigernde Eigenschaft der linien-emittierenden Leuchtstoffe resultiert aus dem Fehlen von starken Absorptionsbanden im grünen Spektralbereich. Dadurch, dass die Absorption des grünen Lichtes durch den rot-emittierenden Leuchtstoff beeinflusst wird, können die Rot- und Grünanteile des emittierten Lichtes durch geeignetes Verhältnis an rot-emittierendem und grün-emittierendem Leuchtstoff unabhängig voneinander eingestellt werden. Ein weiterer Vorteil der angestrebten Materialien ist deren niedriger Brechungsindex, der zu einer Verringerung der Lichtstreuung in der Schicht führen sollte. Zusammen mit der Verbesserung der Lichtstreueigenschaften durch den niedrigeren Brechungsindex der inversen Opalmaterialien erscheint eine Verbesserung der Effizienz von insgesamt 50 Prozent möglich. Das neue Leuchtstoffmaterial soll in pcLEDs integriert und an die technischen Anforderungen angepasst werden. Die angestrebten materialtechnischen Innovationen sind:

- Entwicklung effizienter Leuchtstoffe, die in photonische Strukturen integrierbar sind,
- Synthese anorganischer photonischer Strukturen (inverse Opale) mit definierten Eigenschaften und die
- Integration der Leuchtstoffe in die photonischen Strukturen.

Wie oben erwähnt, bilden sich durch die periodische dielektrische Struktur des inversen Opals, in Analogie zu Elektronen in Halbleitern, Bandlücken der photonischen Zustandsdichte, sogenannte Stoppbänder, aus. Die photonischen Eigenschaften der inversen Opalstruktur sollen zur Verstärkung der Leuchtstoffabsorption verwendet werden, indem das Stoppband (photonische Bandlücke) spektral so platziert wird, dass die Leuchtstoffanregung im Bereich hoher elektrischer Feldstärken stattfindet (am Beginn des Stoppbandes). Inverse Opale weisen im sichtbaren Spektralbereich die stärksten photonischen Bandlücken auf. Geeignete Leuchtstoffmaterialien können entweder in Form von Nanoteilchen oder Precursorlösungen sowie über Gasphasenbeladung in die inverse Opalstruktur eingebaut werden oder in den Herstellungsprozess des inversen Opals einbezogen werden. Ziel ist es, Leuchtstoffe mit der gewünschten Emissionscharakteristik und hohen Quatenausbeuten zu verwenden, die als gängige Pulvermaterialien jedoch nicht ausreichend stark blaues Licht absorbieren.

In Materialien mit photonischen Bandlücken ist z.B. eine Verstärkung der Emission, welche auf eine Zwei-Photonen-Anregung zurückgeht, beobachtet worden^[42]. Zum Einfluss der photonischen Bandstruktur auf die spontane Emission gibt es eine Reihe von Arbeiten, bei denen häufig organische Leuchtstoffe in die photonischen Strukturen eingebaut werden. Auch Änderungen der Emission von Nanoteilchen in inversen Opalen sind in der Literatur beschrieben^[43, 44, 45]. Obwohl Photolumineszenz in photonischen Kristallen ein weit verbreitetes Forschungsgebiet darstellt, sind bisher nur sehr wenige Ansätze bekannt, die beobachteten Effekte in technische Leuchtstoffmaterialien zu überführen.

2 Motivation

Eine Möglichkeit, lumineszierende inverse Opale herzustellen, besteht in der Funktionalisierung der Hohlräumwände mit lumineszierenden Molekülen, Clustern, Polymeren und Nanopartikeln^[29]. Um den Einfluss der photonischen Struktur auf das Material zu untersuchen, muss jedoch eine ungleichmäßige Verteilung des infiltrierte lumineszierenden Materials verhindert werden. Sonst ist mit einer breiten Verteilung effektiver Hohlräumdurchmesser oder sogar einer kompletten Blockierung der Makroporen zu rechnen. Aus diesem Grund sollte nur eine dünne Schicht lumineszierenden Materials auf die innere Oberfläche der Hohlräume aufgebracht werden. Durch die geringe Menge an eingesetztem Material kann dies zu einer geringen Absorption führen, abhängig vom Absorptionskoeffizienten. Dieses Problem kann man dadurch beheben, wenn nicht nur die Wände der Struktur mit dem fluoreszierenden Material beschichtet werden, sondern die gesamte Struktur daraus aufgebaut wird.

Dieser Weg sollte in der vorliegenden Arbeit besprochen werden. Dabei sollen die inversen Opale aus Seltenerdphosphat-Nanopartikeln aufgebaut werden, denn dotierte Seltenerdphosphate stellen eine Klasse technisch wichtiger Leuchtstoffe dar. Neben der Herstellung inverser Opale mit einem möglichst hohen Gewichtsanteil an Nanopartikeln, der Charakterisierung der inversen Opale (Kapitel 5.2.1) und der Untersuchung des Einflusses der inversen Struktur auf das Emissionslicht (Kapitel ??), ist ein wichtiges Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Struktur auf das Absorptionsverhalten des fluoreszierenden Materials zu untersuchen (Kapitel 5.2.3).

3. Theoretische und apparative Grundlagen

3.1 Ein-, zwei- und dreidimensionale Photonische Kristalle

Ein photonischer Kristall ist definiert als ein Kristall, in dem die dielektrische Konstante (ϵ) periodisch in spezifischen Richtungen variiert. Für den Fall, dass die Variation in eine Raumrichtung zu beobachten ist, spricht man von einem 1-dimensionalen photonischen Kristall. Gleichmaßen verhält es sich mit 2-dimensionalen und 3-dimensionalen photonischen Kristallen, wenn ϵ entlang von zwei oder drei unabhängigen Richtungen variiert.

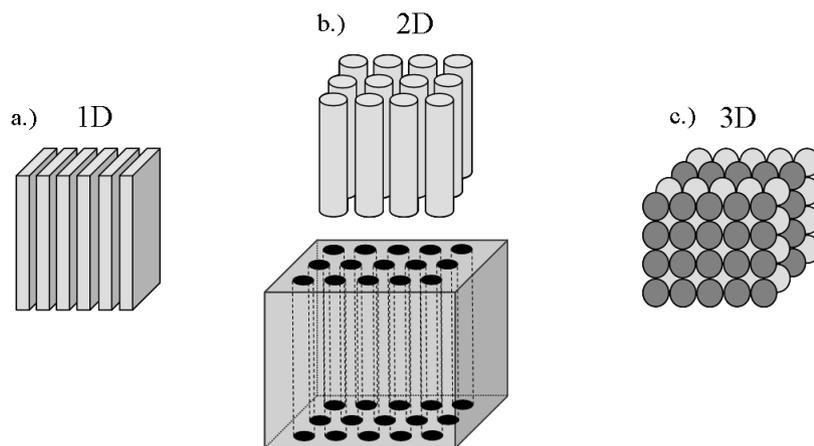


Abb. 3.1: Schematische Darstellung von 1D, 2D und 3D photonischen Kristalle

In Abbildung 3.1 sind zugehörige schematische Darstellungen gezeigt, wobei der 1-dimensionale photonische Kristall (Abbildung 3.1a) als Multilayerfilm bezeichnet wird. Dieser besteht aus sich abwechselnden Lagen dielektrischen Materials ϵ_1 und ϵ_2 , wobei für die anderen Raumrichtungen eine kontinuierliche dielektrische Konstante existiert. Ist die periodische Anordnung entlang zweier Raumrichtungen zu finden, und in der dritten Raumachse ist der Kristall homogen, dann

3 Theoretische und apparative Grundlagen

spricht man von einem 2-dimensionalen photonischen Kristall. Einen möglichen Aufbau stellen dielektrische Zylinder in einem Luftvolumen oder röhrenförmige Bohrungen in einem dielektrischen Block dar (Abbildung 3.1b). Bei periodischer Strukturierung in allen drei Raumrichtungen, wie in Abbildung 3.1c, spricht man von einem 3-dimensionalen photonischen Kristall. Solche Materialien zeigen eine periodische Anordnung ähnlich der von Atomen in Kristallen, weshalb auch von „photonischen Kristallen“ gesprochen wird. Im Unterschied zu gängigen Kristallen, weisen diese Kristalle Periodenlängen in der Größenordnung des verwendeten Lichtes auf, einige 100nm bis μm .

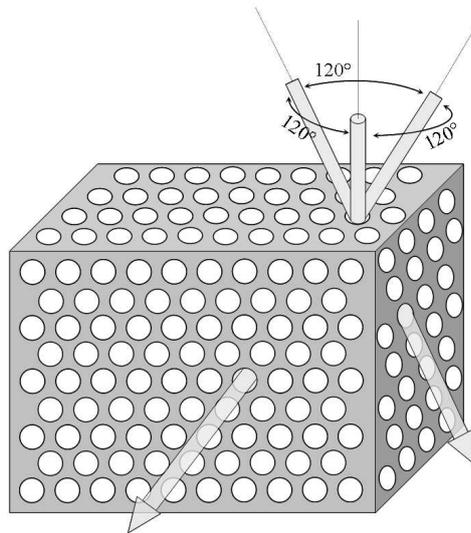


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des ersten photonischen Kristalls

Einer der ersten künstlichen 3-dimensionalen photonischen Kristalle wurde von Eli Yablonovitch entwickelt. Bei der Herstellung werden drei übereinander gelagerte Lochmuster in ein dielektrisches Material gebohrt^[46, 5, 47]. Allerdings war der Lochabstand so groß, dass in diesem Fall die Bandlücke nicht im optischen Bereich, sondern im Mikrowellenbereich lag.

3.2 Theoretische Grundlagen der Photonischen Kristalle

Zur theoretischen Beschreibung der Ausbreitung des Lichtes in einem photonischen Kristall müssen die Maxwell-Gleichungen für eine entsprechende Struktur mit periodisch varrierenden Brechungsindex numerisch gelöst werden. Hinreichend genaue Berechnungen für reale photonische Strukturen sind aufwändig und erfordern den Einsatz leistungsfähiger Computer. Es sind einige Übersichtsartikel und Bücher zu diesem Thema zu finden^[48, 49, 47]. Betrachtet man wie in dieser Arbeit nur die BRAGG-Reflexe eines photonischen Kristalls, so kommt man mit stark vereinfachten Modellen aus, wie z.B. die Angleichung der Skalarwellen (SWA, engl. scalar wave approximation)^[50, 51], die dynamische Beugungstheorie (DDT, engl. dynamical diffraction theory)^[52, 53, 54] und die Transfer-Matrix-Methode^[55, 56, 57, 58, 59].

Im folgenden soll auf die Transfer-Matrix-Methode kurz eingegangen werden, da ihr dasselbe strukturelle Modell des photonischen Kristalls zugrunde liegt, welches auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

3.2.1 Transfer-Matrix-Methode

In der Transfer-Matrix-Methode wird die komplexe Hohlraumstruktur eines inversen Opals (oder anderer opaler Strukturen) mit einem Schichtmodell angenähert. Die Schichtdicken werden dabei so gewählt, dass die Volumenanteile von Feststoff und Hohlräumen unverändert bleiben.

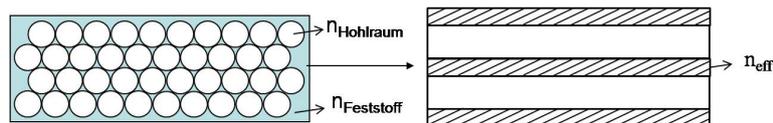


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Vereinfachung des Hohlraum / Feststoff-Modells (links) zu einem Schichtenmodell (rechts)

3 Theoretische und apparative Grundlagen

Diese Vereinfachung ist deshalb sinnvoll, da die Methoden zur Berechnung der Lichtausbreitung in einem Vielschichtsystem wohlbekannt sind und in der Literatur ausführlich beschrieben wurden^[55, 56, 57, 58, 59]. Das Verfahren beruht darauf, für jede Schicht eine charakteristische Matrix zu erstellen und dann mittels Matrixmultiplikation die Gesamtmatrix der Vielschichtstruktur zu errechnen. Dies ist ganz allgemein möglich, da es sich bei den Wellengleichungen nach Schrödinger oder Maxwell um Differentialgleichungen zweiter Ordnung handelt, und diese überall, also vor, in und hinter dem betrachteten Medium zwei unabhängige Lösungen besitzen.

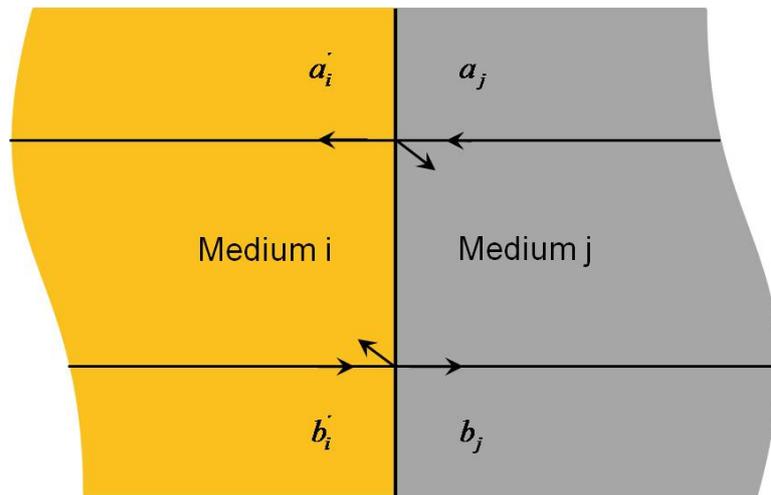


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Transmission durch ein Zweischichtsystem

In die charakteristische Matrix gehen nach Harbecke^[60] die Amplituden der in der Schicht hin- und herlaufenden Wellen ein. Dies führt zunächst auf einen 2×2 Matrixalgorithmus für die Berechnung der optischen Eigenschaften. Betrachtet werden die nach links laufende Welle mit der Amplitude a (Abb.3.4) und die nach rechts laufende Welle (Abb.3.4) mit der Amplitude b . An der Grenzfläche kommt es zur Teilreflexion, so dass ein Teil der Welle zurück läuft, während der andere Teil der Strahlung transmittiert wird. Bezeichnet man die Amplitudenreflexions- bzw. -transmissionskoeffizienten beim Übergang vom Medium i ins Medium j mit

3.2 Theoretische Grundlagen der Photonischen Kristalle

r_{ij} bzw. t_{ij} , so ergibt sich ein Gleichungssystem, wenn die reflektierten Anteile mit den transmittierten Anteilen zusammengefasst werden:

$$a'_i = t_{ji}a_j + r_{ij}b'_i \quad (3.1)$$

$$b_j = t_{ij}b'_i + r_{ji}a_j \quad (3.2)$$

Nach Umstellung dieses Gleichungssystems erhält man die Amplitude im Medium i in Abhängigkeit der Amplitude in Medium j :

$$a'_i = \frac{t_{ij}t_{ji} - r_{ij}r_{ji}}{t_{ij}}a_j + \frac{r_{ij}}{t_{ij}}b_j \quad (3.3)$$

$$b'_i = -\frac{r_{ji}}{t_{ij}}a_j + \frac{1}{t_{ij}}b_j \quad (3.4)$$

oder in der Matrixform:

$$\begin{pmatrix} a'_i \\ b'_i \end{pmatrix} = M_{ij} \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

mit

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{t_{ij}t_{ji} - r_{ij}r_{ji}}{t_{ij}} & \frac{r_{ij}}{t_{ij}} \\ -\frac{r_{ji}}{t_{ij}} & \frac{1}{t_{ij}} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Für ideale Bedingungen (ebene Grenzflächen, keine Streuung) können dann die Fresnelschen Gleichungen angewendet werden, um die Parameter t_{ij} und r_{ij} in Abhängigkeit der Brechungsindizes zu bestimmen, z.B. für s-Polarisation:

$$t_{ij}^{(s)} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (3.7)$$

$$r_{ij}^{(s)} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (3.8)$$

und für p-Polarisation

$$t_{ij}^{(p)} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (3.9)$$

3 Theoretische und apparative Grundlagen

$$r_{ij}^{(p)} = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j}. \quad (3.10)$$

Für den Fall, dass kein Licht durch Streuung für den Prozess verloren geht, vereinfacht sich die Matrix aufgrund von $t_{ij}t_{ji} - r_{ij}r_{ji} = 1$ zu

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{1}{t_{ij}} & \frac{r_{ij}}{t_{ij}} \\ -\frac{r_{ji}}{t_{ij}} & \frac{1}{t_{ij}} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Ein Zusammenhang der Amplituden a_i bzw. b_i am linken Rand des Mediums i mit den Amplituden am rechten Rand a'_i bzw. b'_i lässt sich ebenfalls mit einer einfachen Matrixgleichung aufzeigen:

$$\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} \text{ mit } M_i = \begin{pmatrix} e^{i\frac{2\pi n_i d}{\lambda}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{2\pi n_i d}{\lambda}} \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

denn es handelt sich in beiden Richtungen um eine ebene Welle. Für die Berechnung der charakteristischen Matrix einer Vielschichtstruktur müssen nur noch die Matrizen der Einzelschichten und der Grenzflächen multipliziert werden.

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ b'_1 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} a_n \\ b_n \end{pmatrix} \text{ mit } M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = M_{12}M_2M_{23}M_3 \dots M_{(n-1)n} \quad (3.13)$$

Die reflektierte und transmittierte Amplitude ergibt sich aus den Elementen der Gesamtmatrix M für den Spezialfall $a'_1 = r$, $b'_1 = 1$, $a_n = 0$, $b_n = t$.

$$r = \frac{m_{12}}{m_{22}} \quad (3.14)$$

$$t = \frac{1}{m_{22}} \quad (3.15)$$

Allerdings müssen r und t noch mit einem Skalierungsfaktor multipliziert werden, um die Energieerhaltung zu gewährleisten.

Die Transfer-Matrix-Methode konnte für diese Arbeit keine Anwendung finden,

3.2 Theoretische Grundlagen der Photonischen Kristalle

da sie für absorbierende Materialien ungeeignet ist. In der beschriebenen Methode werden nämlich die Amplituden auf der linken Seite über eine Gesamtmatrix mit den Amplituden der rechten Seite verknüpft. Bei stark absorbierenden Materialien sind diese Amplituden aber voneinander entkoppelt. Dadurch ist die Definition einer Matrix im oben beschriebenen Formalismus nicht mehr möglich^[56]. In der Arbeit wurde deshalb die Beschreibung auf Basis des Schichtenmodells nochmals vereinfacht. Indem im wesentlichen die Einfachreflexionen an den Netzebenen berücksichtigt werden, gelangt man zu einer analytischen Lösung für die Peakfunktion des BRAGG-Reflexes, und damit zu einfachen Ausdrücken für die Peakposition, Peakbreite und die relative Peakhöhe. Der analytische Ausdruck für die Peakposition stimmt mit dem der Matrix-Transfer Methode überein. Details und Herleitungen sind im Anhang beschrieben.

In der Literatur^[52, 54] gibt es zudem die Theorie der dynamischen Beugung. Im Unterschied zur kinematischen Beugungstheorie berücksichtigt die dynamische Beugungstheorie Mehrfachstreuprozesse und somit Wechselwirkungen zwischen den transmittierten (in Vorwärtsrichtung gebeugten) und den reflektierten Strahlen. Die kinematische Theorie beschreibt Beugungsphänomene unter der Voraussetzung kleiner Wechselwirkungsvolumina bzw. kleiner Wechselwirkungspotentiale zwischen Medium und Welle. Eine abgebeugte Welle wird in der Probe nicht rückgebeugt und interferiert daher nicht mit den transmittierten Wellen. Die Intensitäten der reflektierten bzw. transmittierten Wellen sind daher zur Amplitude der periodisch modulierten Beugungsstruktur und zum Probenvolumen proportional. Diese Näherung ist für sogenannte dünne Gitter hinreichend erfüllt. Für dicke Gitter müssen allerdings Wechselwirkungen zwischen den reflektierten und transmittierten Strahlen aufgrund von Rückstreuprozessen im Probenvolumen berücksichtigt werden^[61], was die Anwendung erheblich erschwert.

3.2.2 Einfachbeugung an Netzebenen

Bei dem hier verwendeten, stark vereinfachten Modell, wird wie bei der Transfer-Matrix-Methode, die Transmission und Reflexion des Lichtes an einer Struktur aus Mehrfachschichten betrachtet, wobei jedoch nur Einfachreflexionen an den Netzebenen berücksichtigt werden. Einzelheiten werden im Anhang ab Seite 117 gezeigt. Das aus zwei Medien bestehende System erzeugt durch die Beugung des Lichtes an den einzelnen Netzebenen einen von dem Netzebenenabstand abhängigen Reflexionspeak. Die hier verwendete Theorie hat den Vorteil, dass sich analytische Formeln ergeben, mit denen sich näherungsweise die Peakposition, Peakbreite und die relative Peakhöhe beschreiben lassen. Aus der Theorie ergibt sich für die Peakfunktion des BRAGG-Reflexes folgender Ausdruck

$$I = I_{max}^k \cdot \frac{1 + \frac{\sin^2(n\pi dd^*)}{\sinh^2\left(\frac{nb}{2}\right)}}{1 + \frac{\sin^2(\pi dd^*)}{\sinh^2\left(\frac{b}{2}\right)}} \quad (3.16)$$

wobei I_{max} die Intensität im Peakmaximum (Peak k-ter Ordnung), d der Netzebenenabstand, n die Anzahl der Netzebenen der opalinen Struktur und b ein Parameter ist, der die Abschwächung der Lichtintensität durch Streuung, Absorption und Beugung auf dem Weg von einer Netzebene zur nächsten beschreibt. Ausdrücke für I_{max} und b sind im Anhang genauer beschrieben. Bei der Aufnahme von Reflexionsspektren wird die Reflektivität der opalinen Struktur gegen die Wellenlänge λ_0 des eingestrahnten Lichtes gemessen. Gleichung 3.16 zeigt aber, dass es von Vorteil ist, die Reflektivität statt gegen λ gegen die Größe

$$d^* = \frac{2n_{eff}}{\lambda} \quad (3.17)$$

aufzutragen. Für den effektiven Brechungsindex n_{eff} gilt

$$n_{eff} = \sum_i \phi_i n_i$$

3.2 Theoretische Grundlagen der Photonischen Kristalle

wobei ϕ_i der Volumenanteil und n_i der Brechungsindex der i-ten Komponente des Materials ist. Für eine opaline Struktur aus selbstorganisierten Kugeln oder deren inverse Struktur gilt:

$$n_{eff} = \phi_{Kugel} \cdot n_{Kugel} + \phi_{Zw} \cdot n_{Zw}$$

$$n_{eff} = \phi_{Kugel} \cdot n_{Kugel} + (1 - \phi_{Kugel}) \cdot n_{Zw} .$$

Wenn die Kugeln eine ideal dichteste Kugelpackung bilden, gilt: $\phi_{Kugel} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$. Eingesetzt in Gleichung 3.20 ergibt sich mit $\phi \equiv \phi_{Kugel}$ und $k = 1$:

$$\lambda_{max} = 2d[\phi \cdot n_{Kugel} + (1 - \phi) \cdot n_{Zw}]$$

Aus der Gleichung für die Peakfunktion erhält man Ausdrücke (ab Anhang 8.1.1, Seite 135) für die

1. Position des Peakmaximums (Peak k-ter Ordnung) bei

$$d_{max}^* = \frac{k}{d}$$

und eingesetzt in Gleichung 3.17 ergibt sich

$$\lambda_{max} = \frac{2n_{eff}}{d_{max}^*} \Rightarrow \lambda_{max} = \frac{2n_{eff}d}{k} = \frac{2d}{k} \phi_{Kugel} \cdot n_{Kugel} + (1 - \phi_{Kugel}) \cdot n_{Zw} .$$

Die Matrix-Transfermethode liefert einen identischen Ausdruck. Aus der Theorie der dynamischen Beugung erhält man noch einen zusätzlichen Korrekturterm^[41]. Für den Fall des trockenen inversen Opals (größte Differenz der Brechungsindizes) ergibt sich eine maximale Abweichung von 10%. Da die Abweichung gering ist, wurde hier auf den Korrekturterm verzichtet.

3 Theoretische und apparative Grundlagen

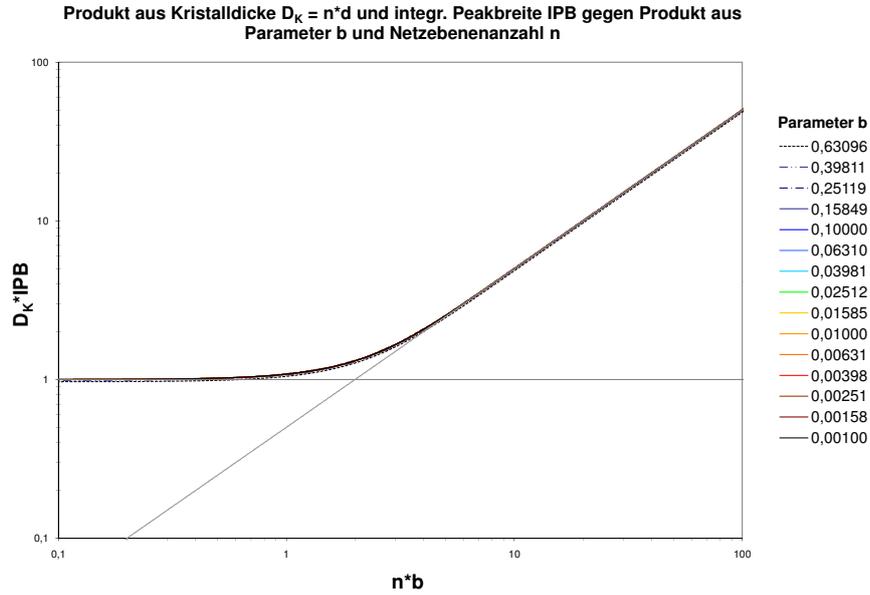


Abb. 3.5: Auftragung $n \cdot b$ gegen $IPB \cdot D_K$ für verschiedene Werte b . Für kleine Werte $n \cdot b$ nähert sich die Werte dem Grenzfall des dünnen Kristalls an. Für große Werte von $n \cdot b$ erfolgt die Annäherung an $\frac{nb}{2}$.

2. Integrale Peakbreite (d.h. die Fläche unter dem Peak geteilt durch die Peakhöhe I_{max})

$$IPB = \left(\frac{1}{d} \right) \frac{\tanh\left(\frac{b}{2}\right)}{\tanh\left(\frac{bn}{2}\right)} \quad (3.18)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit der Dicke der opalinen Struktur in Stapelrichtung, gegeben durch $D_K = d \cdot n$, so erhält man

$$D_K \cdot IPB = n \frac{\tanh\left(\frac{b}{2}\right)}{\tanh\left(\frac{bn}{2}\right)} = \frac{bn}{b} \cdot \frac{\tanh\left(\frac{b}{2}\right)}{\tanh\left(\frac{bn}{2}\right)}. \quad (3.19)$$

Trägt man nun $D_K \cdot IPB$ für verschiedene Werte von b gegen bn auf, so erhält man den in Abbildung 3.5 gezeigten Verlauf. Man erkennt, dass die Größe $D_K \cdot IPB$ zwar stark von bn , aber relativ schwach von b abhängt. Außerdem sind unmittelbar zwei Grenzfälle ersichtlich

1. $nb \ll 2$ Grenzfall *optisch dünner* Kristall

3.2 Theoretische Grundlagen der Photonischen Kristalle

2. $bn \gg 2$ Grenzfall *optisch dicker* Kristall.

Da in der Praxis stets $b \lesssim 1$ ist, gilt außerdem in guter Näherung

$$\tanh \frac{b}{2} \approx \frac{b}{2}.$$

In den Grenzfällen gilt deshalb darüber hinaus

1. Grenzfall $\tanh \frac{nb}{2} \approx \frac{nb}{2}$ und damit $D \cdot IPB \approx 1 \Rightarrow IPB = \frac{1}{D_K} = \frac{1}{d \cdot n}$
2. Grenzfall $\tanh \frac{nb}{2} \approx 1$ und damit $D \cdot IPB \approx \frac{bn}{2} \Rightarrow IPB = \frac{b}{2d}$

Bei *optisch dünnen* Kristallen hängt die Peakbreite also von der Dicke D_K des Kristalls bzw. der Anzahl n seiner Netzebenen ab, bei *optisch dicken* Kristallen vom Wert des Verlustparameters b . Im zweiten Grenzfall sind die BRAGG-Peaks um so breiter, je stärker die Streuung und Absorption von Licht in der opalinen Struktur ist und desto stärker die Eindringtiefe des Lichtes durch die Beugung an den Netzebenen verringert ist. Die Peakfunktion vereinfacht sich ebenfalls, wie im Anhang 8.1.4 ab Seite 146 gezeigt wird.

3.2.3 Experimentelle Bestimmung von d

Die theoretischen Grundlagen sind bekannt und werden von vielen Gruppen verwendet^[62, 41, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Für dichteste Kugelpackungen gilt für den Netzebenenabstand in Stapelrichtung (d.h. [111]-Richtung bei kubisch-dichtester Packung) $d = \sqrt{\frac{2}{3}}D$. Einsetzen in die Gleichung

$$\lambda_{max} = 2d [\phi \cdot n_{Kugel} + (1 - \phi) \cdot n_{ZW}]$$

ergibt für den Peak 1. Ordnung $k = 1$:

$$\lambda_{max} = \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot D [\phi \cdot n_{Kugel} + (1 - \phi) \cdot n_{ZW}] \quad (3.20)$$

dabei ist D der Hohlraum- bzw. Kugeldurchmesser der opalinen Struktur.

$$\boxed{\frac{\lambda_{max}}{n_{ZW}} = -\phi \cdot \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot D \left(1 - \frac{n_{Kugel}}{n_{ZW}}\right) + \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot D} \quad (3.21)$$

Trägt man $\frac{\sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \lambda_{max}}{n_{ZW}}$ gegen $1 - \frac{n_{Kugel}}{n_{ZW}}$ auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $-\phi \cdot D$ und dem Achsenabschnitt D ^[41, 70].

3.2.4 Experimentelle Bestimmung der Netzebenenanzahl n

Wie weiter unten gezeigt wird, kann die Beugung an den Netzebenen (und auch die Lichtstreuung) durch das Befüllen der Hohlräume der opalinen Struktur mit einem geeigneten Lösungsmittel sehr stark reduziert werden. Der Parameter b nimmt dann sehr kleine Werte an, so dass für nicht zu dicke opaline Strukturen $bn \ll 2$ gilt. Für diesen Grenzfall kann ein unterer Grenzwert für die Netzebenenanzahl n direkt aus der Peakbreite IPB bestimmt werden. Nach dem vorherigen Kapitel gilt dann:

$$n = \frac{1}{d \cdot IPB}$$

3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die interatomaren Abstände in Kristallen liegen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge von Röntgenstrahlung ($0,7\text{-}2\text{\AA}$). Aufgrund dessen können an Kristallen, analog zur Beugung des Lichts an einem optischen Gitter, Röntgenstrahlen gebeugt werden. Schwingen die an den Atomen gebeugten Wellen in Phase, so kommt es zur konstruktiven Interferenz und somit zur Verstärkung der Intensität. Befinden sich die Wellen nicht in Phase, so folgt die Auslöschung der Strahlung (destruktive Interferenz). Trägt man die Intensität der gebeugten Strahlung gegen den Einfallswinkel auf, so erhält man ein Beugungsdiagramm (Diffraktogramm). Nur für bestimmte Einfallswinkel tritt eine konstruktive Interferenz auf. Einen Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung beim Experiment und dem Netzebenenabstand im Kristallit lässt sich mit Hilfe der BRAGGschen Gleichung herstellen:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.22)$$

dabei ist d der Netzebenenabstand im Kristall und λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird als Funktion des Beugungswinkels 2θ und der Orientierung der Probe gemessen. Die Röntgenbeugung an Pulverproben ist ideal zur Charakterisierung und Identifizierung von polykristallinen Phasen, denn die Röntgenbeugungsdiagramme von reinen Substanzen sind wie ein Fingerabdruck dieser Substanzen. Werden Pulver mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so liegen die gebeugten Strahlen auf Kegelmänteln, die einen Öffnungswinkel von 2θ aufweisen. Zurückzuführen ist dies auf die Tatsache, dass ein kristallines Pulver eine sehr große Anzahl von kleinen Kristalliten enthält, die alle willkürlich angeordnet sind.

Die Peakbreite wird zum einen von der Partikelgröße bestimmt, so führen kleinere Partikel zu breiten Peaks und große Partikel zu schmalen Peaks. Sind keine

3 Theoretische und apparative Grundlagen

Spannungen des Kristallgitters in der Probe vorhanden, so kann die Kristallgröße D mit der Formel von SCHERRER^[71] bestimmt werden:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.23)$$

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist mit λ dargestellt, B ist die Halbwertsbreite des Peaks (FWHM = full width of height maximum), θ_B ist der Beugungswinkel des betrachteten Reflexes und K ist die SCHERRER-Konstante, die von der Partikelform abhängt. Eine Verbreiterung von Beugungssignalen wird durch mehrere Parameter beeinflusst, so dass eine Korrektur für B nötig ist, um eine relativ genaue mittlere Teilchengröße bestimmen zu können^[72, 73]. So muss beachtet werden, dass die Instrumentenverbreiterung von der gemessenen Verbreiterung subtrahiert werden muss. Wenn sowohl die Kristallgröße als auch Gitterstörungen in der Probe zu einem verbreitertem Peak führen, kann das durch eine gründliche Analyse der Peakformen separiert werden. Die Partikelgröße, die hier ermittelt werden kann, stellt eine durchschnittliche Größe der Partikel dar, denn das Beugungsdiagramm entsteht durch die Röntgenbeugung an einer großen Anzahl Partikeln in der Probe.

3.4 UV-Vis Spektroskopie

Die Photometrie ist eine der spektroskopischen Analysemethoden, bei denen die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Atomen oder Molekülen der Probe ausgenutzt wird. Die UV-Vis-Spektroskopie gehört zu den Elektronenanregungsspektroskopien. Die Strahlungsenergie des sichtbaren (visuellen Strahlung, 400-800nm) und ultravioletten (UV, 200-400nm) Lichtes reicht aus, um die molekulare (oder atomare) Elektronenhülle anzuregen, wobei Teile der UV-Vis-Strahlung absorbiert werden. Valenzelektronen von beispielsweise p-, d- und π -Orbitalen der äußeren Schalen werden hierbei angeregt. Anhand der Energieabsorption des untersuchten Moleküls erhält man Informationen über Bindungsverhältnisse im Molekül. Die Intensität eines Lichtstrahls nimmt nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz auf dem Weg durch eine Probe exponentiell ab^[74]:

$$E = \lg \left[\frac{I_0}{I} \right] = \varepsilon cd \quad (3.24)$$

I_0 ist hierbei die Intensität der einfallenden Strahlung einer bestimmten Wellenlänge, I ist ihre Intensität, nachdem sie die Wegstrecke d zurückgelegt hat, und c bezeichnet die Konzentration der absorbierenden Substanz. Die Größe ε wird als dekadischer molarer Absorptionskoeffizient bezeichnet. Moleküle, die im visuellen Bereich absorbieren, erscheinen farbig.

Die UV-Vis-Spektren weisen keine scharfen Linien sondern breite Banden auf, da die Anregung der Elektronen in verschiedene Vibrations- und Rotationszustände des angeregten Niveaus erfolgen kann.

Die Anregung in verschiedene Vibrations- und Rotationszustände führt dazu, dass sich die Gesamtenergie, welche ein Molekül bei der Anregung aufnimmt, additiv zusammensetzt^[74]:

$$\Delta E_{ges} = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (3.25)$$

3 Theoretische und apparative Grundlagen

Hierbei sind ΔE_{el} Elektronenanregungsenergie, ΔE_{vib} Schwingungsanregungsenergie und ΔE_{rot} Rotationsanregungsenergie und es gilt $\Delta E_{rot} < \Delta E_{vib} < \Delta E_{el}$. Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip erfolgt der elektronische Übergang dabei so schnell, dass die Atomkerne des Moleküls in dieser Zeit ihre Position nicht ändern, und somit zunächst die Molekülgestalt des Grundzustands beibehalten wird. Aufgrund der geänderten Ladungsverteilung und evtl. Bindungssituation des angeregten Zustandes erfolgt im Weiteren ein Einstellen der Kernlagen auf diesen neuen Zustand, das Molekül beginnt zu schwingen und/oder zu rotieren. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass sowohl die Elektronen-, als auch Schwingungs- und Rotations-Übergänge gequantelt sind und nur diskrete Zustände eingenommen werden können^[74].

Die Besonderheit der in dieser Arbeit verwendeten Seltenerdphosphaten besteht

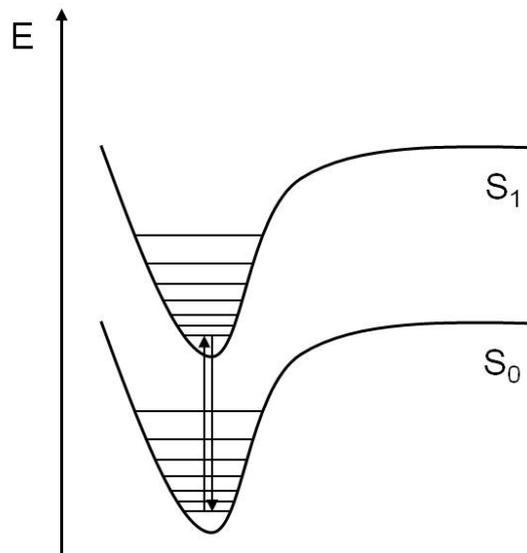


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des JABLONSKI-Diagramms mit dem Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 .

in den von den 5s- und 5p-Orbitalen gut abgeschirmten, aber nicht komplett gefüllten 4f-Schalen. Für die 4f-4f-Übergänge liegen der Grund- und der angeregte Zustand direkt übereinander, wie in Abbildung 3.6 dargestellt. Durch die Abschirmung der Elektronen nehmen die f-Elektronen kaum an den Bindungen

3.4 UV-Vis Spektroskopie

zu den Nachbaratomen teil. Dadurch lassen sich durch Elektronenübergänge innerhalb der f-Elektronenschale die Schwingungen und Rotationen des Moleküls bzw. Schwingungen des Kristallgitters nicht anregen. Die Absorptionsbanden sind für jedes Element der Seltenerden charakteristisch, ähnlich denen freier Atome. Folglich sind die Absorptionsbanden von f-f-Übergängen meist sehr schmal. Die 4f-4f Übergänge unterliegen eigentlich dem Paritätsverbot und haben deshalb eine geringe Intensität. In der hier vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe des

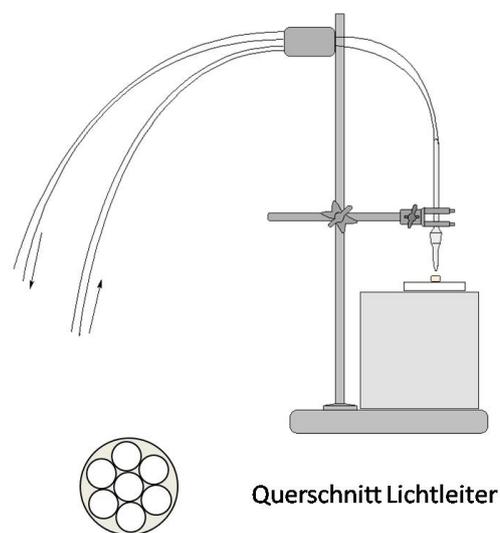


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Reflexionsmessungen am UV-Vis-Spektrometer.

UV-Vis-Spektrometers eine Vielzahl von Reflexionsspektren aufgenommen. Dafür wurde das UV-Vis-Spektrometer Cary6000i der Firma Varian mit einem Lichtleiterkoppler der Firma Harrick erweitert. An den Lichtleiterkoppler wurde ein y-Glasfaserkabel befestigt. Betrachtet man in Abbildung 3.7 den dargestellten Querschnitt des Glasfaserendes, so ist zu erkennen, dass dieser einer skizzierten Blüte gleicht. Das Glasfaserkabel besteht aus einer zentralen Faser mit einem Durchmesser von $600\mu\text{m}$, durch die das Licht zur Probe geleitet wird. Die zentrale Faser wird von sechs weiteren Fasern - je $600\mu\text{m}$ Durchmesser - umringt.

3 Theoretische und apparative Grundlagen

Die äußeren Fasern sammeln das reflektierte Licht ein und leiten es zurück in den Lichtleiterkoppler. Mit einem Abstand von ca. 2mm wird das Lichtleiterkabel senkrecht über der Probe in einem Stativ befestigt. Entsprechend der zu untersuchenden Probe wird das Reflexionsspektrum zwischen 300 und 1200nm aufgenommen. Bei absorbierenden Proben erhält man zusätzlich Absorptionsbanden als Bereiche geringer Intensität.

4. Experimentelles

Die in dieser Arbeit beschriebenen Partikel wurden alle in einem koordinierenden hochsiedenden Lösungsmittel hergestellt. Alle Phosphatpartikel sind phasenrein und kristallisieren in der Monazitstruktur.

4.1 Synthese von Partikeln

4.1.1 Neodymphosphat-Nanopartikel

Die Neodymphosphat-Nanopartikel werden nach einer modifizierten Literaturprozedur ^[75, 76, 77] hergestellt. Das Metallchlorid (10mmol, $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3,59g, 99,9%, Treibacher) wird in 10ml Methanol p.a. (Sigma Aldrich) gelöst und mit 6,5ml Ethanphosphonsäurediethylester (EPDE, 40mmol, 99%, Merck) und Diphenylether (DPE, 30ml, 98%, Merck) versetzt. Am Rotationsverdampfer wird das Methanol bei 280mbar und 40°C entfernt und anschließend bei 60mbar und 70°C ein Teil des Kristallwassers abdestilliert. Die klare Lösung wird am Hirschen solange entgast, bis Vakuum angelegt werden kann. Bei der Verwendung von Ethanphosphonsäurediethylester als Stabilisator kann ab 55°C das Abdestillieren des Stabilisators beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt wird die Reaktionslösung mit Stickstoff belüftet und auf 105°C erhitzt. Um frei werdendes Wasser zu entfernen, wird die Apparatur 5 mal im Wechsel entlüftet und mit Stickstoff belüftet. Im Anschluß muss die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Sobald volles Vakuum anlegt werden kann, lässt man die Lösung unter Vollvakuum auskühlen. Es werden nacheinander 9.5ml Tributylamin (40mmol, 98%, Fluka) und 16mmol Phosphorsäure, als 2,1 M Phosphorsäurelösung (99%, Fluka) in Dihexylether (98%, TCI), unter Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt und evakuiert, bis keine Blasen mehr entstehen. Nach der Zugabe der Phosphorsäurelösung kommt es zur Ausbildung eines durchsichtigen Gels. Vor dem Erhitzen auf die Reak-

4 Experimentelles

tionstemperatur von 200°C wird die Anlage mit Stickstoff belüftet. Ab 140°C beginnt sich das Gel aufzulösen und in diesem Moment wird die klare Lösung trüb. Während der Reaktionsdauer von 16h fallen die Partikel komplett aus und lassen sich nach dem Auskühlen der Lösung sehr gut abzentrifugieren. Die abgetrennten Partikel werden in Methanol aufgenommen und in eine Diafiltrationsanlage (Fassungsvermögen 300ml, Millipore), die mit einer 5000 Da Membran (Polyethersulfone, Millipore) ausgerüstet ist, überführt. In der Diafiltrationsanlage wird mit einem Stickstoffdruck von 3.5bar die verdünnte Partikellösung bis auf ein Volumen von 50ml reduziert, wobei Moleküle des Lösungsmittels und Nebenprodukte die Membran passieren. Alle Partikel größer 2nm können den Filter nicht passieren und bleiben in der Diafiltrationsanlage zurück. Die Partikel werden 3x mit 300ml technischem Methanol und einmal mit 300ml p.a. Methanol gereinigt. Die aufgereinigten Partikel werden durch Abdestillieren des Methanols am Rotationsverdampfer isoliert.

4.1.2 Dotierte Lanthanphosphat-Nanopartikel

Die Lanthanphosphat-Partikel werden mit Europium ($\text{LaPO}_4:\text{Eu}$) oder Terbi-um ($\text{LaPO}_4:\text{Tb}$) dotiert, wodurch die Partikel unter UV-Licht fluoreszieren können. Bei der Zusammensetzung von $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ ist zu beachten, dass ab einer Konzentration von 5% Eu^{3+} in der Verbindung die Fluoreszenzintensität wieder abnimmt^[78]. Die Darstellung dieser Nanopartikel gleicht vollkommen der oben beschriebenen Synthese. Für die dotierten Nanopartikel werden 10mmol Metallchloride ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Treibacher, und $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Treibacher, (95%:5%)) oder ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Treibacher, (85%:15%)) in Methanol gelöst. Man erhält ca. 105 - 110% der theoretischen Ausbeute für das reine anorganische Material. Durch das Anhaften der Stabilisatoren auf der Partikeloberfläche lässt sich die Ausbeute von mehr als 100% erklären.

4.2 Herstellungsverfahren

4.2.1 Polymethylmethacrylat-Kugeln

Die Synthese der monodispersen Polymethylmethacrylat-Kugeln (PMMA-Kugeln) erfolgt nach einer Literaturvorschrift^[41]. Bei der Synthese handelt es sich um eine radikalische Polymerisation. In einem 1l Vierhalskolben mit einem elektrisch angetriebenen KPG-Rührer, einem Rückflusskühler und einer Gaseinleitung auf einem Claisenauflauf, sowie einem Temperaturfühler werden 500ml deionisiertes Wasser und die benötigte Menge Methylmethacrylat (MMA, 50 - 150ml, Merck, 99%) vorgelegt. Dieses zweiphasige Gemisch wird unter Einleitung von Stickstoff unter die Flüssigkeitsoberfläche und unter ständigem Rühren auf 80°C erwärmt. Der eingeleitete Stickstoff, mindestens 15min, treibt den gelösten Sauerstoff aus dem Lösungsgemisch, um einen Abbruch der Polymerisationsreaktion durch den gelösten Sauerstoff zu unterbinden. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur werden 0,469g α,α -Azodiisobutyramidindihydrochlorid (Cayman Chemical Company) in 3-5ml Wasser gelöst und mit Hilfe einer Spritze über ein Septum schnell in die stark gerührte Lösung gespritzt. Nach 2 Minuten setzt eine Trübung der Lösung ein und nach weiteren 10 Minuten ist die Lösung milchig weiß, wobei die Farbintensität von der verwendeten Menge des Monomers abhängt. Ungefähr 30min später setzt eine exotherme Reaktion, die Polymerisation, ein. Die Lösung kann nun abkühlen und wird bei ca. 60°C über Glaswolle gefiltert, um größere PMMA-Stücken zu entfernen.

Die Kugelgröße kann über die verwendete Menge MMA beeinflusst werden. Das Ergebnis dieser Synthese ist eine PMMA-Suspension in Wasser.

4.2.2 Darstellung der Opale

Die PMMA-Suspension wird in eine gereinigte Petrischale gefüllt und bei 50°C in einem Trockenschrank getrocknet. Dabei wird das verwendete Volumen dem Feststoffgehalt der Suspension angepasst, so dass nach dem Trocknen eine Mindesthöhe der PMMA-Kugelstapel von 1mm vorliegt. Bei dieser Stärke des Opals ist eine optimale Weiterverarbeitung möglich, bei zu dünnen Stapeln verziehen sich die daraus hergestellten inversen Opale und bei zu hohen Kugelstapeln ist eine gleichmäßige und vollständige Befüllung im weiteren Herstellungsprozess der inversen Opale schwierig. Für kleinere Kugelgrößen mit einem Feststoffgehalt bis zu 14% wurden 50-75ml Suspension verwendet, bei einem Feststoffgehalt ab 35% wurde das Volumen reduziert auf 40ml Suspension. Nach dem Trocknen der Kugelstapel werden die Opale bei 100°C für eine Stunde gesintert, dies führt zu einer höheren Stabilität der Opale. Bei der Stapelung entsteht eine dichteste Kugelpackung. Prinzipiell können kubisch dichteste (Schichtfolge ...ABCABC...), hexagonal dichteste (Schichtfolge ...ABABAB...) oder beliebige andere dichteste Stapelfolgen entstehen, da die Energieunterschiede zwischen den Folgen gering sind. In Stapelrichtung ist der Abstand d der Schichten jedoch für alle Stapelfolgen gleich und hängt nach $d = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ nur von der Kugelgröße D ab. Ferner ist in allen Fällen eine Kugel von 12 anderen umgeben und es ergibt sich ein Raumbüllungsgrad von 74%, das heißt die Kugeln sind von 26% Luft umgeben. Diese Werte beziehen sich auf starre unverformbare Kugeln, also ist eine Abweichung für das hier betrachtete System möglich. Zur Vereinfachung wird in der Arbeit stets von der [111]-Richtung als Stapelrichtung gesprochen, auch wenn nicht klar ist, welche der Stapelfolgen vorliegt.

4.2.3 Darstellung der inversen Opale

Zur Herstellung der inversen Opale wird ein Negativ-Abdruck der Opalstruktur, unter Anwendung eines Sol-Gel-Prekursors, hergestellt. Sol-Gel-Materialien

4.2 Herstellungsverfahren

umfassen eine Vielzahl an anorganischen und organisch-anorganischen Materialien mit einer gemeinsamen Strategie ihrer Herstellung. Sie werden über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt, beginnend mit einer kolloidalen Suspension, dem Sol. Dieses Sol geht in ein viskoses Gel über und nach einem Alterungsprozess entsteht ein Feststoff^[79]. Die Ausgangsmaterialien werden Prekursor genannt. Aus ihnen können in Lösung feinste Partikel mit einer Größe von 1nm bis 1 μ m entstehen. Für die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit wird ein Sol hergestellt, welches anschließend in die Kugelstapel infiltriert wird. Nach dem Infiltrieren kommt es dann zur Ausbildung des Gels und des Feststoffes.

Es werden 0,5g der Partikel in 1ml Methanol gelöst; parallel dazu werden 1ml TMOS (Tetramethylorthosilikat), 0,6ml Methanol und 0,5ml Wasser bei 70°C für 45 min vorhydrolysiert. Dabei werden die monomeren tetrafunktionalen Alkoxysilane zu Kieselgelmolekülen umgesetzt. Alkoxysilane und Wasser sind nicht miteinander mischbar, daher wird Methanol als Homogenisierungsmittel zugesetzt. Für eine vollständige Hydrolyse werden die infiltrierten Opalstrukturen für eine Stunde in eine wässrige Ammoniak-Lösung (1ml Ammoniak-Lösung (Fluka, 25%) auf 100ml entionisiertes Wasser) gelegt und anschließend getrocknet. Abschließend werden die Kugel-Template aus der Struktur durch Calcinieren der Probe entfernt. Ein Foto eines inversen Opals ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Dieser besteht zu 70Gw-% aus LaPO₄:Eu-Nanopartikeln und 30Gw-% aus SiO₂. Die rechte Seite des Bildes zeigt den inversen Opal unter UV-Anregung. Die Eu³⁺-Ionen, welche in die Struktur eingebaut sind, leuchten rot. Auf der linken Seite des Bildes ist der inverse Opal unter Tageslicht zu sehen. Die opalin schimmernden Flächen sind sehr gut zu erkennen.

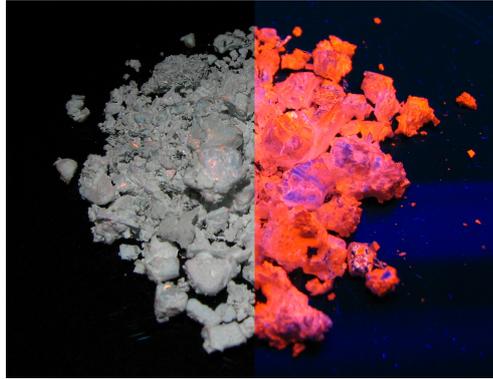


Abb. 4.1: Foto eines inversen Opals hergestellt aus Eu^{3+} -Nanopartikel und SiO_2 . Linke Hälfte des Bildes zeigt den inversen Opal unter Tageslicht und die rechte Hälfte des Bildes zeigt den gleichen inversen Opal unter UV-Licht.

4.3 Verwendete Geräte

Röntgendiffraktogramme der Pulverproben wurden mit einem PANalytical/ X'pert Pro System ($\text{Cu K}\alpha$ Strahlung), ausgestattet mit einen X'Celerator-Detektor, gemessen. Hochauflösende elektronenmikroskopische Bilder der Partikel wurden mit einem Jeol JEM 2100 Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) aufgenommen, das bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und mit einer LaB6-Kathode betrieben wurde. Das Mikroskop war mit einer CCD Kamera der Firma Gatan ausgerüstet. Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung wurden mit dem Zetasizer Nano S der Firma Malvern Instruments in 1cm dicken Küvetten (Hellma, QX) durchgeführt. Die Reflexionsspektren der inverser Opale wurden mit dem Varian-Cary-6000i-Spektralphotometer, ausgestattet mit einem Harrick FiberMate Lichtleiteradapter und einem Y-Glasfaser QR600-7-SR-125F, gemessen. Für die Reflexionsspektren wurden das Y-Glasfaserkabel mit einem Abstand von ca. 2mm senkrecht zur [111]-Richtung des Kristalls justiert, so dass die reflektierte Lichtintensität einer Fläche von ca. 1mm^2 gemessen werden konnte. Bei den Reflexionsmessungen wurden die inversen Opale mit unterschiedlichen Lösungsmitteln befüllt. Nach jedem Lösungsmittel wurde der inverse Opal mit Methanol (p.a., Sigma Aldrich) gereinigt und nach dem Trocknen der Probe wird

4.3 Verwendete Geräte

der Messabstand so gewählt, dass die Ausgangsintensität des Reflexionspeaks beim trockenen inversen Opals wieder erreicht ist, um eine Vergleichbarkeit zu gewähren. Der Brechungsindex verwendeter Gemische von Lösungsmittel wurden mit einem Refraktometer DR6100-T der Firma Krüss optronic ermittelt. Die Emissionsspektren wurden mit dem Fluorolog-3 der Firma Jobin Yvon in 1mm Küvetten (Hellma, QX) bei Pulvermessungen und in 1cm Küvetten (Hellma, QX) bei kolloidalen Lösungen aufgenommen. SEM-Bilder wurden mit dem DSM 962 Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss aufgenommen. Die Arbeiten am optischen Mikroskop wurden an einem inversen Mikroskop (Nikon TE 300) durchgeführt. Das UV-Licht einer Hochdruckquecksilberlampe führte zur Anregung der Lanthanide-Ionen. Das emittierte Licht wurde mit einem Objektiv (Nikon Plan Fluor 4×/0.13) gesammelt und mit einem InstaSpecIV CCD-Chip (1024×256 Pixel, Arbeitstemperatur -25°C) und einem Spektrometer (Oriel MS257) detektiert. Die Bragg-Peaks in Abbildung 5.43a, 5.43b und 5.44 wurden gemessen, indem die Proben mit einer Halogenlampe (Mikropack DH-200) beleuchtet und das reflektierte Licht mittels Spektrometer detektiert wurde. Als Klebstoff für die Befestigung der inversen Opalstrukturen auf den Objektträgern wurde ein doppelseitiges Klebeband verwendet, da flüssige Kleber in die Struktur ziehen könnten und damit die Messwerte verändern. Für die Messungen am Fluoreszenzmikroskop wird als Standard Bariumsulfat (BaSO_4) verwendet. Dafür werden aus einer wässrigen Bariumsulfat-Suspension ein paar Tropfen auf ein Objektträger aufgetragen und nach dem Trocknen der Flüssigkeit erhält man einen planen, diffus streuenden Standard.

4 Experimentelles

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden inverse Opale aus 70Gw.-% Nanopartikel und 30Gw.-% SiO_2 hergestellt. Bis zur Fertigstellung der inversen Opale sind drei Arbeitsschritte notwendig, die in Abbildung 5.1 skizziert sind. Den Anfang stellt die Synthese der PMMA-Kugeln dar. Aus der erhaltenden PMMA-Kugelsuspension

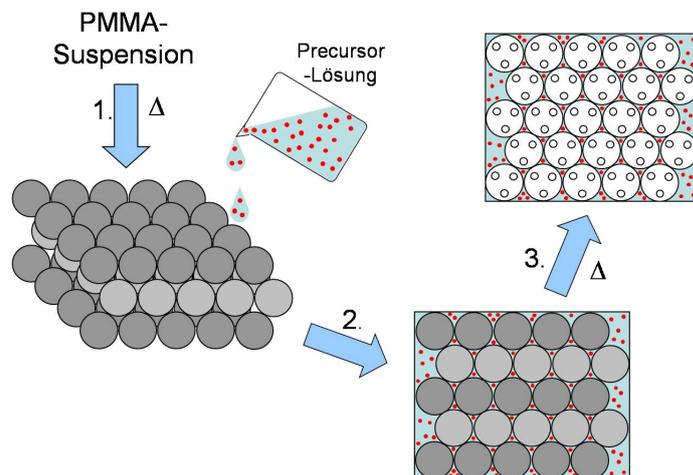


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Herstellung inverser Opale: Schritt 1: Selbstorganisation der PMMA-Kugel-Suspension zur Opalstruktur, Schritt 2: Infiltration mit einem Precursor und Schritt 3: Entfernen der PMMA-Kugeln durch das Calzinieren der Probe

werden durch Selbstorganisation PMMA-Kugel-Template hergestellt. Nach dem Trocknen der Kugeln werden die Zwischenräume mit einem Gemisch aus Nanopartikeln und einem Precursor aus TMOS, Methanol und Wasser befüllt. Ist die Struktur wieder getrocknet, werden die PMMA-Templatekugeln durch Calzinierung depolymerisiert und man erhält eine inverse Opalstruktur. Eine wichtige Voraussetzung für das Infiltrieren der Partikel ist eine hohe Konzentration der

5 Ergebnisse und Diskussion

Partikel in einem geeigneten Lösungsmittel. Bei geringer Konzentration müssten große Flüssigkeitsvolumina infiltriert werden. Das führt zur Zerstörung der Template. Im Folgenden werden die Schritte im Detail beschrieben.

5.1.1 Synthese von PMMA Templat-Kugeln

Bei der Synthese der PMMA-Kugeln handelt es sich um eine radikalische Polymerisation. Dabei werden Monomere, meist ungesättigte organische Verbindungen, unter Einfluss eines Initiators und unter Auflösung der Mehrfachbindung zu Polymeren umgesetzt. Nach [Duval-Terrié und Lebrun]^[80] können vier Schritte für die Polymerisation angegeben werden. Zur Synthese wurde Methylmethacrylat (MMA) als Monomer verwendet.

1. Die Reaktion beginnt mit der thermischen Zersetzung des Initiators (Abbildung 5.2) in zwei Radikale unter Abspaltung von Stickstoff.

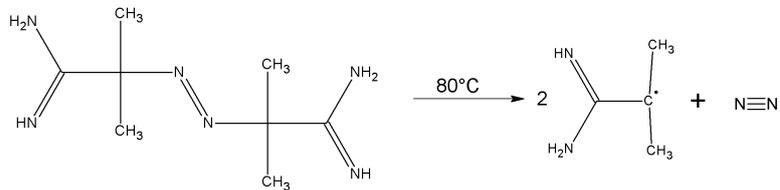


Abb. 5.2: *thermischer Zerfall von α, α' -Azodiisobutyramidindihydrochlorid*

2. Die Polymerisation beginnt mit der Startreaktion (Abbildung 5.3), einer Addition an die C-C- π -Bindung des Methylmethacrylats und es bildet sich erneut ein Radikal.
3. Der nächste Reaktionsschritt schließt sich mit der Wachstumsreaktion (Abbildung 5.4) an. Dabei entsteht ein neues Polymerradikal.
4. Die Kettenreaktion kommt zum Erliegen, wenn zwei Radikale miteinander reagieren.

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

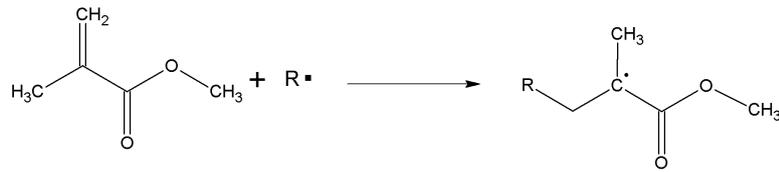


Abb. 5.3: Startreaktion der Polymerisation: Addition des Radikals an die C-C- π -Bindung des Monomers

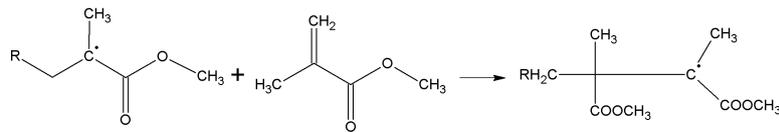


Abb. 5.4: Kettenreaktion einer Polymerisation

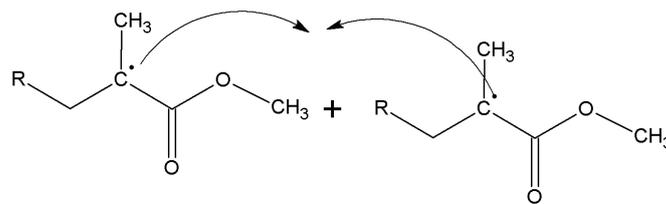


Abb. 5.5: Kettenabbruchreaktion

Den Abschluß dieser Reaktionskette stellt ein Kettenabbruch dar. Es gibt zwei Möglichkeiten für einen Kettenabbruch, die Disproportionierung und die Rekombination. Bilden zwei freie Elektronen von zwei Polymerradikalen ein neues bindendes Elektronenpaar, so nennt man das Rekombination. Aufgrund der Disproportionierung als zweite Abbruchreaktion der Kettenreaktion entstehen zwei unterschiedliche Kettenarten. So entstehen sowohl Ketten mit gesättigten als auch mit ungesättigten Kettenenden^[81]. Eine Minderung der Initiatorwirksamkeit ist zu beobachten, wenn es zur Rekombination zweier Initiatorradikalen kommt. Die Kugelgröße wird in dieser Arbeit über die Konzentration des MMA reguliert. Die anderen Parameter, wie die Menge des Initiators und die Reaktionstemperatur, werden konstant gehalten. Vergleicht man die eingesetzten Mengen MMA mit der resultierende Kugelgröße, so ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. In

5 Ergebnisse und Diskussion

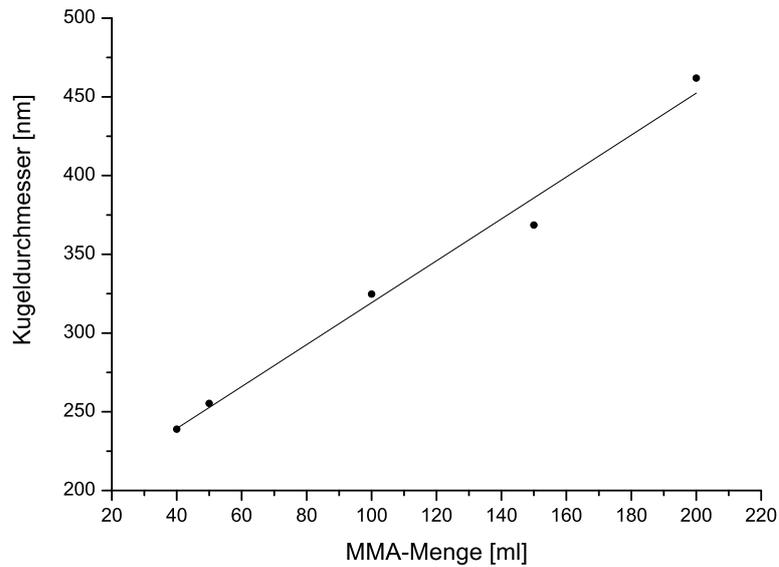


Abb. 5.6: Auftragung der resultierenden Kugelgröße gegen die verwendeten MMA-Menge.

Abbildung 5.6 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Für diese Abbildung wurden die Reflexionsspektren der aus den Kugeln erhaltenen Opale gemessen und aus der Peakposition des BRAGG-Reflexes mit Hilfe der Gleichungen $\lambda = d \frac{2}{m} \sum \phi_i n_i$ und $d = \sqrt{\frac{2}{3}} D$ die Kugelgröße ermittelt. Bei der Rechnung wurde von einem Volumenverhältniss von 79% Kugeln und 21% Hohlraum ausgegangen, entsprechend den Ergebnissen der in Kapitel 5.2 ab Seite 52 diskutierten Methode. Es ist sehr gut zu erkennen, dass mit steigender Menge an Methylmethacrylat die Größe der Kugeln zunimmt. Durch die Wahl der entsprechende Menge MMA lässt sich die resultierende Kugelgröße bestimmen. In Abbildung ist 5.7 eine REM-Aufnahme eines PMMA-Opals zu sehen. Man erkennt, dass sich die Kugeln durch Selbstorganisation zu geordneten opalinen Strukturen zusammen gelagert haben.

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

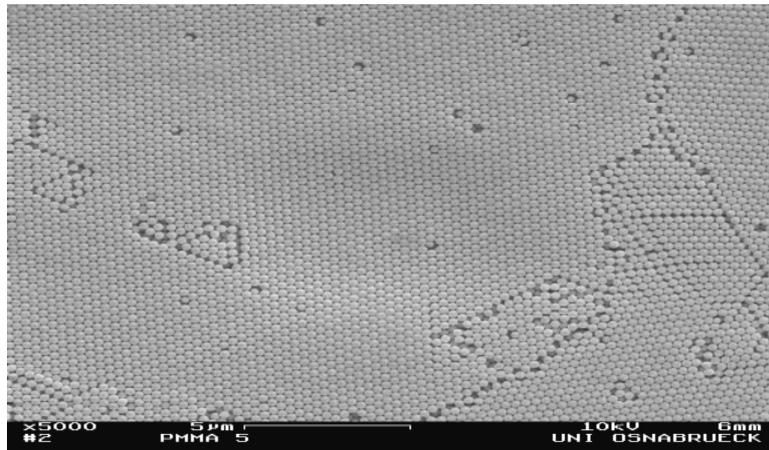


Abb. 5.7: REM-Aufnahme eines Opals

5.1.2 Synthese der Lanthanoid-Phosphat-Nanopartikel

Die inversen Opale sollen zu einem möglichst großen Anteil aus Nanopartikeln bestehen, da diese die optisch aktive, d.h. absorbierende bzw. lumineszierende, Komponente darstellt. Damit eine große Menge an Partikeln in die Template eingefüllt werden kann, müssen die Partikel zwei wichtige Voraussetzungen erfüllen. Zum einen müssen sich die Partikel auf einfache Weise in großen Mengen herstellen lassen, und zum anderen müssen sich die entstandenen Nanopartikel in hoher Konzentration redispergieren lassen. Die Lösung dieser Aufgabe bestand in einer Modifikation der herkömmlichen Synthesemethode^[75, 76, 77]. Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt wurde, kann durch die verwendeten Stabilisatoren Einfluss auf die Löslichkeit der Partikel genommen werden^[82]. Für die Herstellung inverser Opale erwies sich die Verwendung von Ethanphosphonsäurediethylester und Tributylamin als Stabilisator als besonders vorteilhaft, da dadurch eine sehr gute Löslichkeit und Redispergierbarkeit der Partikel in Methanol erreicht wird. Zudem kann die Ansatzgröße der Synthese verfünffacht werden, ohne Verluste bei der Ausbeute oder negativen Auswirkungen in der Handhabung beobachten zu müssen. In Abbildung 5.8a ist eine klare 2,1 molare methanolische Lösung von redispergierten NdPO_4 -Partikeln zu sehen. Diese Partikellösung wird für die Mes-

5 Ergebnisse und Diskussion

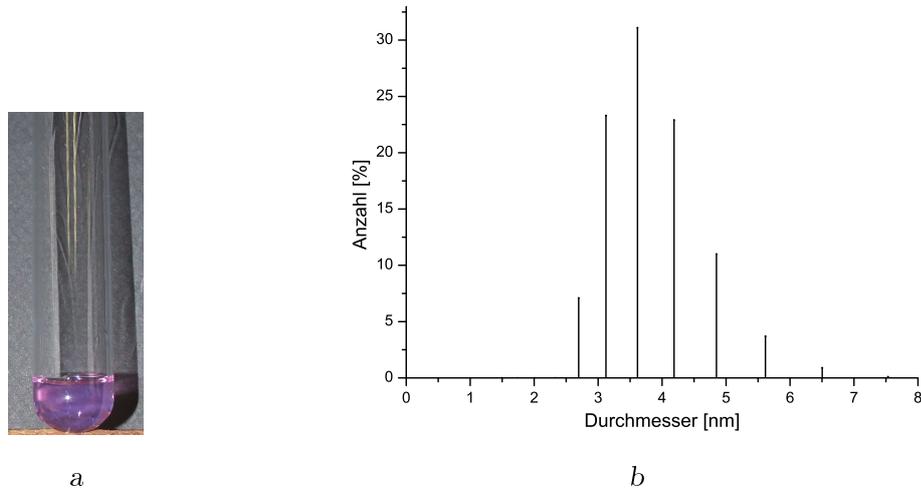


Abb. 5.8: *a*: Foto einer 2,1 molaren methanolischen Lösung redispergierter NdPO₄-Nanopartikel; *b*: Daten der dynamische Lichtstreuung von redispergierten NdPO₄-Nanopartikeln in Methanol

sung der dynamischen Lichtstreuung verdünnt, so dass sich eine Zählrate für das Streulicht von weniger als 350 kilocounts pro Sekunde ergibt. In der Abbildung 5.8b sind die dynamischen Lichtstreudaten aufgetragen. Dabei ist in der anzahl-gewichteten Auftragung zu erkennen, dass der hydrodynamische Durchmesser der Partikel um 4nm liegt. Aufgrund der kurz-kettigen Liganden Ethanphosphonsäure-diethylester und Tributylamin ist dieser Wert nahezu identisch mit der Partikelgröße. Die Größenverteilung ist ähnlich der im Elektronenmikroskop beobachteten (s. Abb: 5.10b). Dies lässt auf eine gute Stabilisierung der Partikel in der Lösung schließen. Die hohe Konzentration der Partikellösung ist ein wichtiger Punkt für die Herstellung der inversen Opale. So kann das Volumen der Infiltrationslösung und die Anzahl der Infiltrationsschritte minimiert werden. Die Charakterisierung der Partikel umfasst mehrere Schritte. Es wird ein Röntgenpulverdiffraktogramm einer fein gemörserten Partikelprobe aufgenommen und anhand dessen kann bestätigt werden, dass die für diese Arbeit synthetisierten Partikel in der Monazit-Struktur kristallisieren. Die Abbildungen 5.9a, 5.9b und 5.10a zeigen Röntgenpulverdiffraktogramme von Phosphat-Nanopartikeln: in Abbildung 5.9a das Diffraktogramm von LaPO₄:Eu, in Abbildung 5.9b von LaPO₄:Tb und in Abbildung 5.10a

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

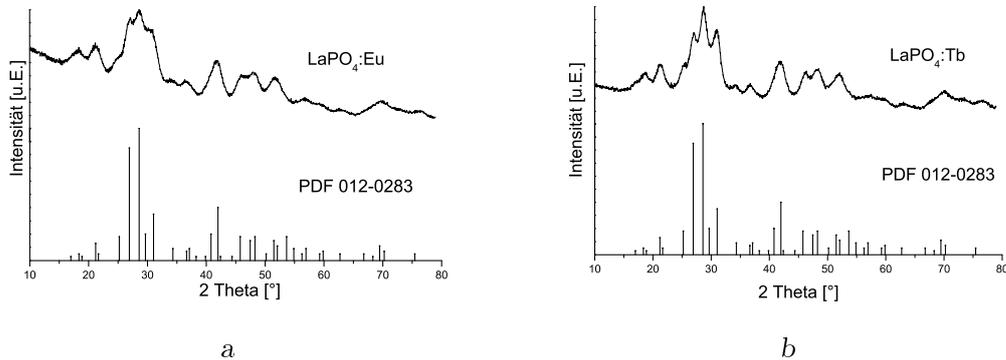


Abb. 5.9: a: Röntgendiffraktogramm von $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ -Nanopartikeln und die PDF-Karte 012-0283; b: Röntgendiffraktogramm von $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikeln und die PDF-Karte 012-0283

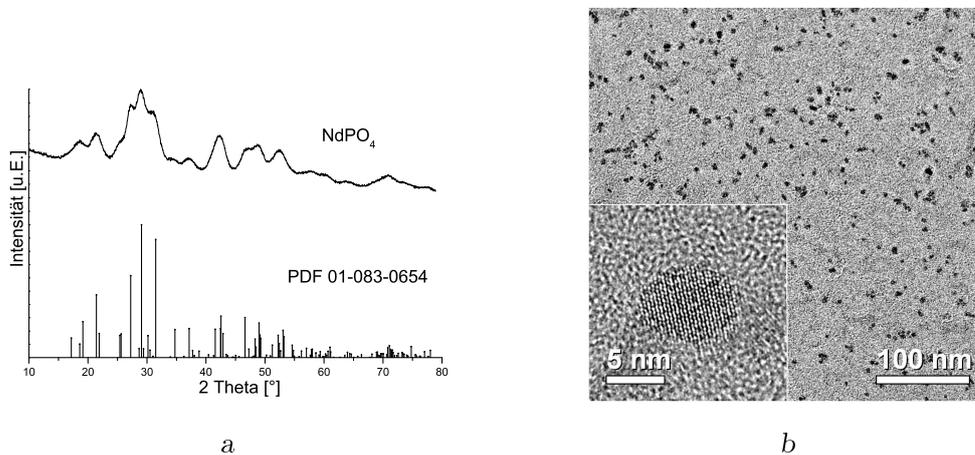


Abb. 5.10: a: Röntgendiffraktogramm von NdPO_4 -Nanopartikeln und die PDF-Karte 01-083-0654; b: TEM-Aufnahme von $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikeln

von NdPO_4 . Unter den Diffraktogrammen ist die Peakposition und Intensität entsprechend der PDF-Daten (powder diffraction file) des jeweilige Lanthanoidphosphats aufgeführt. In den ersten beiden Fällen handelt es sich um die PDF-Daten des reinen Lanthanphosphates und in Abbildung 5.10a um die PDF-Daten von NdPO_4 . Alle Proben zeigen die monoklinen Kristallstrukturen des Monazits. Die durchschnittlichen Partikelgrößen von ca. 5 nm wurden aus den Reflexbreiten der XRD-Daten unter Anwendung der SCHERRER-Formel ermittelt. Dabei handelt es sich um einen Durchschnittswert der gesamten Größenverteilung. Abbildung 5.10b zeigt beispielhaft ein Transmissionselektronenmikroskopie-Bild, bestehend

5 Ergebnisse und Diskussion

aus einer Übersichtsaufnahme und einem eingebetteten Hochauflösungsbild von $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln. Es ist zu erkennen, dass sich die Partikel bei der Präparation auf dem gesamten Grid gleichmäßig verteilt haben und eine Größenverteilung ähnlich der aus Lichtstreuungsmessungen bestimmten aufweisen. Das kleine Bild zeigt ein einzelnes Partikel in Hochauflösung. Gut zu erkennen sind die Netzebenen des Kristallgitters.

Das Fluoreszenzspektrum von terbiumdotierten Lanthanphosphat-Nanopartikeln

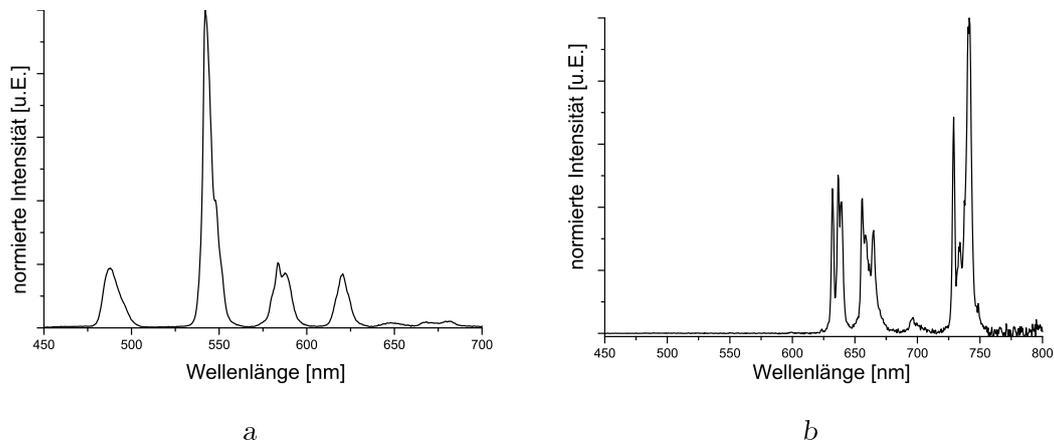


Abb. 5.11: *a*: Emissionsspektrum von $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ Nanopartikeln redispergiert in Methanol. *b*: Emissionsspektrum von $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$ -Nanopartikeln redispergiert in Methanol.

(Abbildung 5.11a) zeigt charakteristische vier Banden, die in ihrer Lage mit den Übergängen der Elektronen von dem ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{n(n=3,4,5,6)}$ übereinstimmen. Dabei liegen die Peaks bei 487nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$), 542nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), 583nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) und 620nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$). Das Fluoreszenzspektrum von europiumdotierten Lanthanphosphat-Nanopartikeln (Abbildung 5.11b) zeigt ebenfalls vier charakteristische Banden, die auf Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ zurückzuführen sind. Diese haben folgende spektrale Positionen: 590nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 611nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 651nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) und 696nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Aufgrund der Natur der f-f-Übergänge bestehen beide Fluoreszenzspektren aus schmalen Peaks, was für die weitere Anwendung der Partikel von Bedeutung ist. Das Kristallfeld um das Dotierungion führt zu einer Aufspaltung der Übergänge, die beim Eu^{3+} direkt und im Fall des Tb^{3+} als

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

Verbreiterung der Peaks zu beobachten ist.

5.1.3 Darstellung von inversen Opalen

Dem Schema in Abbildung 5.1 folgend werden für die Herstellung der inversen Opale im ersten Schritt die PMMA-Kugeln zu einer Opalstruktur „gestapelt“, indem die PMMA-Suspension bei 50°C eintrocknet wird. Dabei kommt es durch Selbstorganisation der Kugeln zur Ausbildung einer opalinen Struktur (siehe Abbildung 5.12). Für den Fall, dass die Struktur eine dichteste Kugelpackung bildet, zeigt sich in der [111]-Richtung der opalinen Struktur eine glänzende Oberfläche und die vom natürlichen Opal bekannten Farbeffekte, die durch den sogenannten BRAGG-Reflex hervorgerufen werden. Dies ist nur möglich, weil die Kugeln eine geringe Größenverteilung aufweisen und, wie in der Literatur beschrieben, hängt die Qualität der Opale direkt mit der Größenverteilung der Kugeln zusammen [24, 83]. Die trockenen, getemperten PMMA-Kugelstapel werden mit ei-

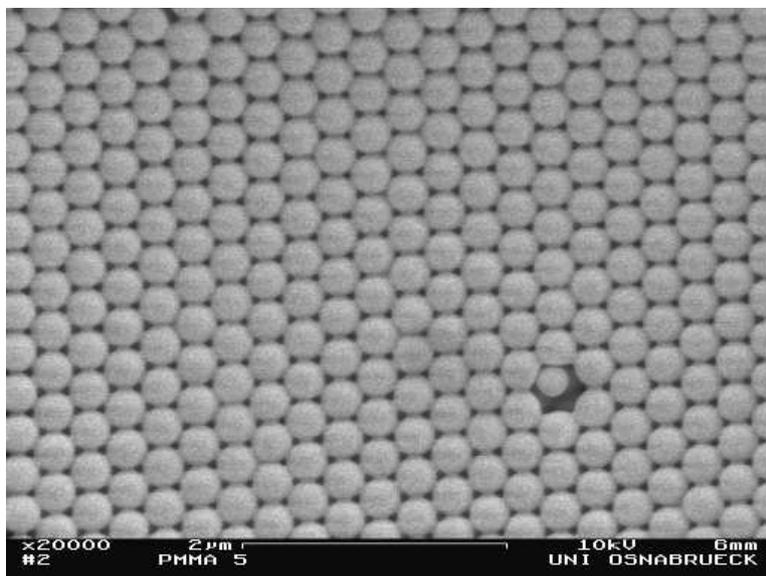
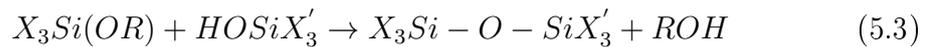
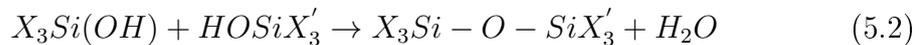
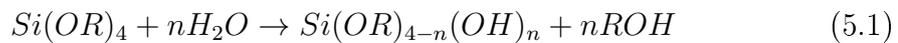


Abb. 5.12: REM-Aufnahme eines Opals

nem Gemisch aus einer hochkonzentrierten, kolloidalen Nanopartikel-Lösung und

5 Ergebnisse und Diskussion

vorhydrolysiertem TMOS (Tetramethylorthosilikat) als Binder befüllt. Im Laufe der Arbeit hat sich gezeigt, dass eine vollständige Hydrolyse der TMOS-Lösung sehr wichtig ist, denn beim Calcinieren wurde sehr häufig eine Verkohlung der Proben beobachtet; diese war um so stärker, je weniger das TMOS vorhydrolysiert wurde. In Abbildung 5.13 ist ein Beispiel eines inversen Opals mit Kohlenstoffrückständen zu sehen. Für die Beschreibung der Hydrolysereaktion können drei Gleichungen angegeben werden.



Die erste Reaktionsgleichung (Gleichung 5.1) beschreibt die Hydrolyse von TMOS und Wasser zu Kieselsäure und Methanol. Die Hydrolyse kann durch einen Katalysator (Säure oder Base) gesteuert werden und ist temperaturabhängig. Die Gleichungen 5.2 und 5.3 beschreiben die Kondensation, die Vernetzung einzelner Moleküle unter Freisetzung von Wasser oder Methanol. Bei diesen chemischen Reaktionen gilt, dass die Kondensation bereits erfolgt, bevor alle RO-Reste hydrolysiert worden sind. Die Kinetik des Sol-Gel-Prozesses wird ebenso wie die Struktur der Gelprodukte durch Katalysatoren stark beeinflusst. Bei einem pH-Wert von 2 bis 6 erfolgt die Bildung von Dimeren nur sehr langsam, aber diese entstandenen Dimere reagieren dann bevorzugt mit einem Monomer zu einem Trimer. Weiteres Wachstum erfolgt durch Ablagerung niedermolekularer Aggregate unter Bildung von Ketten und Netzwerken. In der Nähe des isoelektrischen Punktes - die Moleküle können nicht mehr im elektrischen Feld wandern - werden die Partikel 2-4nm groß. Bei einem pH-Wert grösser 7 läuft das Wachstum über die Anlagerung von Monomeren an größere Aggregate ab, denn die Zwischenprodukte liegen zum Großteil ionisiert vor, so dass sie sich abstoßen. Partikel mit

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

einer Größe von 1-2nm sind in wenigen Minuten gebildet und reifen über einen Wachstumsprozess, der OSTWALD-Reifung, zu größeren Partikeln heran^[84].

Für die Synthese der inversen Opale wurde das vorhydrolysierte, klare und niederviskose Sol und die klare kolloidale Partikellösung zusammengeführt und in die Hohlräume der Kugelstapel (Darstellung Abschnitt 4.2.2) infiltriert.

Durch eine Nachbehandlung der Proben mit einer wässrigen Ammoniaklösung



Abb. 5.13: Foto eines inversen Opals mit Kohlenstoffrückständen

wird eine vollständige Hydrolyse / Kondensation erreicht. Dazu werden die getrockneten infiltrierten Opale für 1 Stunde mit Ammoniaklösung überschichtet und anschließend getrocknet. Die vollständige Kondensation (Gleichungen 5.2, S. 46) scheint die Bildung von Kohlenstoff-Rückständen während des Calcinierens stark zu reduzieren. Anschließend sind die Hohlräume zwischen den Kugeln mit einer Mischung aus wasserhaltigem, amorphen SiO_2 und eingelagerten Partikeln gefüllt. Abschließend müssen die PMMA-Kugeln durch Calcinieren entfernt werden. Dieser Prozess der Calcinierung besteht aus zwei Arbeitsschritten: Die Proben werden unter Vakuum in mehreren Schritten auf 380°C für mehrere Stun-

5 Ergebnisse und Diskussion

den erhitzt, dabei depolymerisiert das PMMA-Polymer^[81]. Nach dem Abkühlen werden die Proben in einem Ofen unter Luftatmosphäre erst auf 350°C für mindestens 6h und anschließend auf 650°C für mindestens 6h erhitzt. Wird die Probe, wie oben beschrieben, mit der Ammoniaklösung behandelt, kann auf die Depolymerisation im Vakuum auch verzichtet werden. Nach dem Abkühlen der Probe liegt der inverse Opal vor. Es stellt einen genauen Negativabdruck der Opalstruktur der PMMA-Kugeln dar. In Abbildung 5.14 ist eine REM-Aufnahme eines in-

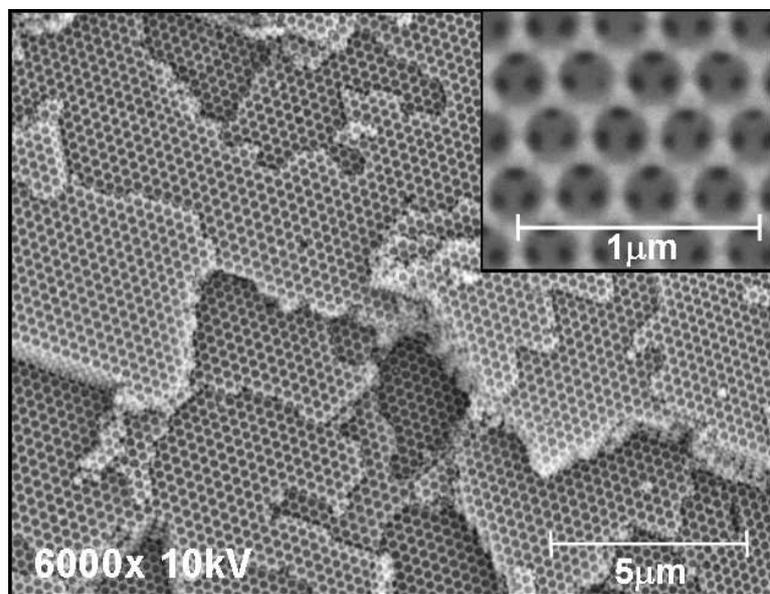


Abb. 5.14: REM Aufnahme eines inversen Opals

versen Opals zu sehen, welche sich in ein Übersichtsbild und eine hoch aufgelöste Aufnahme (in der rechten oberen Ecke) unterteilt. Es ist bei der Übersichtsaufnahme sehr gut zu erkennen, dass sich die Stapelung über mehrere Ebenen erstreckt, denn sonst wäre die „Terrassenbildung“ nicht so zu erkennen. Im Hochauflösungsbild sind die ehemaligen Kontaktpunkte der PMMA-Kugeln des Opals als schwarze Punkte zu sehen und bilden in dem inversen Opal Durchgänge von einem Hohlraum zum anderen. In jedem Hohlraum gibt es 12 dieser Übergänge zu daneben liegenden Hohlräumen, begründet durch die dichteste Kugelpackung des Opals. Diese Kanäle zwischen den sphärischen Hohlräumen sind nicht un-

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

endlich dünn wie für perfekt harte Kugeln erwartet. Da nur verformte Kugeln in solchen Strukturen größere Berührungsflächen haben, weisen die REM-Bilder auf die Deformation der Kugeln im Stapel hin, die im Einklang mit der Bestimmung des Volumenanteils der Kugeln im Kapitel 5.2 steht.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Phänomen bei den inversen Opalen

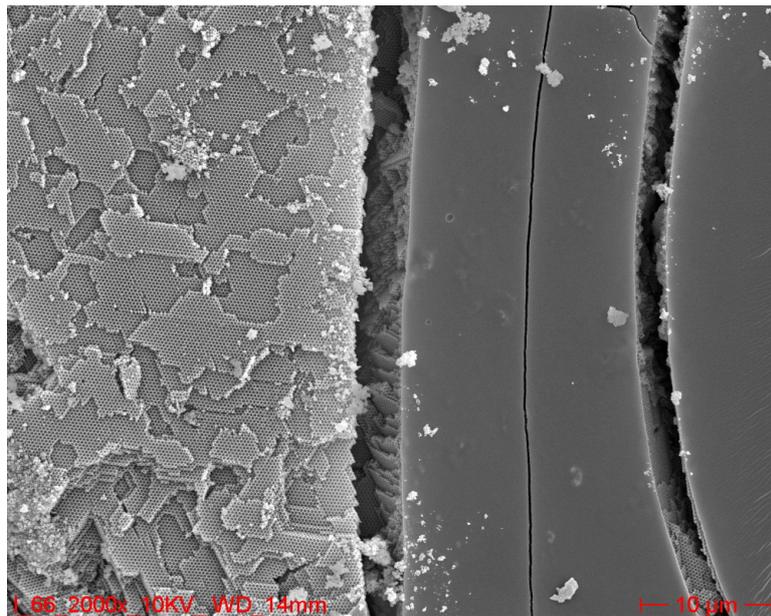


Abb. 5.15: REM Aufnahme eines inversen Opals

beobachtet worden. In den REM-Aufnahmen zeigt sich häufig, dass die Strukturen einen „Deckel“ aufweisen. Unter dem „Deckel“ ist die dreidimensionale inverse Opalstruktur sehr gut zu erkennen (Abbildung 5.15). Es sind zwei mögliche Ursachen dafür denkbar: zum einen könnte die Templatstruktur mit zu viel Infiltrationslösung befüllt worden sein, so dass sich auf der Oberfläche eine geschlossene SiO_2 -Schicht bilden konnte. Die andere Ursache könnte bei den durch die Vorhydrolyse hergestellten SiO_2 -Kolloiden liegen. Sind ein Teil der gebildeten Kolloide zu groß, so können diese nicht in die Zwischenräume gelangen und bleiben oben auf der Struktur liegen. Nach dem Calcinieren würde man dann ebenfalls den beobachteten „Deckel“ erhalten.

5 Ergebnisse und Diskussion

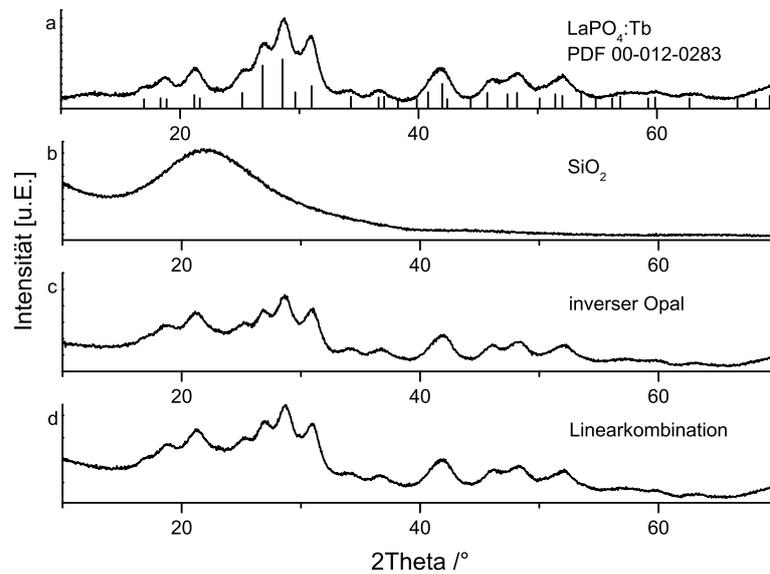


Abb. 5.16: XRD: a) XRD von $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ mit einer PDF-Karte für LaPO_4 (PDF 00-012-0283) unterlegt, b) XRD eines inversen Opals aus SiO_2 , c) XRD eines inversen Opals mit 80Gw.-% $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ und 20Gw.-% SiO_2 und d) Linearkombination der XRD a) und b)

Das bei der Herstellung der inversen Opale verwendete Sol aus vorhydrolysiertem SiO_2 und den Nanopartikeln^[85] härtet komplett aus, und beide Bestandteile liegen durchmischt vor. Bei einem Gewichtsverhältnis von 70 Gw.-% Partikel und 30 Gw.-% SiO_2 ist es interessant zu klären, ob sich die Partikelgröße beim Calcinieren der PMMA-Kugeln bei 650°C verändert. Auf Grund der unterschiedlichen Dichten beider Materialien (SiO_2 $\rho \approx 2,2$ und NdPO_4 $\rho \approx 4,5$) ergibt sich ein Volumenverhältnis von ca. 50% für beide Bestandteile dieser Mischung. Eine Aussage über den Einfluss des Calcinierens lässt sich mit Hilfe eines Röntgenpulverdiffraktogramms machen, denn um so größer die Partikel, desto schmäler sind die Reflexionspeaks, bei gleichbleibender Position der Peaks. Sollte es zu einer Vergrößerung der Partikel, z.B. durch Zusammenwachsen kommen, so sind die zu erwartenden Reflexionspeaks beim inversen Opal schmäler als von der Pulverprobe der Partikel vor dem Calcinieren.

In Abbildung 5.16 sind vier Diffraktogramme zu sehen, Teil a zeigt ein Diffrakto-

5.1 Darstellung der inversen Opale aus Nanopartikel

gramm einer nanokristallinen $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ - Probe, unterlegt mit der PDF-Daten von LaPO_4 . Mit Hilfe der DEBYE-SCHERRER-Formel lässt sich eine Größe von ca. 5 nm ermitteln. Der Abbildungsteil b zeigt ein Diffraktogramm eines gemörserten inversen Opals aus reinem SiO_2 , unter gleichen Bedingungen hergestellt wie alle anderen inversen Opale. Aus diesem Diffraktogramm ist abzulesen, dass es sich hierbei um eine amorphe Struktur handelt, denn es ist nur ein breiter Peak, im Bereich von 15° bis 35° zu erkennen. Im dritten Teil dieser Abbildung, dem Teil 5.16 c, ist das Diffraktogramm eines gemörserten inversen Opals aus $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ und SiO_2 , in der bekannten Zusammensetzung, zu sehen. Es sind wieder die Reflexe des $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ zu erkennen, und es ist zu sehen, dass die Breite der Peaks gleich geblieben ist. Die Partikel wachsen also unter diesen Bedingungen nicht zu größeren Einheiten zusammen. In diesem Diffraktogramm ist außerdem zu erkennen, dass bei einem 2θ -Wert von 35° das Diffraktogramm eine erhöhte Grundlinie aufweist, dies lässt sich mit dem breiten Peak des amorphen SiO_2 erklären. In Abbildung 5.16 d ist eine Linearkombination der Diffraktogramme a und b zu erkennen. Es ist sehr gut zu erkennen, dass das errechnete Diffraktogramm dem in Abbildung 5.16 c sehr gut entspricht. Die rechnerischen Anteile von SiO_2 und LaPO_4 in der Linearkombination unterscheiden sich von denen des Infiltrationsgemisches ein wenig auf Grund der unterschiedlichen Streuung der Röntgenstrahlen an Si, P und La-Atomen.

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

Im folgenden Abschnitt wird das Reflexionsverhalten, die Fluoreszenz und die Absorption der aus Nanopartikel bestehenden Opale untersucht. Das Reflexionsverhalten wird vor allem zur strukturellen Charakterisierung der opalinen Struktur verwendet.

5.2.1 Charakterisierung der photonischen Struktur über das Reflexionsverhalten

Opale aus PMMA-Kugeln

Nach der Herstellung der PMMA-Kugeln und deren Selbstorganisation zu einer opalinen Struktur mit einer dichtesten Kugelpackung kann die Größe der Kugeln mit Hilfe der Reflexionsmessung an der [111]-Oberfläche der Proben bestimmt werden. Das Reflexionsspektrum wird, wie im experimentellen Teil beschrieben, mit einem speziellen Y-Lichtleiter aufgenommen, der in den Proben-Strahlengang eines Zweistrahlabsorptionsspektrometers integriert ist. Alle Messungen werden gegen einen spektroskopischen Standard (Spektral¹) gemessen. Das Maximum des Braggreflexes in Abbildung 5.17 liegt bei ca. 650nm, der Brechungsindex von PMMA beträgt 1,48 und daraus lässt sich mit Hilfe der Gleichung 3.20 (S. 22) ein Kugeldurchmesser von ca. 290nm errechnen. Aus der Bragg-Gleichung geht jedoch hervor, dass die Lage des Peaks nicht nur von der Größe der Kugeln sondern auch von dem Volumenfaktor der Kugeln abhängt^[86, 87, 88]. Das Herstellungsverfahren der opalinen Struktur beinhaltet das Tempern der Proben im Ofen^[89] bei 100°C. Es wurde deshalb zunächst untersucht, ob dies Einfluss auf das Volumenverhältnis nimmt. Dem Gesetz von BRAGG (Gleichung 3.20, S. 22) ist zu entnehmen, dass die Lage des Peaks vom effektiven Brechungsindex des betrach-

¹Dieser Weißstandard wird aus einem auf PTFE basierenden, diffus reflektierenden, weißen Material mit einer amorphen Struktur hergestellt. Der Weißstandard ist in der Lage, Licht im Bereich von 250-2500nm mit mehr als 95% zu reflektieren.

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

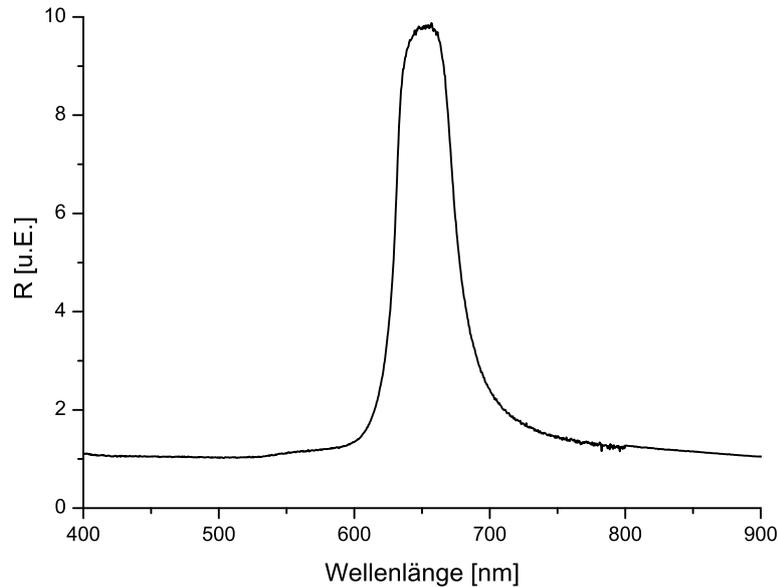


Abb. 5.17: *Bragg-Reflex einer Opalstruktur*

teten System abhängt. Ändert sich in einem System der effektive Brechungsindex, indem die Zwischenräume z.B. mit einem Lösungsmittel gefüllt werden, so ändert sich die Lage des Braggpeaks. Die Lage des Braggpeaks ändert sich dabei spezifisch zum Volumen der Zwischenräume im Opal, denn je größer das Volumen zwischen den Kugeln, um so mehr Lösungsmittel kann vom Opal aufgenommen werden und so mehr ändert sich der effektive Brechungsindex. Für die Messungen werden zwei verschiedene opaline Strukturen durch Eintrocknen von zwei PMMA-Suspensionen mit unterschiedlicher Kugelgrößen hergestellt. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Qualität der Probe statistisch überall gleich ist, wird je Kugelgröße ein kleines Bruchstück vorm Tempern der Probe entnommen. Der Rest der Proben wird für eine Stunde getempert. Jede der vier Proben (zwei ungetemperte und zwei getemperte) wird an Luft und mit zwei Lösungsmitteln gefüllt vermessen. Somit ergeben sich für jede Probe drei Reflexionsmessungen. In Abbildung 5.18 sind diese drei Reflexionsmessungen für den Opal 1 (ungetempert) dargestellt. Die erste Messung wird an der trockenen, also mit Luft ($n = 1$) gefüllten, Probe vorgenommen, für die zweite Messung wird die

5 Ergebnisse und Diskussion

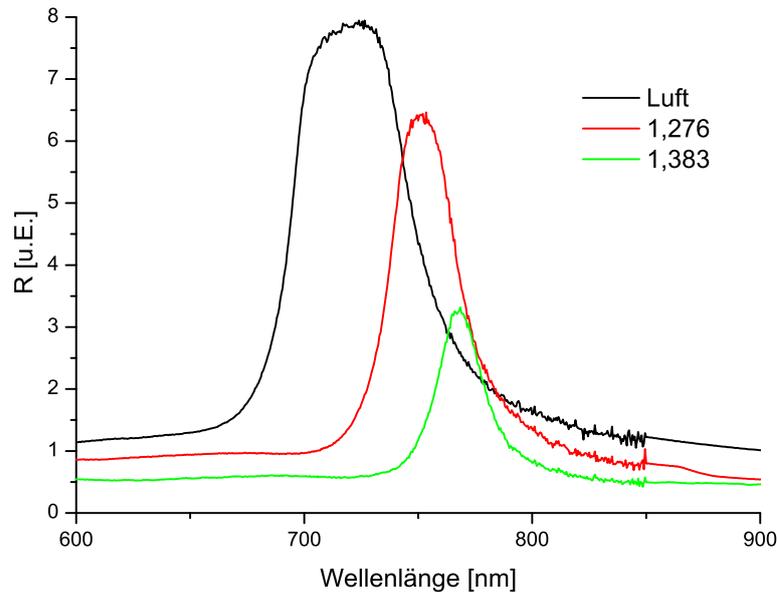


Abb. 5.18: Braggreflex des trockenen und mit zwei Lösungsmitteln befüllten Opal 1 (nicht gesintert). Die Legende zeigt die Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel (schwarze: Luft, rote: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran und grüne: 1-Propanol). Mit der Änderung des Brechungsindex des Lösungsmittels kommt es zur Verschiebung der Peakposition.

Probe mit Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran ($n = 1,276$) gefüllt und bei der dritten Messung mit 1-Propanol ($n = 1,383$). Mit zunehmendem Brechungsindex des Lösungsmittels verschiebt sich die Peakposition zu längeren Wellenlängen^[90, 91]. Die Intensität der Peaks und die Peakbreite verändern sich ebenfalls, sie werden geringer. Wertet man die Peakposition mit Hilfe der Gleichung 3.21 aus und trägt die Daten in einem entsprechenden Diagramm auf, so erhält man Abbildung 5.19. Hierbei wird $\sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \lambda_{max} / n_{ZW}$ gegen $1 - \frac{n_{Kugel}}{n_{ZW}}$ aufgetragen, der Schnittpunkt mit der y-Achse ist gleich D und aus dem Anstieg $-\phi \cdot D$ der Gerade kann der Volumenanteil des Hohlraums leicht errechnet werden. Für dieses Beispiel ergibt sich eine Kugelgröße von ca. 317nm und ein Volumenanteil des Hohlraums von ca. 23%. Es ist zu erkennen, dass dieser Wert nicht dem der Theorie von 26% entspricht. Eine Erklärung ist, dass es sich bei diesen PMMA-Kugeln um ein weiches, flexibles Material handelt und es bei der Selbstorganisation in eine dichteste Kugelpackung zur Verformung der Kugeln in Richtung eines Dodekaeders

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

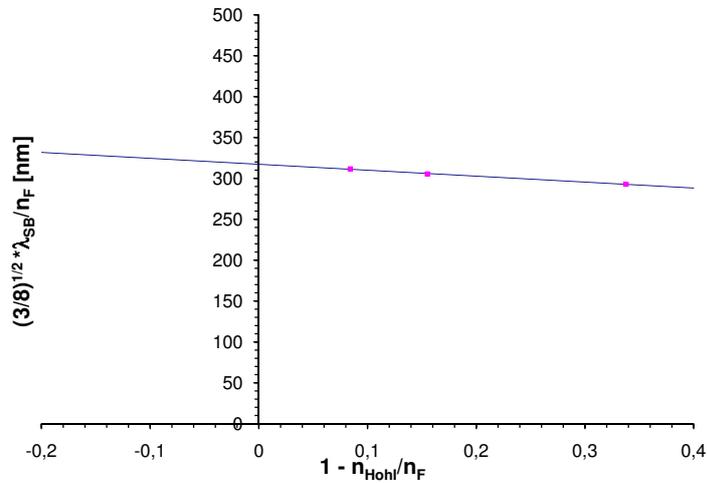


Abb. 5.19: Auswertung der Reflexionsmessungen an dem Opal 1 (nicht gesintert) aus Abb.5.18. Die magentafarbenen Kästchen sind die Messwerte und mit Hilfe der eingefügten Ausgleichsgeraden kann d abgelesen werden. Außerdem zeigt sie den linearen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex des Hohlraums und der Position des Reflexionspeaks

kommt^[62]. Wird dieser Effekt durch die höheren Temperaturen beim Tempern noch verstärkt? Dazu wurden die in Abbildung 5.18 und 5.19 zusammengefassten Experimente mit dem bei 100°C getemperten Opal 1 wiederholt. Die Abbildung 5.20 zeigt die dazugehörigen Reflexionsmessungen des getemperten Opal 1. Es ist hier ebenfalls die Änderung der Lage des Peakmaximums durch Änderung des effektiven Brechungsindex zu beobachten. Trägt man die Änderung der Lage des Peaks gegen die Änderung des Brechungsindex auf, so kann wie in Abbildung 5.21 auch hier das Volumen des Zwischenraums ermittelt werden. Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse lässt sich wiederum der Kugeldurchmesser ablesen. Der Wert von 317nm lässt erkennen, dass dieser durch das Tempern des Opal 1 nicht verändert wird. Aus dem Anstieg der Ausgleichsgerade kann in diesem Fall ein Hohlraumvolumen von 22,3% ermittelt werden, was sich in der Größenordnung der Probe vor dem Tempern befindet. Durch das Tempern wird keine signifikante Änderung des Hohlraumvolumens herbeigeführt. Der ermittelte Kugeldurchmesser lässt sich zudem durch das REM-Bild in Abbildung 5.22 be-

5 Ergebnisse und Diskussion

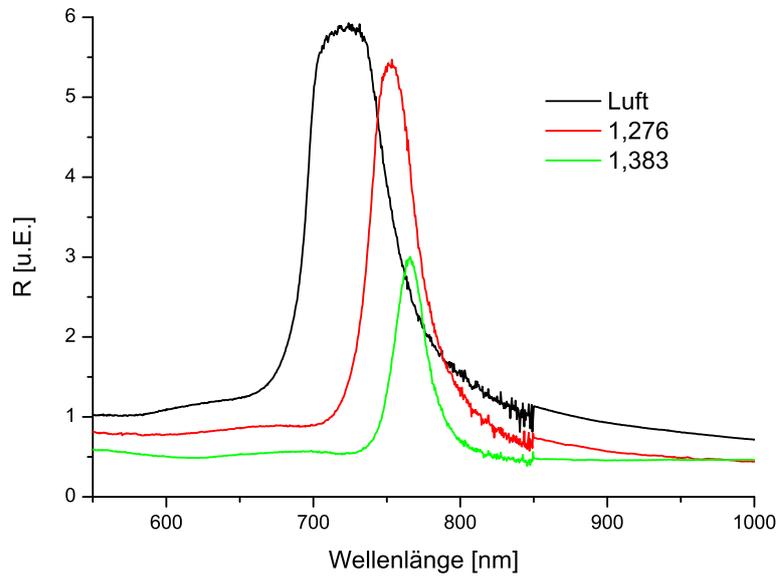


Abb. 5.20: Braggreflex des trockenen und mit zwei Lösungsmitteln befüllten Opal 1 (gesintert). Die Legende zeigt die Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel (schwarze: Luft, rote: Perfluoro-compound FC-75 und grüne: 1-Propanol).

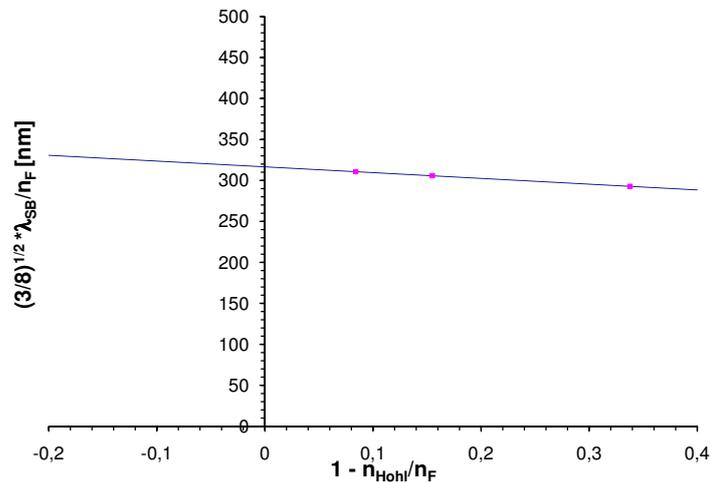


Abb. 5.21: Auswertung der Reflexionsmessungen an dem Opal 1 (gesintert) aus Abb:5.20. Die magentafarbenen Kästchen sind die Messwerte und mit Hilfe der eingefügten Trendlinie kann D abgelesen werden.

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

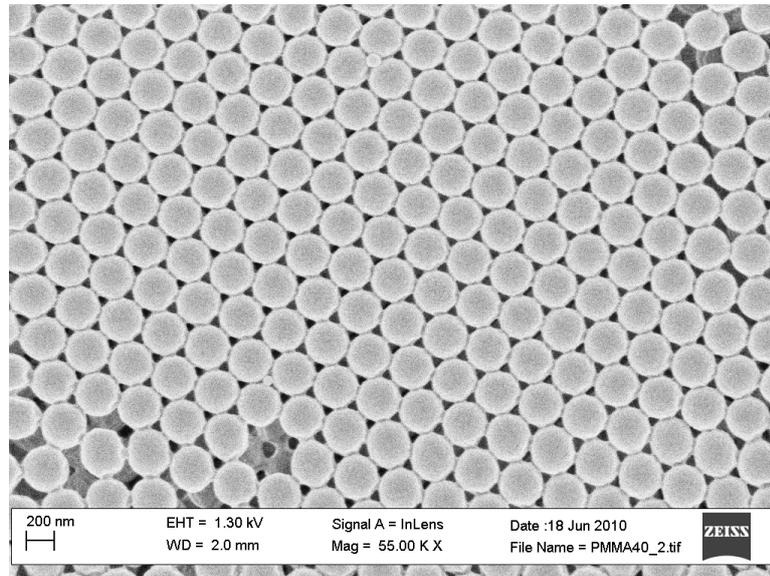


Abb. 5.22: REM-Aufnahme des Opals 1 (gesintert) der Abb:5.18.

stätigen. Hier ist ein Kugeldurchmesser von 325nm ermittelt worden. Der Fehler von etwa 2,5% ist also trotz des stark vereinfachten Modells, welches Gleichung 3.21 zugrunde liegt, gering.

Die Analysemethode wurde auch an der zweiten Probe, dem Opal 2, durchgeführt. Die Reflexionsspektren können der Abbildung 5.23 entnommen werden. Es ist wiederum die Änderung der Peakposition mit der Änderung des effektiven Brechungsindex zu erkennen. Aus der Auftragung in Abbildung 5.24 lässt sich für diesen Opal 2 einen Kugeldurchmesser von 362nm und ein Zwischenraumvolumen von 21,3% ermitteln. Die Abbildungen zum getemperten zweiten Opal, Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26 zeigen ebenfalls, dass auch hier durch das Tempern kein Einfluss auf die Kugelgröße (ca. 360nm) genommen wird. Es ist auch hier für das Hohlraumvolumen (ca. 21,5%) keine signifikante Veränderung festzustellen. Anhand der REM-Aufnahme aus Abbildung 5.27 lässt sich ein Kugeldurchmesser von 368nm ermitteln, und das bestätigt das Ergebnis der Reflexionsmessungen. Es konnte gezeigt werden, dass Opale, hergestellt aus PMMA-Kugeln, bei Reflexionsmessungen abhängig von ihrer Kugelgröße einen BRAGG-Reflex zeigen. Befüllt man die Zwischenräume mit geeigneten Lösungsmitteln, so ist eine Änderung der

5 Ergebnisse und Diskussion

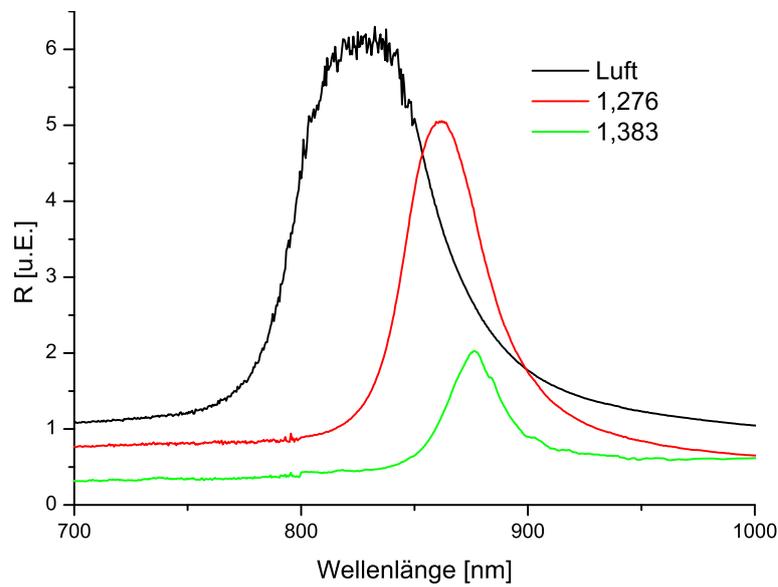


Abb. 5.23: Braggreflex des Opals 2 (nicht gesintert). Die Messungen wurden am trockenen Opal 2 und befüllt mit Lösungsmitteln (schwarze Linie: Luft, rote Linie: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran und grüne Linie: 1-Propanol) druchgeführt.

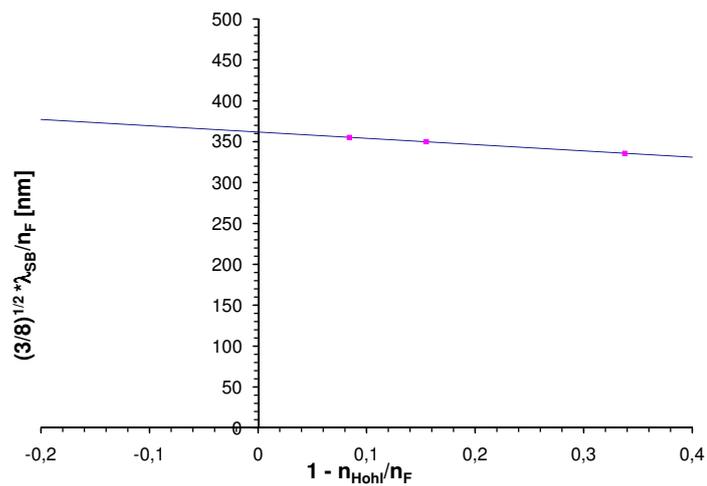


Abb. 5.24: Auswertung der Reflexionsmessung am Opal 2 (nicht gesintert) aus Abb:5.23

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

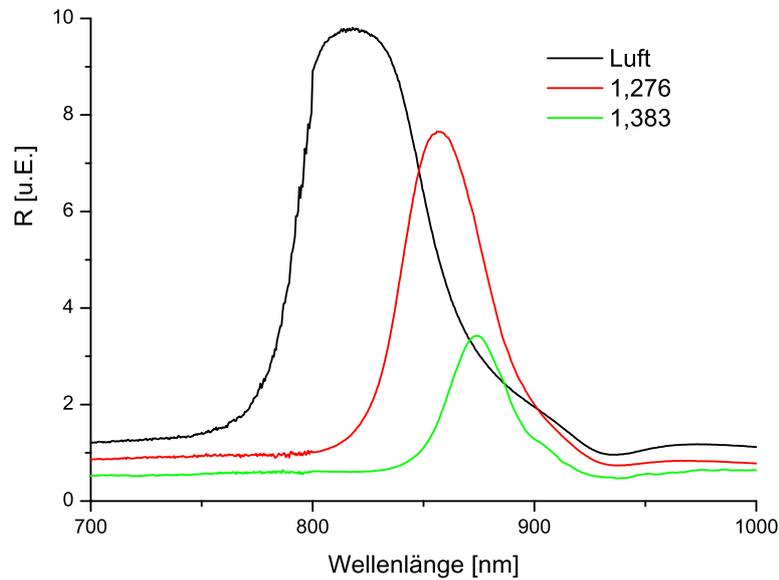


Abb. 5.25: Braggreflex des Opals 2 (gesintert). Die Messungen wurden am trockenen Opal 2 und befüllt mit Lösungsmitteln (schwarze Linie: Luft, rote Linie: Perfluoro-compound FC-75 und grüne Linie: 1-Propanol) durchgeführt.

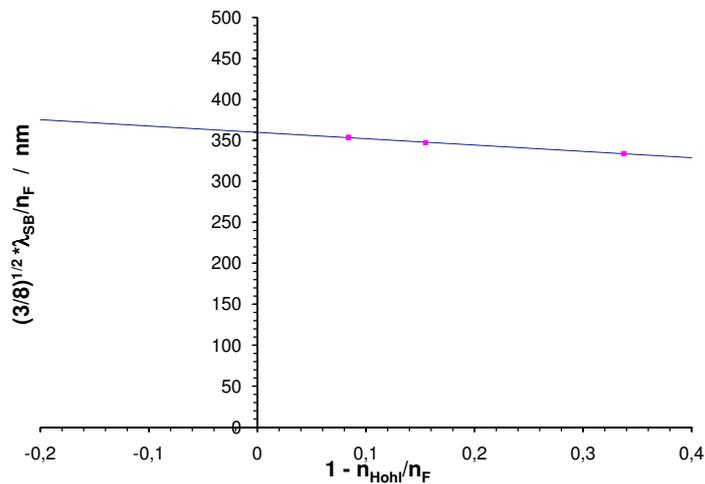


Abb. 5.26: Auswertung der Reflexionsmessung am Opal 2 (gesintert) aus Abb:5.25. Die magentafarbenen Kästchen sind die Messwerte und mit Hilfe der eingefügten Trendlinie kann D abgelesen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

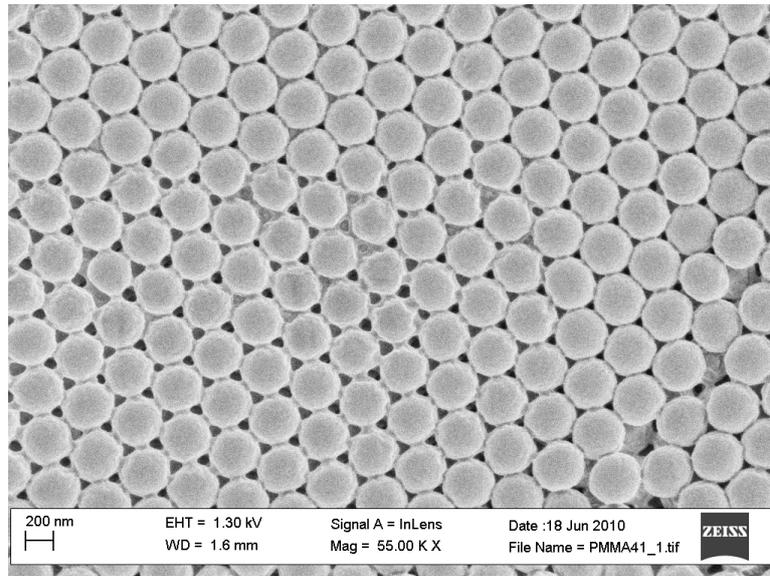


Abb. 5.27: REM-Aufnahme des Opals 2 (gesintert) der Abb:5.23

Reflexionspeaks zu beobachten. Wertet man diese Änderung aus, so kann der Kugeldurchmesser und das Volumen des Zwischenraums ermittelt werden.

	Opal 1	Opal 2
Nummer Laborbuch	PMMA 40	PMMA 41
Menge MMA (ml)	100	150
Menge Initiator (g)	0,4719	0,4722
Reaktionstemperatur (°C)	80	80
Tempern (100°C)	1h	1h
Abbildungen	5.18, 5.19, 5.20, 5.21	5.23, 5.24, 5.25, 5.26

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der diskutierten Opale

Inverse Opale

Auch die inversen Opale, deren Darstellung in Abschnitt 5.1.3 beschrieben wurde, können durch Reflexionsmessungen charakterisiert werden. In Abbildung 5.28 ist das Reflexionsspektrum eines inversen Opals zu sehen. Das Peakmaximum

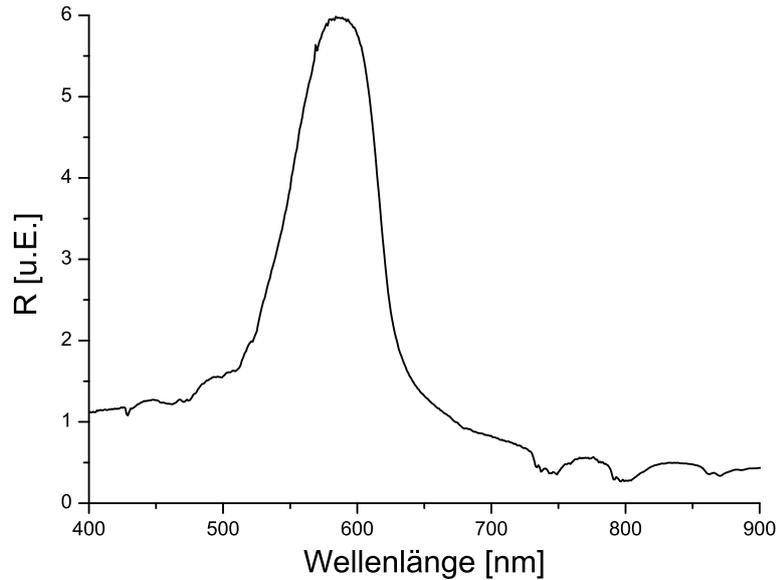


Abb. 5.28: Reflexionsspektrum eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2

des BRAGG-Reflexes liegt hier bei 590nm. Durch die Verwendung von NdPO_4 -Nanopartikeln sind im Reflexionsspektrum (Abbildung 5.28) zusätzlich die Absorptionsbanden von NdPO_4 zu erkennen. Eine nähere Betrachtung der Absorptionsbanden erfolgt in Abschnitt 5.2.3 (S. 83). Mit Hilfe der Gleichung 3.20 (S. 22) lässt sich erklären, dass durch die Änderung des effektiven Brechungsindex sich die Lage des Stopbandes beeinflussen lässt, wie es in Abschnitt 5.2 (S. 52) für die opalinen Strukturen gezeigt wurde.

Da die inverse Opalstruktur nicht aus organischem Material besteht, ist die Auswahl der für diese Messungen verwendbaren Lösungsmittel größer. Mit geeigneten Lösungsmitteln ist sogar ein reversibler Übergang zwischen Opalstruktur und inverser Opalstruktur möglich. In Abbildung 5.29a ist dazu der Ausgangszustand

5 Ergebnisse und Diskussion

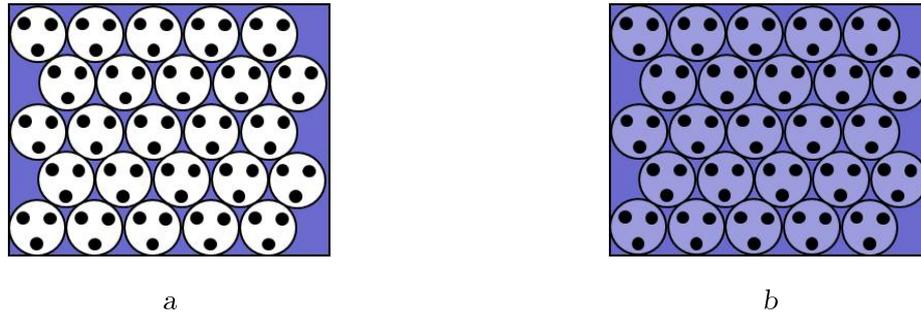


Abb. 5.29: *a*: Schematische Darstellung eines trockenen inversen Opals (weiße Füllung der Kreise). Die Reflexionsmessungen an diesem inversen Opal ergeben einen Peak abhängig von der Hohlraumgröße. *b*: Schematische Darstellung eines mit einem Lösungsmittel befüllten inversen Opals. Der Brechungsindex des Lösungsmittels ist geringer (hellblaue Füllung der Kreise) als der Brechungsindex des Feststoffes des inversen Opals, somit sind die Netzebenen bei optischen Messungen gut „sichtbar“.

dargestellt, ein trockener inverser Opal. Die größeren weißen Kreise stellen die Hohlräume dar, und die kleinen schwarzen Kreise darin stellen die Übergänge zu den benachbarten Hohlräumen dar und kennzeichnen die früheren Kontaktstellen der PMMA-Kugeln in der Opalstruktur. Die schematische Darstellung daneben, Abbildung 5.29b, zeigt den gleichen inversen Opal nach der Befüllung der Hohlräume mit einem Lösungsmittel, dessen Brechungsindex kleiner als der des Feststoffes ist (hellblaue Füllung der Kreise). Der Unterschied der Brechungsindizes zwischen dem Feststoff und den Hohlräumen ist gesunken, die Opalstruktur bleibt jedoch invers. In Abbildung 5.30a ist wieder der inverse Opal zu sehen, jetzt mit einem Lösungsmittel gefüllt, welches den gleichen Brechungsindex hat wie der Feststoff in Abbildung 5.29b. Durch die Wahl dieses Lösungsmittels (gleiche Farbe wie der Feststoff des inversen Opals) gibt es nun keinen Unterschied mehr zwischen den Brechungsindizes des festen Material und der Hohlräume. Dadurch „verschwinden“ optisch die Netzebenen, so dass keine Beugung an diesen mehr stattfinden kann. Die letzte Abbildung (5.30b) zeigt den inversen Opal gefüllt mit einer Flüssigkeit, die einen hohen Brechungsindex (dunkellila Füllung der Kreise) hat, höher als der des Feststoffs. Dadurch sind die Netzebenen op-

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

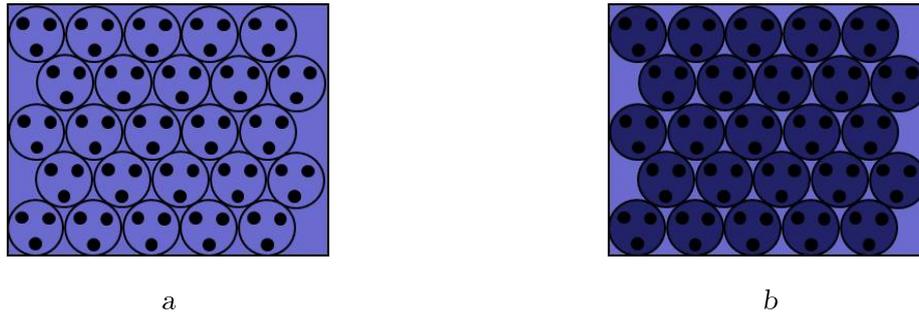


Abb. 5.30: a: Schematische Darstellung eines mit einem Lösungsmittel befüllten inversen Opals. Hier sind die Brechungsindizes der Lösungsmittels und des Feststoffes des inversen Opals gleich (Füllfarbe der Kreise und Umgebung gleich). Bei Reflexionsmessungen sind die Netzebenen nicht mehr „sichtbar“. b: Schematische Darstellung eines mit einem Lösungsmittel befüllten inversen Opals. Hier ist der Brechungsindex des Lösungsmittels größer (dunkellila Füllung der Kreise) als der des Feststoffes des inversen Opals. Bei Reflexionsmessungen kommt es wieder zur Ausbildung eines Peaks, denn die Netzebenen sind wieder „sichtbar“.

tisch wieder sichtbar und es kommt wieder zu Beugungen an den Netzebenen. Jetzt liegt keine inverse Struktur mehr vor, sondern eine Opalstruktur, denn die Hohlräume weisen jetzt den höheren Brechungsindex auf, wie es im letzten Abschnitt 5.2.1 der Fall war. Dieser Übergang von der regulären zur inversen Opalstruktur kann zur Bestimmung des Brechungsindex des Feststoffes verwendet werden. Dazu wurden drei inverse Opale untersucht. Der erste ist ein inverser Opal aus reinem, amorphem SiO_2 , der keine zusätzlichen Absorptionsbanden aufweist. Die anderen beiden inversen Opale wurden mit Hilfe unterschiedlich großer PMMA-Kugeltemple hergestellt und bestehen aus NdPO_4 und amorphem SiO_2 . Für die Reflexionsmessungen werden die inversen Opale, wie die Opalstrukturen in Abschnitt 5.2.1, mit Lösungsmitteln gefüllt. Die Lösungsmittel weisen wieder unterschiedliche Brechungsindizes auf. Für alle drei Beispiele sind die verwendeten Lösungsmittel mit ihrem Brechungsindex in der Legende der jeweiligen Abbildung aufgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind immer mit den gleichen Farben in den Spektren aufgeführt: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran (rote Linie), 1-Propanol (grüne Linie), 1-Octanol (dunkelblaue Linie), 1,1,2,2-

5 Ergebnisse und Diskussion

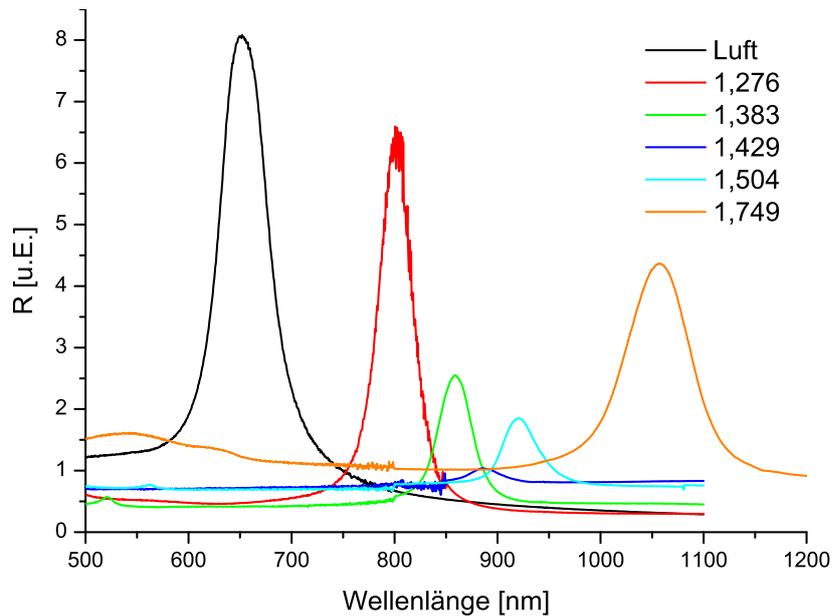


Abb. 5.31: Reflexionsspektrum eines inversen Opals aus SiO₂ befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln. In der Legende sind die Lösungsmittel mit ihren Brechungsindizes aufgeführt (schwarz: Luft, rot: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran, grün: 1-Propanol, blau: 1-Octanol, hellblau: Tetrachloroethylen und orange: Diiodmethan) (inverser Opal 1) Mit der ansteigendem Brechungsindex des Lösungsmittels kommt es zur Verschiebung der Peakposition zu größeren Wellenlängen.

Tetrachlorethan (gelbe Linie), Tetrachloroethylen (hellblaue Linie), Mischung 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan (magenta Linie), Mischung 1:2 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan (braune Linie) und Diiodmethan (orange Linie). Für diese spezielle Messung wurde nur der Messbereich angepasst. Es ist bei allen drei Messreihen zu erkennen, dass das Reflexionsspektrum der Diiodmethan gefüllten Probe bei 550nm einen schwachen Anstieg der Grundlinie aufweist. Das lässt sich sehr gut mit der schwachen Absorptionsbande des Diiodmethan bei 545nm erklären^[92]. Auch bei den inversen Opalen werden die Messungen gegen einen spektroskopischen Standard (Spektralton) durchgeführt. Es zeigen sich unterschiedliche Grundlinien für die verschieden gefüllten inversen Opale siehe Abbildungen 5.31, 5.32 und 5.33. Dabei ist zu bemerken, dass die Grundlinie um so höher liegt, je größer die Differenz der Brechungsindizes von

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

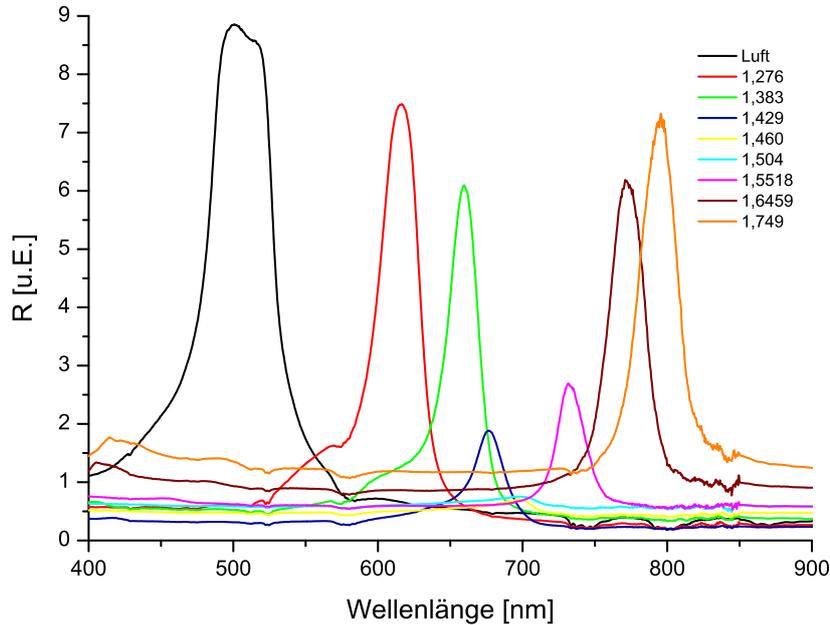


Abb. 5.32: Reflexionsspektrum eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln (schwarz: Luft, rot: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran, grün: 1-Propanol, dunkelblau: 1-Octanol, gelb: 1,1,2,2-Tetrachlorethan, hellblau: Tetrachloroethylen, magenta: Mischung 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan, braun: Mischung 1:2 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan, orange: Diiodmethan) (inverser Opal 2). Mit steigendem Brechungsindex des Lösungsmittels kommt es zur Verschiebung der Peakposition zu höheren Wellenlängen.

Feststoff und Lösungsmittel ist. Dies ist durch die veränderte diffuse Steuerung der Proben zu erklären. Die Lösungsmittel füllen alle kleinen Poren auf und durch die Abnahme der Differenz der Brechungsindizes kommt es zu geringerer diffuser Streuung des Lichtes an der Oberfläche der Proben. Es ist in den drei Abbildungen 5.31, 5.32 und 5.33 außerdem zu erkennen, dass es mit der Änderung des effektiven Brechungsindex auch bei den inversen Opalen zur Verschiebung des BRAGG-Reflexes zu längeren Wellenlängen kommt^[93]. Ebenfalls ist auch hier die Abnahme der Peakintensität und -breite zu beobachten. Der Grund für die Abnahme der Peakintensität ist der verringerte Unterschied der Brechungsindizes. Das hat zur Folge, dass weniger Licht an den Netzebenen gebeugt wird. Trägt

5 Ergebnisse und Diskussion

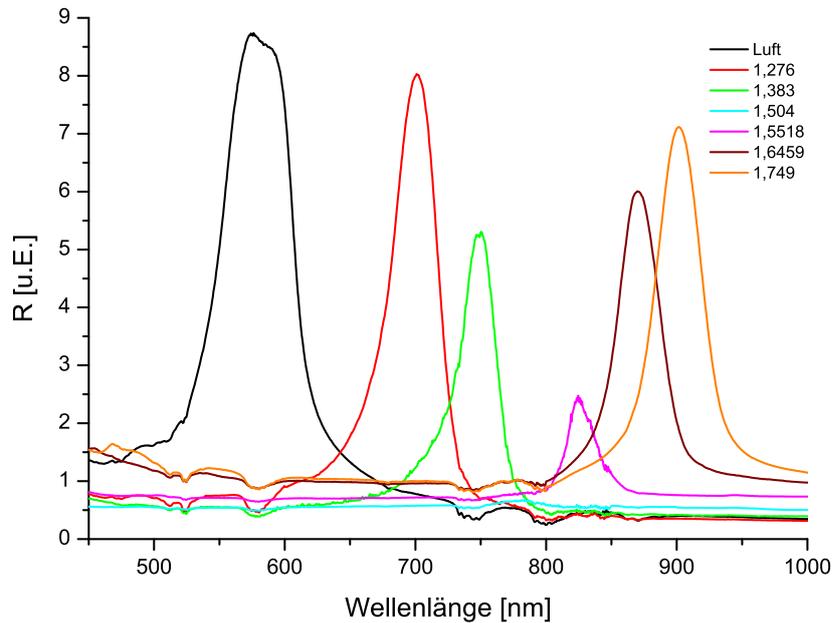


Abb. 5.33: Reflexionsspektrum eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln (schwarze: Luft, rot: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran, grün: 1-Propanol, hellblau: Tetrachloroethylen, magenta: Mischung 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan, braun: Mischung 1:2 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan, orange: Diiodmethan)(inverser Opal 3). Mit steigendem Brechungsindex des Lösungsmittels kommt es zur Verschiebung der Peakposition zu größeren Wellenlängen.

man in einem Diagramm die normierte Peakintensität gegen den Brechungsindex der Hohlräume auf, so ist zu erkennen, dass alle drei inversen Opale ein Minimum durchlaufen. Die einzelnen Reflexionsmessungen an den jeweiligen inversen Opalen werden durch die Kästchen in dem Diagramm wiedergegeben. Die eingefügte Linie bei jeder Messreihe ist nur zur optischen Verbindung der Punkte eingetragen worden. Die grün dargestellte Messreihe gehört zum reinen SiO_2 inversen Opal (inverser Opal 1), die schwarz dargestellte Messreihe gibt die Messungen am inversen Opal 2 wieder, und die rote Linie verbindet die Messdaten des inversen Opals 3. Es fällt dabei auf, dass das Minimum für den reinen SiO_2 inversen Opal bei einem Brechungsindex von 1,43 liegt, wobei die inversen Opale 2 und 3 die geringste Peakintensität bei einem Brechungsindex von ca. 1,51 aufweisen. Aus

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

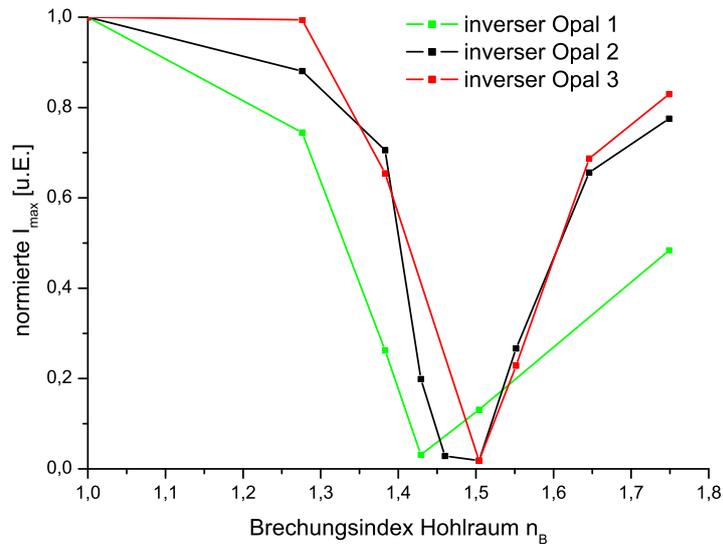


Abb. 5.34: Vergleich: Änderung Peakintensität des inversen Opals 1, inversen Opals 2 und inversen Opals 3 mit steigenden Brechungsindex der Hohlräume

der Lage des Minimums kann man direkt auf den Brechungsindex des betrachteten Feststoffes schließen. Vergleicht man den Brechungsindex des reinen inversen Opals mit dem Literaturwert von amorphem SiO_2 $n = 1,47^{[94]}$ so ist zu erkennen, dass die Werte einigermaßen übereinstimmen. Für die inversen Opale aus NdPO_4 -Nanopartikeln und SiO_2 lässt sich ein Brechungsindex für das Feststoffgemisch von ca. 1,51 ablesen. Die etwas zu kleinen Werte für den Brechungsindex des Feststoffes weisen möglicherweise darauf hin, dass der Feststoff selbst leicht porös ist, wobei die Poren innerhalb des Feststoffes jedoch im Gegensatz zu den Hohlräumen der opalinen Struktur nicht mit Lösungsmittel gefüllt werden können. Außerdem ist anzumerken, dass in keinem Fall der Reflexionsmessungen eine vollständige Auslöschung des BRAGG-Reflexes erreicht werden konnte und zweitens die in Abbildung 5.34 gezeigten Minima recht breit sind.

Aus der Peakverschiebung kann auch bei den inversen Opalen, wie bei den Opalstrukturen, der Volumenfaktor der Hohlräume und der Hohlraumdurchmesser ermittelt werden. In den Abbildungen 5.35, 5.36 und 5.37 sind die Peakposition mit Hilfe der Gleichung 3.21 ausgewertet und die Daten in einem entsprechenden

5 Ergebnisse und Diskussion

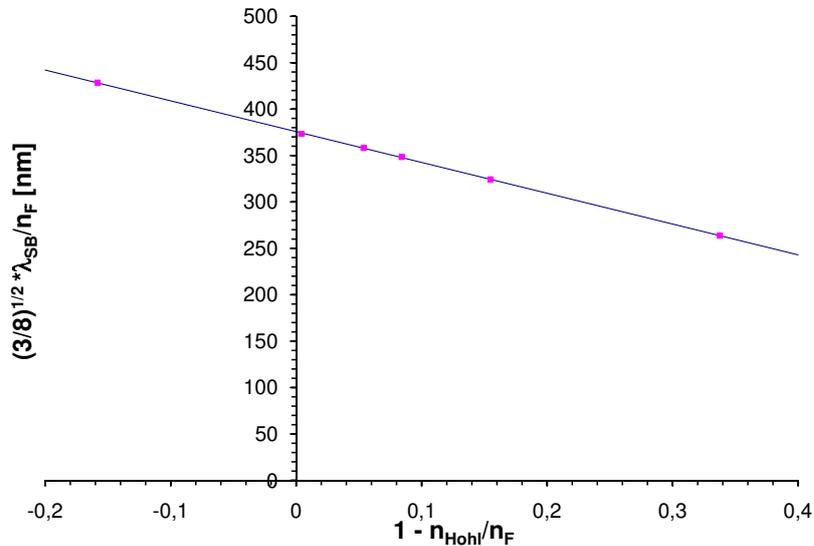


Abb. 5.35: Auswertung der Reflexionsmessungen eines inversen Opals aus SiO_2 befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln (inverser Opal 1). Die magentafarbenen Kästchen sind die Messwerte und mit Hilfe der eingefügten Ausgleichsgerade kann D abgelesen werden.

Diagramm aufgetragen worden. Hierbei wird $\sqrt{\frac{3}{8}} \cdot \lambda_{\text{max}}/n_{\text{ZW}}$ gegen $1 - \frac{n_{\text{Kugel}}}{n_{\text{ZW}}}$ aufgetragen, der Schnittpunkt mit der y-Achse ist gleich D und aus dem Anstieg $-\phi \cdot D$ der Gerade kann der Volumenanteil des Hohlraumes leicht errechnet werden, wie schon in Abschnitt 5.2 bei den Opalstrukturen gezeigt wurde. Für die erste Messreihe in Abbildung 5.35 ergibt sich ein Hohlraumdurchmesser von 379nm sowie ein Hohlraumvolumen von 86,3%. Für den inversen Opal 2 in Abbildung 5.36 lässt sich ein Hohlraumvolumen von 85,5% errechnen und aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse ist ein Hohlraumdurchmesser von 288nm abzulesen. Die zweite Punktereihe, welche in der Abbildung 5.36 aufgetragen ist, gibt die Reflexionsmessungen des dazugehörenden PMMA-Kugel-Opals (siehe Abbildung 5.19) wieder. Es ist gut zu erkennen, dass die Hohlräume in dem inversen Opal (288 nm) kleiner sind als die verwendeten PMMA-Kugeln (317 nm). Auch für die dritte Probe, den inversen Opal 3 in Abbildung 5.37, kann aus dem Schnittpunkt

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

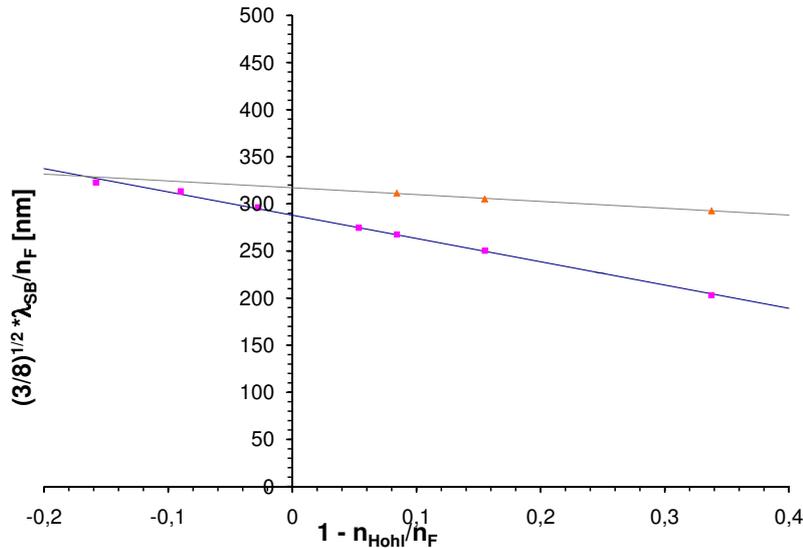


Abb. 5.36: Auswertung der Reflexionsmessungen des inversen Opals 2, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die orangefarbenen Dreiecke zeigen die Reflexionsmessungen des Opal 1 und die dazugehörige Ausgleichsgerade ist grau. Die magentafarbenen Kästchen spiegeln die Reflexionsmessungen am inversen Opal 2 wieder. Die eingefügte blaue Ausgleichsgerade zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Position des Peaks und dem Brechungsindex des Lösungsmittels und mit Hilfe der eingefügten Ausgleichsgerade kann D abgelesen werden.

mit der y-Achse der Hohlraumdurchmesser abgelesen werden, dieser beträgt 326 nm. Das Volumen des Hohlraums in der inversen Opalstruktur nimmt 81% der Struktur ein. Für den Opal, der für die Herstellung des inversen Opals genutzt wurde (orange Dreiecke), ergaben sich ein Hohlraumvolumen von 21,5% und ein Kugeldurchmesser von ca. 362nm. Es ist für alle drei inversen Strukturen zu beobachten, dass diese um ca. 10% im Verhältnis zur Opalstruktur geschrumpft sind und das spiegelt die Ergebnisse in der Literatur sehr gut wieder^[30, 29, 28]. Es ist ebenfalls für alle drei inversen Opale zu beobachten, dass das Volumen des Hohlraums deutlich größer ist als 74% für starre Kugeln in einer dichtesten Kugelpackung. Das spiegelt sehr gut die Ergebnisse der Opale wieder, denn durch die Verformung der Kugeln füllen diese mehr als die theoretisch erwarteten 74%

5 Ergebnisse und Diskussion

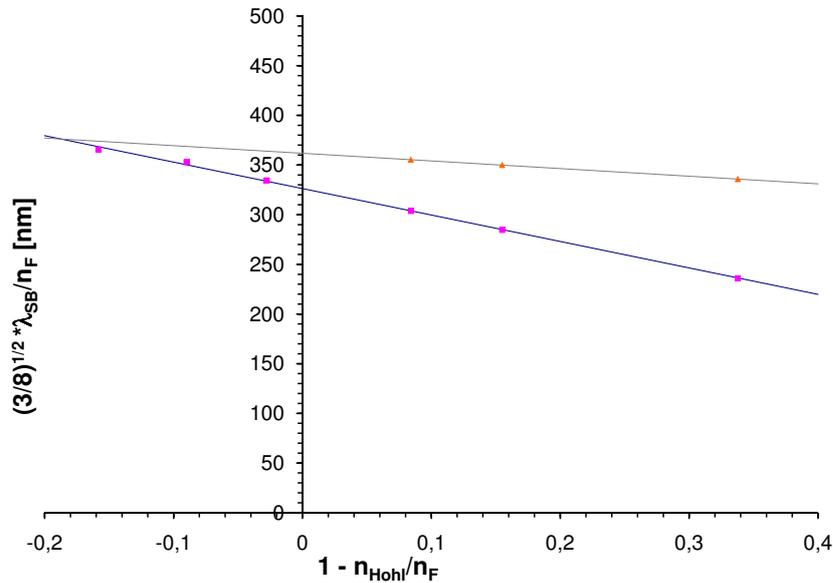


Abb. 5.37: Auswertung der Reflexionsmessungen des inversen Opals 3, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die orangefarbenen Dreiecke zeigen die Reflexionsmessungen des Opal 2 und die dazugehörige Ausgleichsgerade ist grau. Die magentafarbenen Kästchen spiegeln die Reflexionsmessungen am inversen Opal 3 wieder. Die eingefügte blaue Ausgleichsgerade zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Position des Peaks und dem Brechungsindex des Lösungsmittels (inverser Opal 3) und mit Hilfe der eingefügten Ausgleichsgerade kann D abgelesen werden.

des Volumens aus. Für die inversen Opale 2 und 3 konnten die Hohlraumdurchmesser mit Hilfe von REM-Aufnahmen zusätzlich bestimmt werden. So ergibt sich für den inversen Opal 2 288nm und für den inversen Opal 3 314nm. Es ist zu sehen, dass die Werte für den Hohlraumdurchmesser des inversen Opals 2 genau übereinstimmen. Für den Hohlraumdurchmesser des inversen Opals 3 ergibt sich eine Abweichung von ca. 3,5%.

Neben der Veränderung von der Peakposition und der Peakintensität erkennt man in den Abbildungen 5.31, 5.32 und 5.33 zusätzlich eine Variation der Peakbreite. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Reflexionsspektren nicht gegen die

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

Wellenlänge λ , sondern gegen d^* aufträgt, wobei

$$d^* = \frac{2n_{eff}}{\lambda} \quad (5.4)$$

ist. Die integrale Peakbreite (d.h. die Fläche geteilt durch die maximale Peakhöhe) auf der d^* -Skala hängt nach Gleichung 3.18 auf Seite 20 von der Anzahl der Netzebenen n des Opals, dem Netzebenenabstand d und dem Verlustparameter b ab. Letzterer hängt stark vom Brechungsindexunterschied Δn zwischen dem Feststoff und Hohlraum ab (siehe Anhang 8.1.3 ab Seite 143). Für den Fall, dass $\Delta n = 0$ („index matching“) ist, gilt $b = 0$. Folglich ist in der Nähe des Intensitätsminimums des BRAGG-Reflexes für Kristalle mit nicht zu vielen Netzebenen n die Bedingung für den *optisch* dünnen Kristall gegeben ($bn \ll 2$, siehe Abbildung 3.5). In diesem Fall hängt die integrale Peakbreite nur von der Anzahl der Netzebenen (und d) ab und nach Gleichung 8.56 (s. Anhang 8.1.3 Seite 145) ist

$$n = \frac{1}{d \cdot IPB} \quad \text{für den dünnen Kristall.}$$

Aus der Auftragung 5.35 erhielt man einen Hohlraumdurchmesser von $D = 380nm$ und daraus ergibt sich mit $D = \sqrt{\frac{8}{3}}d$ für $d = 232nm$. Einsetzen von $IPB = 0,1$ im Fall des Lösungsmittels 1-Octanol (Nähe „index matching“) ergibt $n = 43$. Die inverse Struktur ist also über 43 Netzebenen kohärent. An Luft zeigt dieselbe Probe einen deutlich breiteren BRAGG-Peak mit einer integralen Peakbreite von $IPB = 0,32$. Dies entspräche bei einem *optisch* dünnen Kristall einer Netzebenenanzahl von $n = 13$. Ursache für die geringere Netzebenenanzahl sind die wesentlich stärkere Beugung an den Netzebenen, sowie die höheren Streuverluste der trockenen inversen Opale gekennzeichnet, durch den größeren Wert von b . Dadurch kann das Licht nicht so tief in den inversen Opal eindringen. Für den inversen Opal 2 ergibt sich bei dem Lösungsmittelgemisch von 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan ein Wert von $IPB = 0,11$ für die integrale

5 Ergebnisse und Diskussion

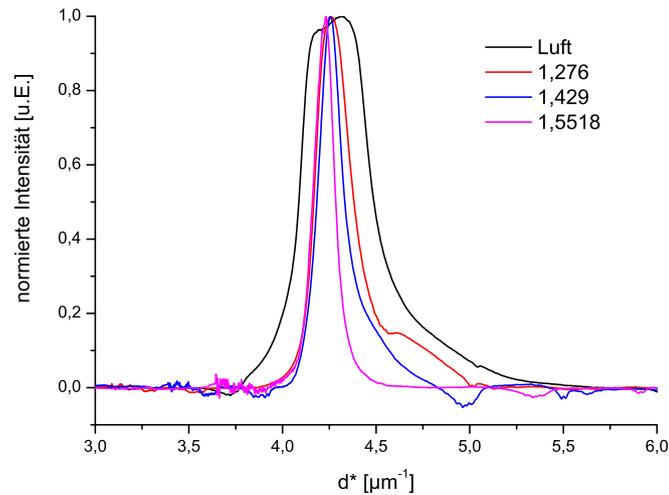


Abb. 5.38: Reflexionsspektren eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , auf der d^* -Skala. Dieser inverse Opal wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln befüllt (schwarze: Luft, rot: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran, blau: 1-Octanol und magenta: Mischung 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan). Es ist zu erkennen, dass die Peakbreite abnimmt wenn der Unterschied der Brechungsindizes geringer wird (inverser Opal 2).

Peakbreite. Aus der Auftragung 5.36 ergibt sich ein Hohlraumdurchmesser von $D = 288\text{nm}$ und damit ein Netzebenenabstand von $d = 176\text{nm}$. Daraus lässt sich eine Netzebenenanzahl von $n = 52$ berechnen. Auch der trockene inverse Opal 2 zeigt einen breiteren BRAGG-Peak (siehe Abbildung 5.38). Der Wert der integralen Peakbreite beträgt hier $IPB = 0,53$ und damit lässt sich die Netzebenenanzahl von $n = 11$ bestimmen. Für den dritten inversen Opal, gefüllt mit dem Lösungsmittelgemisch 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethanen, ergibt sich folgender Wert für die integrale Peakbreite: $IPB = 0,0889$. Aus der Auftragung 5.37 wurde ein Hohlraumdurchmesser von 317nm berechnet. Damit sind 58 Netzebenen an der Ausbildung des BRAGG-Peaks nahe des „index matching“-Punktes beteiligt. Für den trockenen inversen Opal 3 ergibt sich eine integrale Peakbreite von $IPB = 0,434$ und damit eine Netzebenenanzahl von $n = 12$. Die Änderung der Peakbreite mit sich verändernden Brechungsindexunterschied ist für diesen inversen Opal in Abbildung 5.39 aufgetragen. Es konnte für alle

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

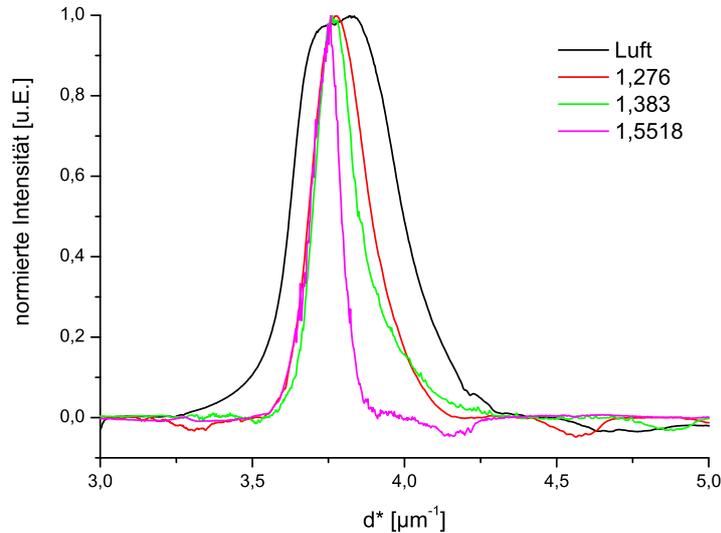


Abb. 5.39: Reflexionsspektren eines inversen Opals, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , auf der d^* -Skala befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln (schwarze: Luft, rot: Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran, grün: 1-Propanol und magenta: Mischung 2:1 aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan und Diiodmethan) Es ist zu erkennen, dass die Peakbreite abnimmt wenn der Unterschied der Brechungsindizes geringer wird (inverser Opal 3).

drei Proben gezeigt werden, dass die Anzahl der Netzebenen, die zur Ausbildung des Bragg-Reflexes beitragen, vom Unterschied der Brechungsindizes beeinflusst wird. Dadurch wird auch die Peakbreite des BRAGG-Reflexes beeinflusst. Wird der Brechungsindex des Lösungsmittels dem Brechungsindex des Feststoffes immer ähnlicher, so kann das Licht weiter in die Struktur eindringen. Ähnlich wie bei der Diffraktometrie, wo kleine Partikel breite Reflexionspeaks und große Partikel schmale Reflexionspeaks erzeugen, lässt sich hier zeigen, dass, je tiefer das Licht in die Struktur eindringt, die Peakbreite mit geringerem Unterschied der Brechungsindizes abnimmt^[95, 96]. Beim reinen SiO_2 inversen Opal 1 kann das Licht nahe am „index matching“ Punkt 3,3mal tiefer in die Struktur eindringen. Beim inversen Opal 2 und 3 wird das Licht von der 4,8fachen Netzebenenanzahl nahe am „index matching“ Punkt kohärent reflektiert. So kann eine Aussage über die Qualität der inversen Opale getroffen werden, denn nur wenn die entsprechende Netzebenenanzahl kohärent ist, kann das Licht entsprechend reflektiert werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die inversen Opale aus NdPO_4 und SiO_2 sind qualitativ besser als der reine SiO_2 inverse Opal.

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

Chemikalie	Stoffmenge	Masse / Volumen
NdCl ₃ * 7H ₂ O	50 mmol	17,93 g
EPDE	200 mmol	32,5 ml
DPE		160 ml
2,1 molare H ₃ PO ₄ -Lösung	80 mmol	38 ml
Tributylamin	200 mmol	47,5 ml
Synthesevorschrift	4.1.1, Seite 29	

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der verwendeten NdPO₄:Tb-Nanopartikel

inverser Opal	inverser Opal 1	inverser Opal 2	inverser Opal 3
Nummer Laborbuch	1MGb	I156	I157
PMMA-Kugeln	PMMA33	PMMA 40	PMMA 41
Menge MMA (ml)	200	100	150
Initiator (g)	0,469	0,4719	0,4722
Reaktionstemperatur (°C)	80	80	80
Nanopartikel	keine Nanopartikel	NdPO ₄	NdPO ₄
Menge (g)	–	0,5	0,5
TMOS-Lösung	1ml TMOS, 0,6ml Methanol, 0,5ml Wasser		
	3 Tropfen halbkonzentrierte HCL		
Abbildungen	5.31 Seite 64, 5.34 Seite 67, 5.35 Seite 68	5.32 Seite 65, 5.34 Seite 67, 5.36 Seite 69, 5.38 Seite 72	5.33 Seite 66, 5.34 Seite 67, 5.37 Seite 70, 5.39 Seite 73

Tabelle 5.3: Zusammensetzung der diskutierten inversen Opale

5.2.2 Einfluss der photonischen Struktur auf das Emissionsverhalten

Durch die hochgeordnete Struktur in einem Opal kommt es zur Ausbildung einer Bandlücke für Photonen. Die Wellenlängen der elektromagnetischen Strahlung, die im Wellenlängenbereich der Bandlücke liegen, werden in der $[111]$ -Richtung nicht transportiert. Dieser Effekt kann durch die Ausbildung eines Bragg-Peak bei Reflexionsmessungen sichtbar gemacht werden. Aus den Abbildungen in Abschnitt 5.2 (S. 52) und 5.2.1 (S. 61) ist zu erkennen, dass die Bragg-Peaks in halber Höhe (FWHM) einen Wellenlängenbereich von ca. 100 - 150nm umfassen. Da die Bandlücke nicht den gesamten Bereich des emittierten Lichtes überspannt, werden nur einige der Fluoreszenzbanden beeinflusst. Bei einem Pulver ohne opaline Struktur wird der komplette Wellenlängenbereich des Fluoreszenzlichtes in alle Raumrichtungen gleichmäßig abgestrahlt.

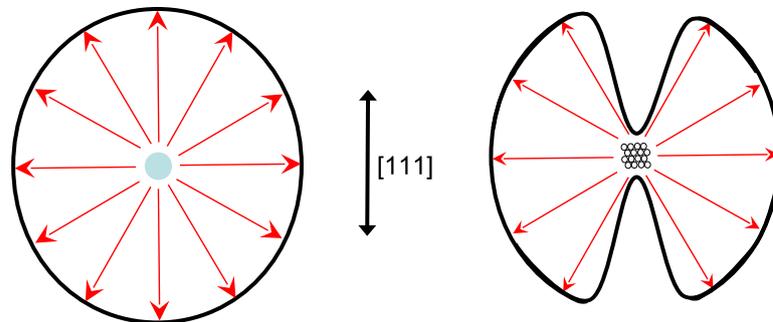


Abb. 5.40: Schematische Darstellung zum Emissionsverhalten inverser Opale. links: zerstörter (gemörsert) inverser Opal, rechts: Ein intakter inverser Opal strahlt das Emissionslicht nicht in alle Raumrichtungen gleich ab.

Für die Vergleichsmessungen ohne Opalstruktur wird ein inverser Opal mit Hilfe eines Mörsers so lange zerrieben, bis die opalinen Lichteffekte nicht mehr zu sehen sind. Die schematische Darstellung in Abbildung 5.40 zeigt das unterschiedliche Abstrahlungsverhalten eines inversen Opals (rechtes Schema) und eines zerstörten inversen Opals (linkes Schema). Vergleicht man das Emissionsverhalten des

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

intakten inversen Opals und des zerstörten inversen Opals, so sollte der Einfluss der Struktur am deutlichsten zu erkennen sein. Die Messungen werden mit einem inversen Fluoreszenzmikroskop in Zusammenarbeit mit Frau Cornelia Lengler und Herr Dr. Franco Laeri an der Technischen Universität Darmstadt aufgenommen. Dafür werden die Proben auf einen Objektträger geklebt. Die Abbildung

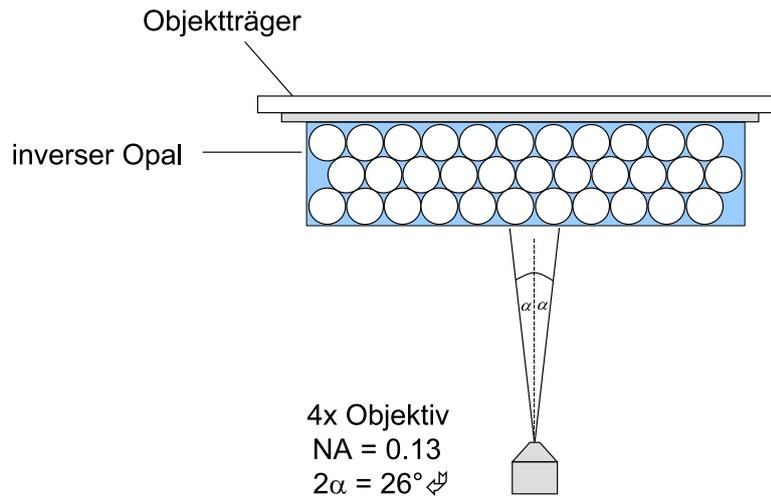


Abb. 5.41: Eine schematische Darstellung des Messaufbaus am inversen Mikroskop. Die weißen Kreise stellen die Hohlräume im inversen Opal dar. Der photonische Kristall wird mit einem doppelseitigen Klebeband (dünne graue Balken) am Objektträger fixiert. Das verwendete Objektiv hat eine 4fach Vergrößerung und damit einen vollen Öffnungswinkel von 26° .

5.41 zeigt den schematischen Messaufbau. Die Messungen werden mit einer geringen Vergrößerung gemacht und, wie in den Gleichungen 5.5 zu erkennen ist, ergibt sich bei einem 4fach Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,13, ein Öffnungswinkel von 26° ^[97].

$$NA = n \cdot \sin \alpha$$

$$\alpha = \arcsin(NA) \quad (5.5)$$

Durch diesen geringen Öffnungswinkel wird fast nur Licht eingesammelt, welches senkrecht ([111]-Richtung) aus der Struktur abgestrahlt wird. In den folgenden

5 Ergebnisse und Diskussion

drei Abbildungen 5.42, 5.43 und 5.44 sind die Fluoreszenz- und Reflexionsspektren von Tb^{3+} und Eu^{3+} dotierten inversen Opalen zu sehen. Die verwendeten Nanopartikel sind $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ und $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$. In allen drei Fällen sind die Spek-

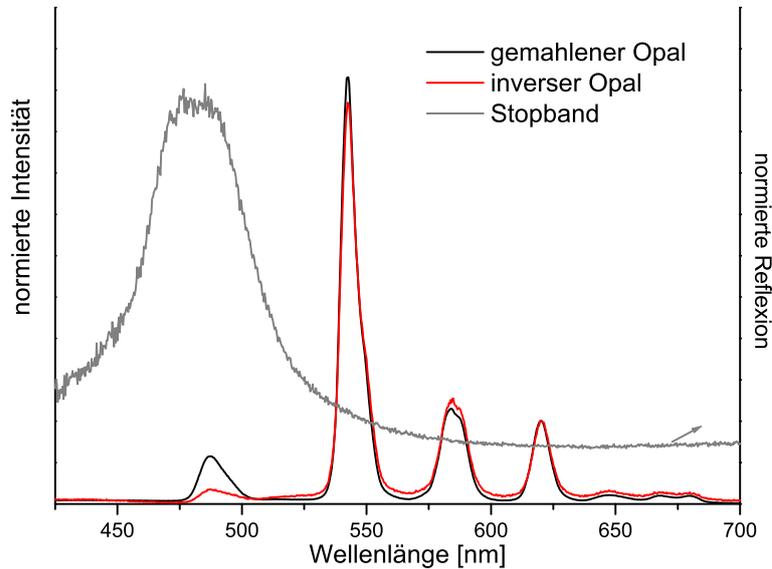


Abb. 5.42: Emissionsspektrum von einem Tb^{3+} -dotierter inversen Opal (rote Linie). Das Stoppband (graue Linie) überlappt das Emissionsspektrum im Bereich von 460 bis 505nm. Die gemörserte Probe des gleichen inversen Opals ist als schwarze Linie dargestellt. Der Peak bei den kleinsten Wellenlängenwerten ist von dem Stoppband beeinflusst.

tren der intakten und der zerstörten (gemörserten) photonischen Strukturen übereinander gelegt. Bei jedem Spektrenpaar wurden die Intensitäten des Peaks, der am weitesten vom Stoppband entfernt ist, normiert. Für alle drei Fälle ist zu erkennen, dass eine signifikante Reduzierung der Fluoreszenzintensität im Bereich des Stoppbandes vorliegt. Ähnliche Beobachtungen wurden von [Yang et al., 2008] und [Yang et al., 2009] an verschiedenen inversen Opalen gemacht^[98, 99]. Die Beispiele in Abbildung 5.42 und 5.43 zeigen typische Emissionsbanden von Tb^{3+} -Ionen, welche zu den Elektronenübergängen ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_n$ passen. Die Peaks liegen bei 487nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$), 542nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), 583nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) und 620nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$). In Abbildung 5.42 ist der Tb-Übergang bei 487nm durch das Stoppband beeinflusst, welches im Bereich von 460 und 505nm (FWHM) liegt. In diesem

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

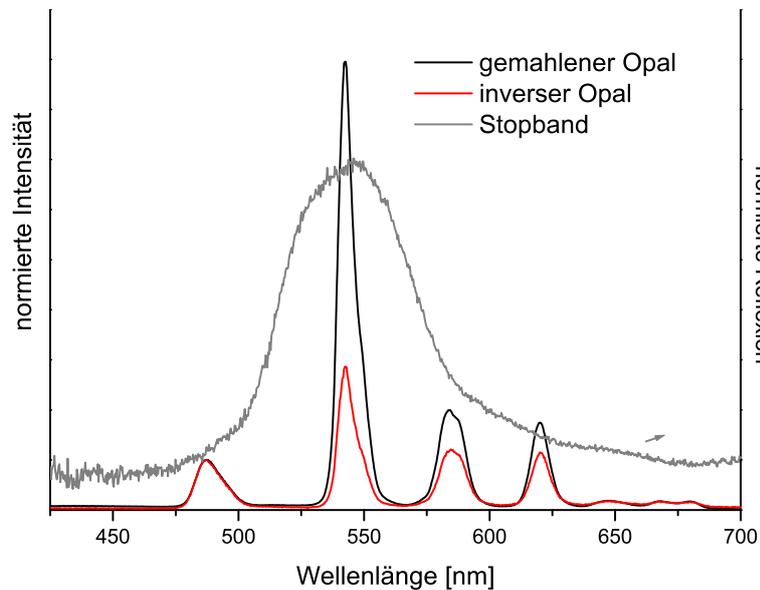


Abb. 5.43: Die rote Linie zeigt ein Emissionsspektrum eines Tb^{3+} -dotierten inversen Opals., Das Stoppband (graue Linie) überlappt das Spektrum im Bereich von 515 bis 570nm. Die gemörserte Probe des gleichen inversen Opals wird durch die schwarze Linie dargestellt. In diesem Fall ist der Peak mit der höchsten Intensität (schwarze Linie) signifikant beeinflusst.

Fall wurde der Peak bei 620nm zum Normieren der Intensität der beiden Emissionsspektren genutzt und es ist sehr gut zu erkennen, dass der Peak bei 487nm deutlich reduziert ist. Der Peak wird um einen Faktor von 3,2 reduziert, wobei zu beachten ist, dass die anderen Peaks bei 542 und 583nm (Faktor von 1,1 und 0,9) nicht signifikant beeinflusst werden. Der inverse Opal in Abbildung 5.43 ist ebenfalls mit terbiumdotierten Nanopartikel hergestellt worden. Der Unterschied zum inversen Opal in Abbildung 5.42 liegt in der anderen Kugelgröße, welche verwendet wird. Das resultierende Stoppband liegt daher zwischen 515 und 570 nm (FWHM). Dadurch ist nun der Peak bei 542 nm in seiner Intensität beeinflusst. Nun sind die Fluoreszenzspektren auf den Peak bei 487nm normiert und dadurch ergibt sich eine Reduzierung der Peakintensitäten bei 542, 583 und 620nm um die Faktoren 3,2, 1,7 und 1,6. Die leichte Beeinflussung der Peaks bei 583 und 620nm lässt sich mit dem breit auslaufenden Fuß des Stoppbandes erklären. In Abbil-

5 Ergebnisse und Diskussion

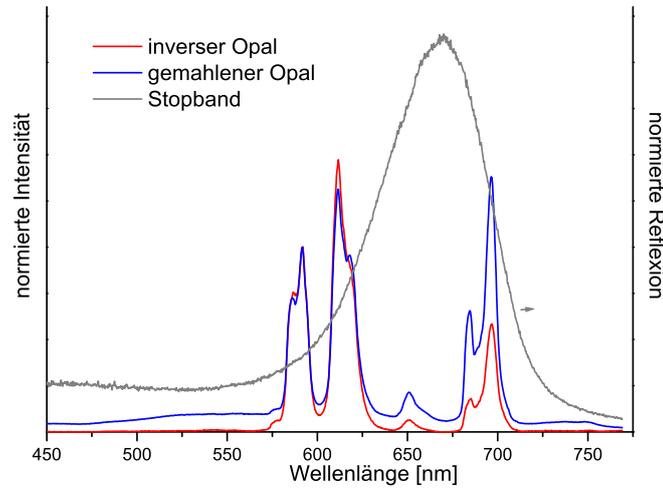


Abb. 5.44: Emissionsspektrum eines Eu^{3+} -dotierter inversen Opal (rote Linie). Das Stopband (graue Linie) überlappt das Spektrum im Bereich von 630 bis 695nm und die gemörserte Probe des gleichen inversen Opals ist wieder als schwarze Linie eingezeichnet wurden. Durch den breiten Braggpeak sind in diesem Fall mehrere Emissionsbanden beeinflusst.

Abbildung 5.44 ist der gleiche Effekt bei einer Eu^{3+} -dotierten Probe zu erkennen, hier liegt das Stopband im Bereich von 630 und 695nm (FWHM). Die Emission ist charakterisiert durch die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ Übergänge bei 590nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 611nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 651nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) und 696nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) welche typisch für Eu^{3+} dotierte Lanthanphosphat-Nanopartikel sind. Werden die Emissionsspektren auf den Peak bei 590nm normiert, so zeigt sich, dass die Übergänge bei 651 und 695nm beeinflusst und um den Faktor 2,5 und 2,7 reduziert sind. Die Spektren zeigen deutlich, dass es zu Wechselwirkungen zwischen der photonischen Struktur des Materials und den eingebetteten Fluoreszenzzentren kommt. Allerdings konnte keine der Fluoreszenzbanden komplett unterdrückt werden. Das Foto in Abbildung 5.45 zeigt einen inversen Opal, aufgenommen mit einer 4fachen Vergrößerung und unter Anregung mit UV-Licht. Dieser Opal ist ein Tb^{3+} -dotierter inverser Opal, und somit emittiert er im grünen Spektralbereich. Das Stopband liegt bei diesem inversen Opal zwischen 520 und 580nm, und somit kann Licht mit den Farben grün und gelb die Struktur in [111]-Richtung nicht verlassen. Es ist

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

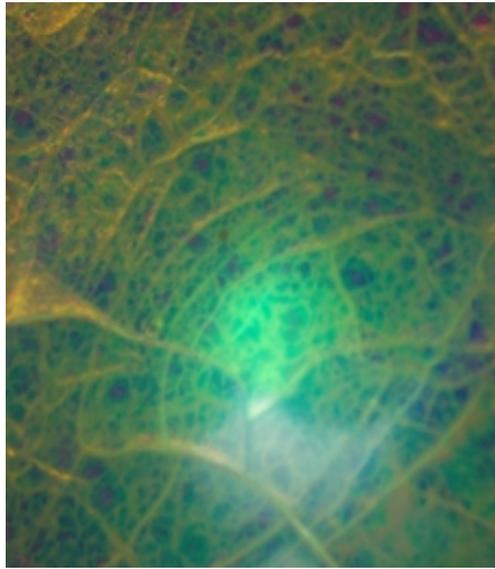


Abb. 5.45: Mikroskopaufnahme eines inversen Opals unter UV-Licht. Das Stopppband dieses inversen Opals liegt zwischen 520 und 580nm und ist in Abbildung 5.43b zu sehen. Die Aufnahmen wurden mit einer 4fachen Vergrößerung mit Hilfe eines inversen Fluoreszenzmikroskop erstellt.

sehr gut zu erkennen, dass es sich nicht um eine große Domain handelt, sondern die Struktur sehr viele kleine Risse aufweist. Durchdringt das Fluoreszenzlicht die Struktur, so erscheint dieses blau, denn es wurde ein Teil des gelben Lichtes in der Struktur zurückgehalten. Durch die Risse kann jedoch auch jenes Licht die Struktur verlassen, welches die Struktur nicht in der [111]-Richtung verlassen kann. An den Rissen sieht man deshalb die grüne Farbe das Fluoreszenzlicht der Terbiumionen.

5 Ergebnisse und Diskussion

verwendetet LaPO ₄ :Tb Nanopartikel		
Chemikalie	Stoffmenge	Masse / Volumen
LaCl ₃ * 7H ₂ O	42,5 mmol	15,9127 g
TbCl ₃ * 6H ₂ O	7,5 mmol	2,8896 g
EPDE	200 mmol	32,5 ml
DPE		160 ml
2,1 molare H ₃ PO ₄ -Lösung	70 mmol	33,2ml
Tributylamin	200 mmol	47,5 ml
Synthesevorschrift	4.1.2, Seite 30	

Tabelle 5.4: Zusammensetzung der verwendeten LaPO₄:Tb-Nanopartikel

verwendetet LaPO ₄ :Eu Nanopartikel		
Chemikalie	Stoffmenge	Masse / Volumen
LaCl ₃ * 7H ₂ O	19 mmol	7,09475 g
EuCl ₃ * 6H ₂ O	1 mmol	0,37630 g
EPDE	80 mmol	13 ml
DPE		60 ml
2,1 molare H ₃ PO ₄ -Lösung	40 mmol	19,1 ml
Tributylamin	110 mmol	26,2 ml
Synthesevorschrift	4.1.2, Seite 30	

Tabelle 5.5: Zusammensetzung der verwendeten LaPO₄:Eu-Nanopartikel

diskutierte inverse Opale			
Nummer Laborbuch	I77	I78	I64
PMMA-Kugeln	PMMA 5	PMMA 13	400nm (Merck)
Menge MMA (ml)	95	125	
Initiator (g)	0,469	0,469	
Reaktionstemperatur (°C)	80	80	
Nanopartikel	LaPO ₄ :Tb	LaPO ₄ :Tb	LaPO ₄ :Eu
Menge (g)	0,5	0,5	0,5
TMOS-Lösung	1ml TMOS, 0,6ml Methanol, 0,5ml Wasser		
Abbildungen	5.43a Seite 79	5.43b Seite 79, 5.45 Seite 81	5.44 Seite 80

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der diskutierten inversen Opale

5.2.3 Einfluss der photonischen Struktur auf das Absorptionsverhalten

Für die Untersuchung des Einflusses der opalinen Struktur auf das Absorptionsverhalten der eingebetteten Nanopartikel ist es von Vorteil, Nanopartikel zu nutzen, die Absorptionsbanden im Bereich des sichtbaren Lichtes ausweisen. Ein Metall der seltenen Erden, wie das verwendete Neodym, ist dafür sehr gut geeignet, denn das Nd^{3+} -Ion weist eine Vielzahl von $f-f$ Übergängen auf, welche mit Hilfe der UV-Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht werden können. Die $4f$ -Orbitale

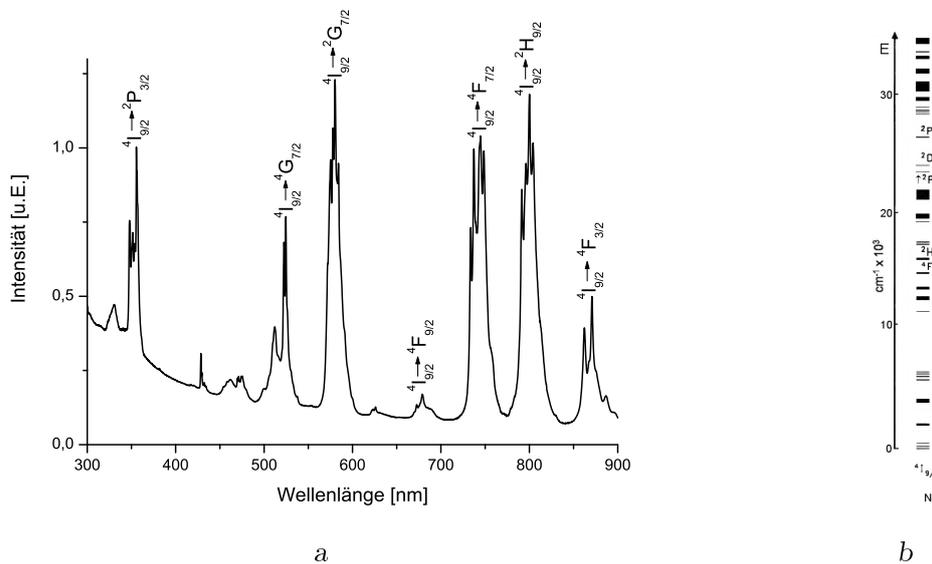


Abb. 5.46: a: Absorptionsspektrum einer methanolischen, kolloidalen NdPO_4 -Nanopartikel-Lösung. Die Beschriftung der Absorptionsbanden benennt die gezeigten Übergänge. b: Ausschnitt Energieniveauschema für Nd^{3+} mit Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung für das LaF_3 Wirtsgitter^[100]

liegen im Inneren der Ionen und sind durch die $5s^2$ und $5p^6$ Orbitale gegen die Umgebung abgeschirmt. Der Einfluss des Kristallgitters auf die optischen Übergänge innerhalb der $4f^n$ -Konfiguration ist aus diesem Grund klein, so dass die Absorptionsbanden nur eine geringe Breite aufweisen. Die Neodymophosphat-Nanopartikel wurden nach der Vorschrift in Abschnitt 4.1.1 (S. 29) hergestellt. In Abbildung 5.46a ist eine Absorptionsmessung einer kolloidalen NdPO_4 -Partikellösung in Me-

5 Ergebnisse und Diskussion

thanol zu sehen. Es ist zu erkennen, dass zwischen 300 und 900 nm mehrere schmale Absorptionsbanden vorhanden sind. Diese basieren auf folgenden $f - f$ Übergängen: bei ca. 350 nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$, bei ca. 520nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$, bei ca. 570nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$, bei ca. 680nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, bei ca. 730nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, bei ca. 780nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ und bei 860nm ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. Die Neodymphosphat-Nanopartikel weisen eine durchschnittliche Größe von ca. 5nm auf, und das Pulver zeichnet sich durch ein zart violette Farbe aus. In Abbildung 5.46b ist ein Ausschnitt des Energieniveauschemas für Nd^{3+} unter Berücksichtigung der Kristallfeldaufspaltung für das LaF_3 Wirtsgitter^[100] gezeigt.

Um den Einfluss der Struktur auf das Absorptionsverhalten untersuchen zu kön-

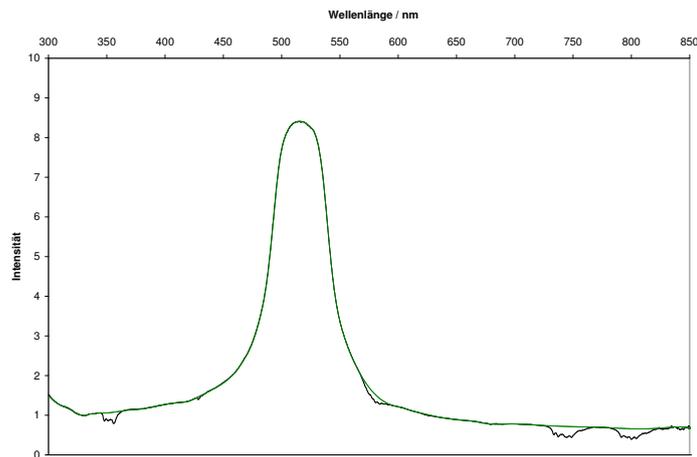


Abb. 5.47: *Demonstration: Abzug des Untergrundes bei den Messergebnissen von Reflexionsmessungen an inversen Opalen. Die grüne Linie zeigt die Fitfunktion, welche im folgenden Schritt vom Reflexionspektrum subtrahiert wird. Die Absorptionsbanden des NdPO_4 werden nicht verändert.*

nen, wurden auch diese mit NdPO_4 hergestellten inversen Opale mit Hilfe der Reflexionsmessung untersucht. Sie zeigen neben dem BRAGG-Reflex die Nd^{3+} -Absorptionsbanden in den Spektren. Ein großer Vorteil der Nd^{3+} -Absorption besteht in den schmalen Absorptionsbanden, die aus Gruppen von definiert aufgespalteten Absorptionslinien bestehen. Diese sind wesentlich schmäler als der

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

BRAGG-Reflex und können auf Grund ihrer charakteristischen Gestalt und Aufspaltung sicher von diesem unterschieden werden. Für die Auswertung wurde nun ausgenutzt, dass die Intensität des BRAGG-Reflexes wesentlich „langsamer“ mit der Wellenlänge variiert als die Absorptionslinien. Durch Anpassen einer „glat-ten“ kubischen Spline-Funktion an den Verlauf des BRAGG-Reflexes (und des ebenfalls „langsam“ variierenden Untergrundes) wurden alle Beiträge außer den Nd^{3+} -Absorptionsbanden so genau wie möglich vom Reflexionsspektrum abgezogen. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 5.47 zu sehen. Dabei stellt die grüne Linie die kubische Spline-Funktion dar, und die schwarze Linie gibt die Reflexionsmessung wieder.

Als erstes soll nun der Einfluss der unterschiedlichen Größen der Hohlräume

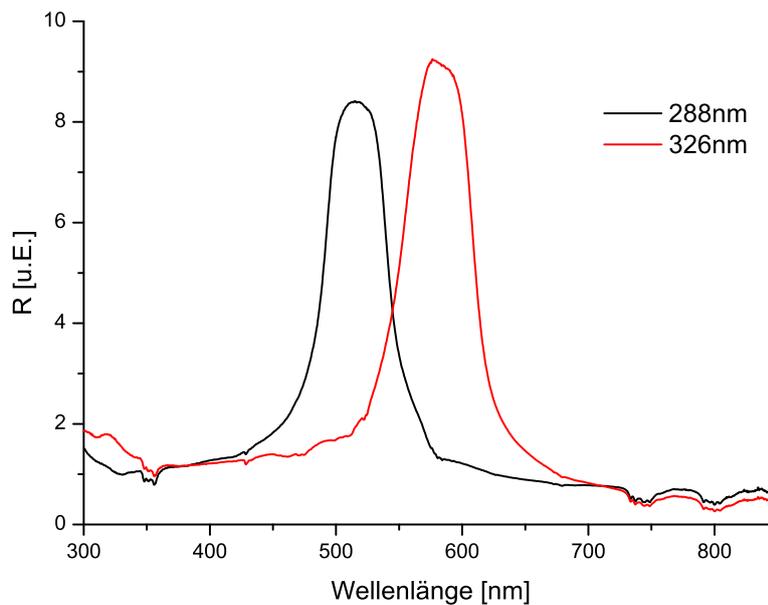


Abb. 5.48: Lage des BRAGG-Peaks inverser Opale, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 mit unterschiedlichen Hohlraumdurchmessern. In der Legende sind die in Abschnitt 5.2.1 ermittelten Werte aufgetragen. Für kleinere Hohlräume in photonischen Kristallen ist die Lage des Reflexionspeaks bei kleineren Wellenlängen zu beobachten.

in der fertigen Struktur untersucht werden. Dazu werden die zwei Proben aus Abschnitt 5.2.1 (S. 61) Abbildung 5.32 und 5.33 genauer betrachtet. In Abbil-

5 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5.48 sind die Reflexionspeaks der trockenen inversen Opale aufgetragen und der Legende sind die Hohlraumdurchmesser der inversen Strukturen zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass durch die unterschiedlichen Hohlraumgrößen die Position der Bragg-Peaks beeinflusst ist^[101, 102, 103]. In beiden Spektren sind die Absorptionsbanden bei 350 ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$), 730 ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$) und 780nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$) sehr gut zu erkennen. Die Lage der Absorptionsbanden entspricht wie erwartet der in Abbildung 5.46a. Bei dem schwarz gezeichneten Spektrum ist außerdem bei ca. 570nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$) am rechten Fuß des Peaks eine Absorptionsbande schwach zu erkennen. Auch diese Bande findet sich in der Absorptionsmessung der kolloidalen NdPO_4 -Nanopartikellösung wieder. Es wird auch bei diesen Reflexionsmessungen gegen den Spektroskopiestandard Spektralton gemessen. Verfährt man nun mit diesen beiden Spektren wie in Abbildung

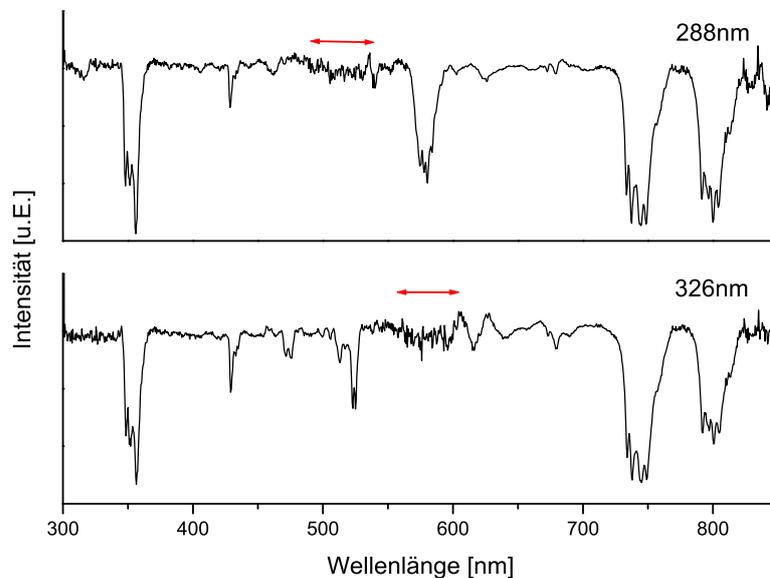


Abb. 5.49: Absorptionsspektrum von inversen Opalen unterschiedlicher Hohlraumgrößen (inverser Opal 2 und 3), hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 . Der Reflexionspeak wurde, wie in Abbildung 5.47 gezeigt, entfernt. Die roten Pfeile zeigen die Lage der BRAGG-Peaks (FWHM) an. Es ist zu erkennen, dass durch die Lageänderung des Peaks eine andere Absorptionsbande beeinflusst ist. In dem Bereich der Stopbänder sind keine Absorptionsbanden des NdPO_4 zu erkennen.

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

5.47 gezeigt und trägt das Ergebnis auf (Abbildung 5.49), so sind nur noch die Absorptionsbanden der NdPO_4 -Nanopartikel zu erkennen. Die roten Pfeile markieren die Lage der BRAGG-Peaks (FWHM) der inversen Opale. Es ist sehr gut zu erkennen, dass bei der Probe mit dem Hohlraumdurchmesser von 288nm die Absorptionsbande bei 520nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$), welche in der zweiten aufgetragenen Probe (326nm Hohlraumdurchmesser) zu erkennen ist, nicht zu beobachten ist. Wird durch die Änderung des Hohlraumdurchmessers auf 326nm die Position des BRAGG-Reflexes verschoben, so ist zu erkennen, dass eine andere Absorptionsbande unterdrückt wird. Nun ist die Bande bei 520nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$) gut sichtbar, dafür ist die Bande bei 570nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$) nicht mehr zu beobachten. Alle Absorptionsbanden, die neben dem BRAGG-Peak liegen, bleiben unbeeinflusst. Ähnliche Beobachtungen können auch an einer einzelnen Opalstruktur gemacht

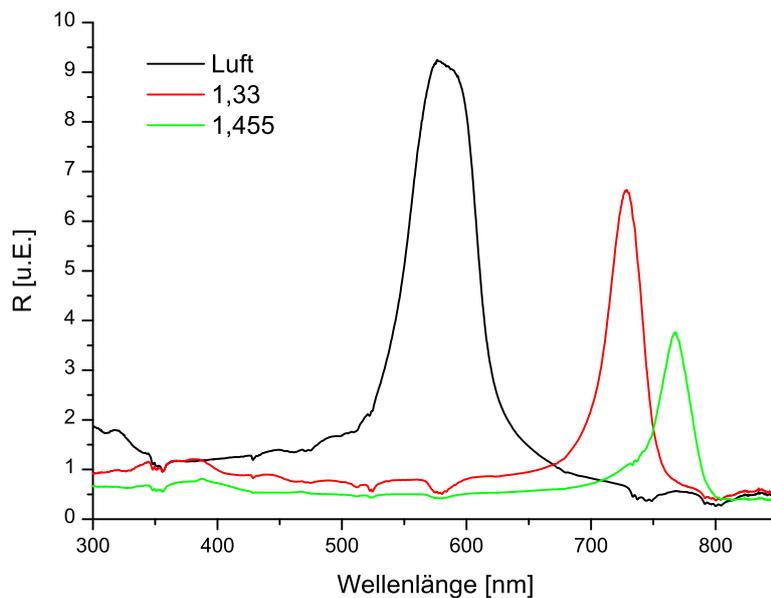


Abb. 5.50: Reflexionspektrum des inversen Opals 3, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , mit verschiedenen Lösungsmitteln befüllt (schwarz: Luft, rot: Wasser, grün: 1-Octanol). Die Legende zeigt die Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel. Es ist deutlich die Änderung der Lage und der Intensität der Peaks zu erkennen.

werden, wenn durch Befüllen der Hohlräume der effektive Brechungsindex und

5 Ergebnisse und Diskussion

damit die Position des BRAGG-Reflexes verändert wird. Die hierfür betrachtete Probe (inverser Opal 3) hat einen Hohlraumdurchmesser von ca. 326nm und ist als rotes Spektrum in Abbildung 5.48 dargestellt. Der Hohlraumdurchmesser bleibt nun konstant. Der inverse Opal wird mit zwei Lösungsmitteln gefüllt: Wasser (rote Linie) und 1-Octanol (grüne Linie). Die resultierenden BRAGG-Peaks werden mit ansteigendem effektivem Brechungsindex zu größeren Wellenlängen verschoben, wie schon in Abschnitt 5.2.1 (S.61) gezeigt wurde. Die Peakposition ändert sich durch das verwendete Lösungsmittel wie folgt: beim trockenen Opal liegt das Reflexionsmaximum bei 580nm, mit Wasser befüllt bei 720nm und mit 1-Octanol gefüllt bei 770nm. Mit Hilfe von einer kubischen Spline-Funktion wird der

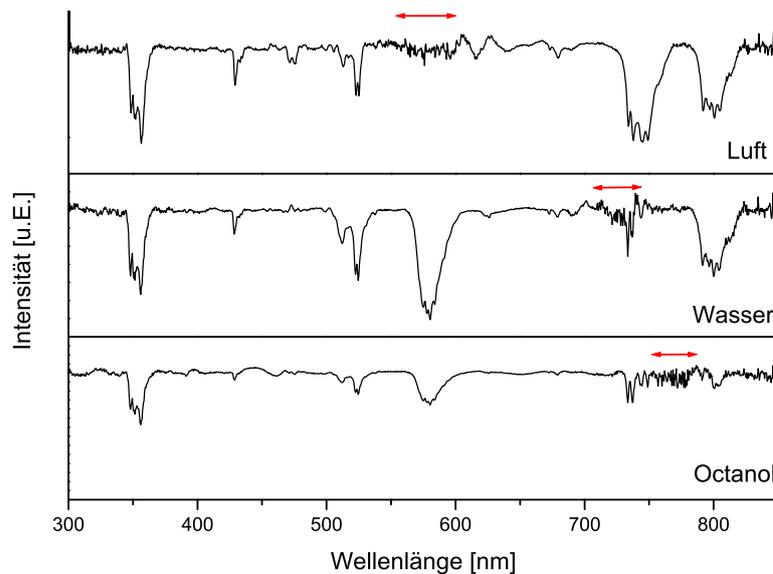


Abb. 5.51: Absorptionsspektren des inversen Opals 3, hergestellt aus NdPO_4 -Nanopartikel und SiO_2 , befüllt mit verschiedenen Lösungsmitteln (oben: Luft, in der Mitte: Wasser, unten: 1-Octanol). Diese Spektren entstehen nach Abzug des Reflexionspeaks in jedem Reflexionsspektrum. Die roten Pfeile zeigen die Position des BRAGG-Peaks. Durch die Verschiebung des Peaks werden immer andere Absorptionsbanden beeinflusst. Im Bereich der BRAGG-Peaks sind die Absorptionsbanden unterdrückt.

BRAGG-Peak in allen drei Spektren entfernt. Trägt man die erhaltenen Spektren auf, so ergibt sich Abbildung 5.51. Der rote Pfeil über jedem Absorptionsspek-

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

trum zeigt die Lage des BRAGG-Peaks (FWHM) an. In allen drei Spektren ist der Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ bei 350nm zu erkennen und wird nicht vom Stopband beeinflusst. Für den nicht mit Lösungsmitteln gefüllten inversen Opal ist eine Veränderung der Intensität des Übergangs bei 570nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$) zu erkennen. In dem oberen Spektrum der Abbildung 5.51 ist diese Absorptionsbande nicht zu beobachten. Befüllt man den Opal mit Wasser, so ist die Absorptionsbande bei 570nm wieder zu sehen, denn nun liegt sie wieder neben dem Reflexionspeak. Da der BRAGG-Peak zu höheren Wellenlängen verschoben wurde, ist nun die Bande bei 730nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) nicht ausgebildet. Für das dritte Spektrum wurde der inverser Opal mit 1-Octanol befüllt und es sind zwei Absorptionsbanden beeinflusst: bei 730nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) und bei 780nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$). Die Ergebnisse aus 5.49 und 5.51 zeigen somit deutlich, dass die Intensität der Nd^{3+} -Absorptionsbanden innerhalb des Bereiches des BRAGG-Reflexes stark reduziert sind. Dabei ist es unerheblich, ob die spektrale Position des BRAGG-Reflexes über die Größe der Hohlräume oder den effektiven Brechungsindex gesteuert wird. In Abbildung 5.51 erkennt man außerdem, dass bei den mit Lösungsmitteln befüllten Opalen die Absorptionsbanden insgesamt niedriger erscheinen. Abbildung 5.50 zeigt, dass damit eine Verringerung der Grundlinienintensität einhergeht, wobei letztere durch die diffuse Streuung des mit Lösungsmitteln gefüllten inversen Opal im Vergleich zum spektroskopischen Standard (Spektralon) an Luft bestimmt ist. Wie schon in Kapitel 5.2.1 erwähnt, nimmt die diffuse Streuung z.B. einer Pulverprobe generell ab, wenn der Brechungsindexunterschied zwischen dem Partikel des Feststoffpulvers und den Zwischenräumen durch Tränken mit einem Lösungsmittel verringert wird. Wegen der insgesamt verringerten Intensität des reflektierten Lichtes nimmt dann im Reflexionsspektrum auch die Intensität der Absorptionsbanden ab. Diese scheinbare Abnahme des Absorptionskoeffizienten ist somit ein Maß für die Abnahme der diffusen Reflexion bei Befüllen des inversen Opals und damit für den Brechungsindexunterschied zwischen Feststoff und Lösungsmittel. Trägt man die Intensität der (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$)-Bande gegen

5 Ergebnisse und Diskussion

den Brechungsindex des Lösungsmittel auf, so erhält man den in Abbildung 5.52 gezeigten Verlauf. Die Intensität hat ein Minimum an der Stelle, wo der Bre-

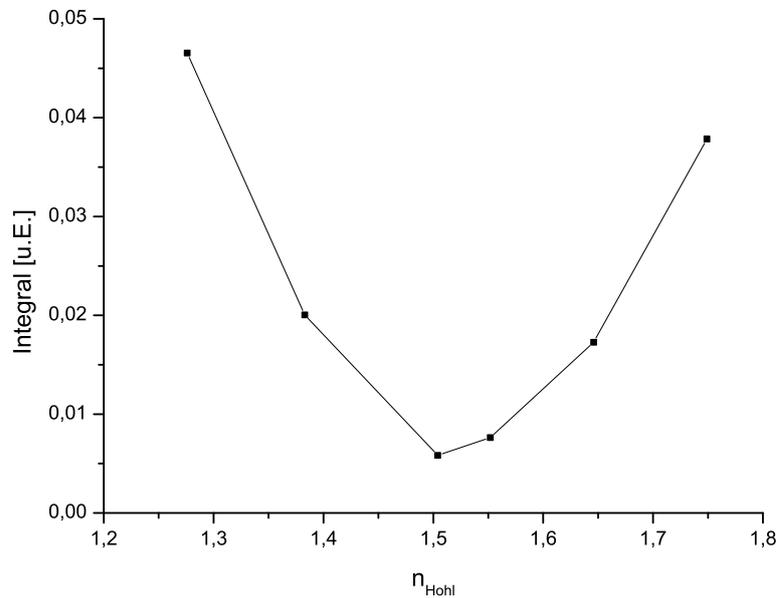


Abb. 5.52: Integral der Absorptionsbande ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ in Abhängigkeit des eingefüllten Lösungsmittels. Die Spektren wurden auf der d^* -Skala aufgetragen und das Integral wurde immer für den selben Bereich von $3,8$ bis $4,2 \mu\text{m}^{-1}$ ermittelt.

chungsindex des Lösungsmittels gleich dem des Festkörpers ist. Bei absorbierenden Proben stellt die in Abbildung 5.52 gezeigte Auftragung also eine Alternative zu der in Abbildung 5.34 (Seite 67) gezeigten Bestimmung des Brechungsindex des Feststoffes dar.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Absorption eines fluoreszierenden Materials nicht verstärkt wird, wenn ein Reflexionspeak im Bereich der Absorptionsbanden liegt. Es wird beobachtet, dass es innerhalb eines BRAGG-Reflexes nicht zur Ausbildung einer Absorptionsbande kommt. Das lässt sich damit begründen, dass das Licht auf Grund der starken Beugung an den Netzebenen dieser Wellenlängen nicht genug in die Struktur eindringen kann, um ausreichend absorbiert zu werden. Wie in Abschnitt 5.2.1 (S. 61) gezeigt wurde, sind nur ca. 11 Netzebenen an der Ausbildung des BRAGG-Peaks bei den trockenen inversen

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

Opalen beteiligt. Nach dem in dieser Arbeit verwendeten einfachen Modell erhält man als Ausdruck für die Peakhöhe am Maximum (1. Ordnung):

$$I_1^{max} = I_0(1 - t)^2 \left[\frac{(1 - e^{-b_A})(1 - e^{-nb})}{1 - e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(\pi f_A)}{\cosh^2\left(\frac{b_A}{2}\right)} \right].$$

Die Peakintensität I_1^{max} hängt über den Verlustparameter b u.a. vom Absorptionskoeffizienten K_A des Feststoffes ab. Trägt man I_1^{max} gegen K_A auf und normiert auf die Peakintensität I_1^{max} ($K_A = 0$) eines nicht-absorbierenden inversen Opals, so erhält man die in Abbildung 5.53 gezeigte Kurve. Man erkennt, dass

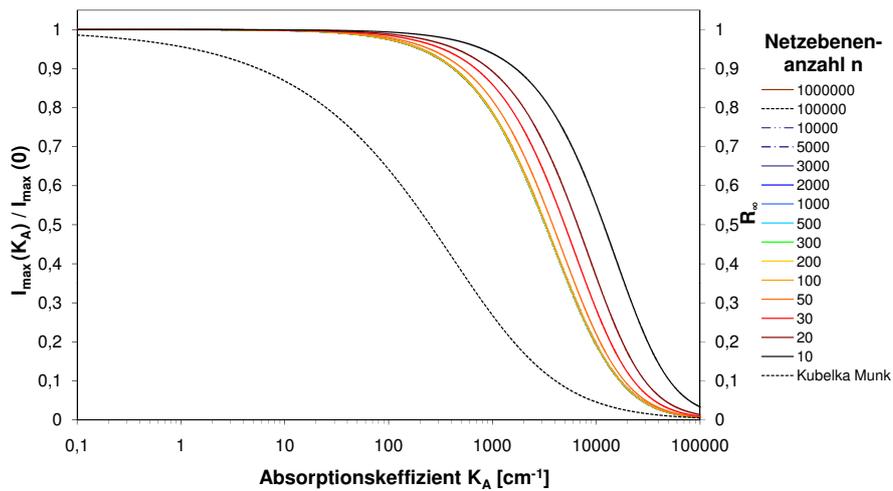


Abb. 5.53: Darstellung des Einflusses des Absorptionskoeffizienten auf die Peakhöhe. Für einen inversen Opal mit 30 Netzebenen ist die Peakhöhe gegen den Absorptionskoeffizienten K_A aufgetragen.

die Intensität des BRAGG-Reflexes nur dann durch die Absorption des Feststoffes beeinflusst wird, wenn dessen Absorptionskoeffizient hoch ist. Zum Vergleich ist Abhängigkeit der Intensität von diffus reflektiertem Licht vom Absorptionskoeffi-

5 Ergebnisse und Diskussion

zient K_A angegeben. Nach KUBELKA-MUNK gilt für eine genügend („unendlich“) dicke Pulverschicht:

$$R_\infty = \frac{K_A + S_A - \sqrt{K_A \cdot (K_A + 2S_A)}}{S_A}.$$

Dabei ist R_∞ die Remission, also die scheinbare Reflektivität der Schichtoberfläche. Genau genommen bezieht sich die Intensität der KUBELKA-MUNK-Funktion nicht auf die senkrecht abgestrahlte, sondern auf die integral reflektierte Intensität. Hier interessiert jedoch nur die Abhängigkeit von K_A , die absolute Intensität spielt wegen der Normierung keine Rolle. Man sieht unmittelbar, dass die diffus reflektierte Intensität stärker von K_A abhängt als die Intensität des BRAGG-Reflex.

Der molare Extinktionkoeffizient für Nd liegen im Größenbereich von 2,3 – 10 $\frac{l}{mol \cdot cm}$ ^[104]. Somit liegt der Absorptionskoeffizient im Bereich von 0,17–0,743 cm^{-1} . In Abbildung 5.53 ist zu erkennen, dass bis zu einem Absorptionskoeffizienten K_A von 100 cm^{-1} die Intensität des Reflexionspeaks nicht beeinflusst wird. Erst wenn der Absorptionskoeffizient den Wert von 1000 cm^{-1} deutlich übersteigt, ist ein Einbruch des Reflexionspeak zu erkennen, wenn eine Absorptionsbande überlagert wird.

5.2 Optische Charakterisierung der Opalstruktur

	inverser Opal 2	inverser Opal 3
Nummer Laborbuch	I156	I157
verwendeter Opal	Opal 1	Opal 2
Menge Nanopartikel (g)	2	2
Menge TMOS (ml)	1	1
Menge H ₂ O (ml)	0,5	0,5
Menge Methanol (ml)	0,6	0,6
vorhydrolysieren (min) bei (70°C)	45	45
Calcinieren (°C)	650	650
Abbildungen	5.47 Seite 84, 5.48 Seite 85, 5.49 Seite 86	5.48 Seite 85, 5.49 Seite 86, 5.50 Seite 87, 5.51 Seite 88, 5.52 Seite 90

Tabelle 5.7: Zusammensetzung der diskutierten inversen Opale

5 *Ergebnisse und Diskussion*

6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von inversen Opalen, die zu einem hohen Prozentsatz aus fluoreszierenden Nanopartikeln bestehen. Dazu wurde ein Infiltrationsverfahren verwendet, bei dem ein PMMA-Templat mit opaliner Struktur mit einer hochkonzentrierten kolloidalen Lösung aus Nanopartikeln und einem Bindermaterial gefüllt wurde, so dass die Hohlräume des Templates mit Nanopartikeln befüllt sind. Zur Umsetzung dieses Verfahrens war es wichtig, die entsprechenden Nanopartikel in ausreichender Menge herstellen zu können, und es mussten sich die Partikel zu einer hochkonzentrierten kolloidalen Lösung redispergieren lassen. Beide Vorgaben wurden durch die Modifikation einer bekannten Synthesvorschrift erreicht. Im Syntheseprozess kommt es zur Anlagerung von organischen Liganden (Stabilisatoren) auf der Partikeloberfläche. Über die Wahl geeigneter Stabilisatoren auf der Partikeloberfläche ist eine Steuerung der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln möglich. Eine sehr gute Löslichkeit der Partikel in Methanol wurde mit den Stabilisatoren Ethanphosphonsäurediethylester und Tributylamin erreicht. Partikel mit diesen Liganden waren bis zu einer Konzentration von 2,1 M kolloidal in Methanol löslich. Dadurch konnte das Volumen der Infiltrationslösung reduziert und somit auch die Anzahl der Infiltrationsschritte minimiert werden. Das Reaktionsvolumen der Synthese konnte zudem verfünffacht werden, ohne dass negative Auswirkungen auf die Qualität der Partikel oder die Ausbeute beobachtet wurden. Auf diese Weise wurden $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ und NdPO_4 Nanopartikel hergestellt, die sich durch schmale Absorptions- und Fluoreszenzbanden auszeichnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die inverse Opalstruktur Einfluss auf deren optischen Eigenschaften nimmt, also auf das Emissions- oder Absorptionsverhalten.

Für die Synthese der Polymethylmethacrylat (PMMA) -Kugeln, welche zur Templatherstellung genutzt wurden, wurde auf eine bekannte Vorschrift zurück gegrif-

6 Zusammenfassung

fen, die auf der Emulsionspolymerisation beruht. Bei konstanter Synthesetemperatur und Initiatormenge kann über die Konzentration des Monomers (Methylmethacrylat) in der Lösung die Größe der entstehenden PMMA-Kugeln beeinflusst werden. Es konnte gezeigt werden, dass zwischen der eingesetzten Menge des Monomers und der resultierenden Kugelgröße ein linearer Zusammenhang besteht. Das Ergebnis dieser Synthese ist eine Suspension von PMMA-Kugeln einheitlicher Größe in Wasser. Zur Herstellung der opalinen Strukturen wurde ein bestimmtes Volumen der Suspension bei 50°C im Ofen eingetrocknet. Dabei kommt es durch Selbstorganisation der Kugeln zur Ausbildung einer dichtesten Kugelpackung, also einer hochgeordneten Struktur. Diese zeigen bei Reflexionsmessungen gegen einen spektroskopischen Standard (Spektralton) einen sogenannten BRAGG-Reflex, in dessen Bereich, in Abhängigkeit der Kugelgröße, bestimmte Wellenlängen des Lichtes verstärkt reflektiert werden. Befüllt man nun die Hohlräume der opalinen Struktur mit einem Lösungsmittel, so kommt es zu einer Verschiebung des BRAGG-Reflexes zu längeren Wellenlängen, die die Abhängigkeit der Position des Peaks vom effektiven Brechungsindex widerspiegelt. Trägt man die Änderung der Peakposition gegen den Brechungsindexunterschied zwischen den Kugeln und dem Lösungsmittel auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Aus dieser Auftragung ist es möglich, die Kugelgröße und den Volumenanteil der Kugeln zu bestimmen. Es ergibt sich ein Kugelvolumen in der Struktur von ca. 78%. Dieses Ergebnis liegt ein wenig über dem erwarteten Wert von 74% für dichteste Kugelpackungen aus harten Kugeln. Die Abweichung lässt sich mit der Flexibilität der Kugeln erklären, so kommt es im Laufe der Anordnung der Kugeln zu Verformungen in Richtung eines Dodekaeders.

Für die Herstellung der inversen Opale wurden die Nanopartikel mit SiO₂ „verklebt“. Dafür wurde Tetramethylorthosilikat (TMOS) als Prekursor mit Wasser und Methanol gemischt und bei 70°C vorhydrolysiert. Diesem vorhydrolysierten, erkalteten Gemisch wurden dann die Partikel in Form einer hochkonzent-

trierten, kolloidalen Lösung beigefügt. Mit dieser Infiltrationslösung wurden die Kugeltemplete befüllt. Nach dem Trocknen der Proben wurde die Hydrolyse bzw. Kondensation des TMOS mit Hilfe einer Ammoniaklösung vervollständigt. Dies ist notwendig, um die Bildung einer Kohlenstoffschicht im abschließenden Calciniervorgang zu unterbinden. Dabei werden die PMMA-Kugeln bei 350°C depolymerisiert, und anschließend werden die Reste des Polymers bei 650°C entfernt. Das Resultat ist eine inverse opaline Struktur aus Nanopartikeln und amorphem SiO₂ als Binder. Diese zeigt ebenfalls in Reflexionsmessungen einen BRAGG-Reflex, dessen spektrale Position von der Größe der Hohlräume abhängig ist. Wie bei den Opalstrukturen war eine Bestimmung der Hohlraumgröße und des Hohlraumvolumens, über die Änderung des effektiven Brechungsindex, im Rahmen der Reflexionsmessungen möglich. Hierzu wurden die inversen Opale mit verschiedenen Lösungsmitteln befüllt und die Lage des BRAGG-Reflexes gemessen. Über die schon erwähnte Auftragung konnte ermittelt werden, dass die Hohlraumgröße um ca. 10% kleiner ist als die Kugelgröße der verwendeten Opale, während des Calciniervorgangs also ein Schrumpfungsprozess stattfindet. Der Volumenanteil der Hohlräume beträgt etwa 80 - 81%. Die Reflexionsmessungen zeigen außerdem, dass mit abnehmendem Brechungsindexunterschied die Intensität und die Breite der BRAGG-Reflexe geringer wurden. Die Peakbreite lässt sich mit der abnehmenden Reflektivität der einzelnen Netzebenen erklären, somit kann das Licht weiter in die Struktur eindringen und es sind mehr Netzebenen an der Ausbildung des Reflexionspeaks beteiligt. Dadurch wird der Peak schmaler, ganz wie es aus der Röntgenbeugung bekannt ist. Die Intensität nimmt aus dem gleichen Grund ab, das Licht dringt tiefer in die Struktur ein, so dass die Transmissionsverluste größer und der Anteil des reflektierten Lichtes geringer wird. Zudem lässt sich über die Intensität der Peaks der Brechungsindex des Feststoffgemisches ermitteln. Sind der Brechungsindex des Lösungsmittels und der des Feststoffes gleich, kann Licht an den Netzebenen nicht mehr reflektiert werden.

6 Zusammenfassung

Mit den so charakterisierten Materialien wurde der Einfluss der inversen Struktur auf das Emissionsverhalten der eingebauten Partikel untersucht. Dazu wurden inversen Opale so hergestellt, dass ihr BRAGG-Reflex eine der Fluoreszenzbanden des $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ oder $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ überdeckt. Es konnte gezeigt werden, dass die Intensität der Emissionsbanden im Vergleich zum gemörserten inversen Opal, also ohne opaline Struktur, reduziert ist. Je nach Hohlraumdurchmesser bzw. Lage des Bragg-Reflexes wurden andere Emissionsbanden beeinflusst.

Als letztes wurde der Einfluss der opalinen Struktur auf das Absorptionsverhalten untersucht. Diese Untersuchungen wurden an mit NdPO_4 -Nanopartikeln hergestellten inversen Opalen durchgeführt. Die NdPO_4 -Nanopartikeln zeigen im gesamten UV-Vis-Bereich Absorptionsbanden, welche zur Auswertung genutzt wurden. Reflexionsmessungen zeigen, dass Absorptionsbanden, die von einem BRAGG-Reflex überlagert werden, sehr stark an Intensität verlieren. Dies ist reversibel, denn ändert man die Position des BRAGG-Reflexes durch die Änderung des effektiven Brechungsindex, so erhalten die unterdrückten Absorptionsbanden wieder ihre alte Intensität. Die verringerte Absorption kann durch die geringe Eindringtiefe des Lichtes im Bereich des Bragg-Reflexes erklärt werden. Sie steht im Widerspruch zu der innerhalb des BMBF-Projektes „HELIOS“ erhofften Verstärkung der Absorption von Leuchtstoffen durch „Aufprägen“ einer opalinen Struktur.

7. Summary

The goal of this work was the production of inverse opals which exist to a high percentage of fluorescent nanoparticles. Therefore an infiltration procedure was used in which a PMMA template with an opal structure was treated with a highly concentrated colloidal solution of nanoparticles and a binder material and so the voids of the template were filled with nanoparticles. It was important to produce the corresponding nanoparticles in sufficient quantity, and these particles had to be redispersible in high concentration, yielding a highly concentrated colloidal solution. Both requirements were achieved by the modification of a known synthesis method. During the synthesis process the organic ligands bind to the particle surface. By choosing appropriate stabilizers it is therefore possible to control the solubility of the particles in various solvents. A very good solubility of the particles in methanol was achieved with the stabilizers diethyl ethylphosphonate and tributylamin. Particles prepared with these ligands were soluble up to a concentration of 2.1 mol per liter in methanol. This reduced the volume of the infiltration solution and resulted in a smaller number of infiltration steps. Moreover the reaction volume of the synthesis could be upscaled by a factor of five without negative effects on the quality of the particles or the yield. The nanoparticles prepared by the modified procedure were $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ and NdPO_4 . The special features of these three particles are their narrow fluorescence bands. A part of this study was to investigate whether the inverse opal structure influences the optical properties, in particular the emission- or absorption behavior.

For the synthesis of the polymethyl methacrylate (PMMA) spheres, which were used for the production of the templates, a literature procedure was used, based on emulsion polymerization. At a constant synthesis temperature and a given amount of initiator it is possible to influence the sphere size solely by varying the

7 Summary

concentration of monomer (methyl methacrylate) in the solution. Under these conditions a linear relationship between the amount of monomer used and the resulting size of the spheres was observed. The result of this synthesis is a suspension of PMMA spheres of uniform size in water. To produce the opal structures a certain volume of the suspension is slowly dried at 50°C in the oven. By means of self-organization, the spheres form a densest packing, i.e. a highly ordered opaline structure. In reflection spectroscopy measurements against a spectroscopic standard (Spectralon), these structures display a so-called BRAGG-reflex, in which specific wavelengths of light, which depend on the sphere's size, are increasingly reflected. If the void space between the spheres of the opal structure is now filled with a solvent, the effective refractive index of the material is altered, resulting in a shift of the BRAGG-reflection to longer wavelengths. Plotting the change in peak position against the refractive index difference between the spheres and the solvent results in a linear relationship. From the slope and the intercept it is possible to determine the sphere size and volume fraction of the spheres. It yields a volume fraction of the spheres in the structure of about 78 %. This number is slightly higher than the expected value of 74% for a densest packing of hard spheres. The difference can be explained by the flexibility of the spheres, so in the arrangement the spheres are slightly deformed similar to a dodecahedron.

For the production of the inverse opals, the nanoparticles were combined with SiO₂ working as binder. Therefore tetramethyl orthosilicate (TMOS), as precursor, was mixed with water and methanol and prehydrolyzed at 70°C. To this prehydrolyzed, cooled mixture the particles in form of a highly concentrated colloidal solution were added. The sphere template was filled with this infiltration solution. After drying the samples, the hydrolysis and condensation of TMOS were further enhanced with the aid of an ammonia solution. This is necessary to prevent the formation of a carbon layer during the final calcination. Thereby the PMMA spheres are first depolymerized at 350°C and then the rest of the polymer

is removed at 650°C. The result is an inverse opaline structure of nanoparticles and amorphous SiO₂ as binder. This structure also shows a BRAGG-reflection, whose spectral position depends on the size of the spherical cavities. Here, as in the case of the opal structures, a determination of the cavity size and cavity volume by means of the change in the effective refractive index, was possible by reflection measurements. For this purpose the inverse opals were filled with different solvents and the position of the BRAGG-reflections were measured. With the aforementioned plot it was shown that the cavity size is about 10% smaller than the size of the PMMA spheres used as template. Indicating that a contraction takes place during the calcination process. The volume fraction of the cavities is approximately 80-81%. The reflection measurements also show that with decreased refractive index difference the intensity and the width of the BRAGG-reflections are lower. The peak width can be explained by the decreasing reflectivity of the lattice planes, so the light can penetrate further into the structure and there are more lattice planes in the formation of the reflection peaks involved. This will narrow the peak, just as it is known from X-ray diffraction. The intensity decreases when the light penetrates more deeply into the structure because the transmission losses increase and hence the fraction of reflected light decreases. The affect of the refractive index difference on the intensity of the peaks can be used to determine the refractive index of the solid mixture. If the refractive index of the solvent matches the refractive index of the solid mixture no light is reflected on the lattice planes.

With the so characterized materials the influence of the inverse structure on the emission behavior of the integrated luminescent nanoparticles was analyzed. For this purpose, inverse opals were prepared having BRAGG-reflections that overlap with the fluorescence bands of the LaPO₄:Tb or LaPO₄:Eu nanoparticles. It was observed that the intensity of the emission bands in comparison to a pestled inverse opal, i.e. without opaline structure, are reduced. Depending on the cavity

7 Summary

diameter or position of the BRAGG-reflex, different emission bands were affected.

Finally, the effects on the absorption behavior of the opal structure were investigated. These studies were carried out with inverse opals consisting of NdPO_4 nanoparticles. The NdPO_4 nanoparticles show narrow absorption bands throughout the UV-Vis-range. Reflexion measurements show that the intensity of these absorption bands is strongly reduced if they are overlaid by a BRAGG-reflex. The intensity recovers, when the location of the BRAGG-reflex is shifted by altering the effective refractive index of the materials. The reduced absorption intensity could be explained by the low penetration depth of the light in the range of the BRAGG-reflex. This is contrary to the assumed message of the absorption of a phosphor, which was hoped to be achieved by „impressing“ an opaline structure on the luminescent material (BMBF-project „HELIOS“).

Literaturverzeichnis

- [1] Lydia Bechger, Peter Lodahl, and Willem L. Vos. Directional Fluorescence Spectra of Laser Dye in Opal and Inverse Opal Photonic Crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:9980, 2005.
- [2] Sajeev John. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Physical Review Letters*, 58(23):2486, 1987.
- [3] Eli Yablonovitch. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Physical Review Letters*, 58(20):2059, 1987.
- [4] Jeffrey S. King, Davy P. Gaillot, Elton Graugnard, and Christopher J. Summers. Conformally Back-Filled, Non-close-packed Inverse-Opal Photonic Crystals. *Advanced Materials*, 18:1063, 2006.
- [5] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 404:53, 2000.
- [6] Yurii A. Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C. Sturm, and David J. Norris. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414:289, 2001.
- [7] Alvaro Blanco, Emmanuel Chomski, Serguei Grabtchak, Marta Ibisate, Sajeev John, Stephen W. Leonard, Cefe Lopez, Francisco Meseguer, Hernan Miguez, Jessica P. Mondia, Geoffrey A. Ozin, Ovidiu Toader, and Henry M. van Driel. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature*, 405:437, 2000.
- [8] C.C. Cheng and A. Scherer. Fabrication of photonic band-gap crystals. *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13:2696, 1995.

Literaturverzeichnis

- [9] Kanna Aoki, Hideki T. Miyazaki, Hideki Hirayama, Kyoji Inoshita, Toshihiko Baba, Norio Shinya, and Yoshinobu Aoyagi. Three-dimensional photonic crystals for optical wavelengths assembled by micromanipulation. *Applied Physics Letters*, 81(17):3122, 2002.
- [10] E. Kuramochi, M. Notomi, T. Kawashima, J. Takahashi, C. Takahashi, T. Tamamura, and S. Kawakami. A new fabrication technique for photonic crystals: Nanolithography combined with alternating-layer deposition. *Optical and Quantum Electronic*, 34:53, 2002.
- [11] T. Sato, K. Miura, N. Ishino, Y. Othera, T. Tamamura, and S. Kawakami. Photonic crystals for the visible range fabricated by autocloning technique and their application. *Optical Quantum Electronics*, 34:63, 2002.
- [12] Qin Li, Markus Retsch, Jianjun Wang, Wolfgang Knoll, and Ulrich Jonas. *Topics in Current Chemistry - Templates in Chemistry III*. Springer Berlin / Heidelberg, 2009.
- [13] R. Mayoral, J. Requena, J.S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vazquez, M. Holgado, and A. Blanco. 3d long-range ordering in ein sio2 submicrometer-sphere sintered superstructure. *Advanced Materials*, 9:257, 1997.
- [14] Judith E. G. J. Wijnhoven and Willem L. Vos. Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania. *Science*, 281:802, 1998.
- [15] W. L. Vos, M. Megens, C.M. vanKats, and P. Bösecke. X-ray diffraction of photonic colloidal single crystals. *Langmuir*, 13:6004, 1997.
- [16] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff. Porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 389:447, 1997.
- [17] O. Vickreva, O. Kalinina, and Eugenia Kumacheva. Colloid crystal growth under oscillatory shear. *Advanced Materials*, page 110, 200012.

- [18] M. Trau, D. A. Saville, and A. Aksay. Field-induced layering of colloidal crystals. *Science*, 272:706, 1996.
- [19] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greb Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389:827, 1997.
- [20] Hailin Cong and Weixiao Cao. Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force. *Langmuir*, 19:8177, 2003.
- [21] T. Ruhl, P. Spahn, and G. P. Hellmann. Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer*, 44:7625, 2003.
- [22] Werner Stöber, Arthur Fink, and Ernst Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26:62, 1968.
- [23] Younan Xia, Byron Gates, Yadong Yin, and Yu Lu. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Advanced Material*, 12:693, 2000.
- [24] Geoffrey I.N. Waterhouse and Mark R. Waterland. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization. *Polyhedron*, 26:356, 2007.
- [25] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill. The preparation and characterisation of polymer lattices formed in the absence of surface active agents. *British Polymer Journal*, 5:347, 1973.
- [26] Antony S. Dimitrov and Kuniaki Nagayama. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*, 12:1303, 1996.

Literaturverzeichnis

- [27] Taner Tanrisever, Oguz Okay, and Incl Cetin Sönmezogul. Kinetics of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 61:485, 1996.
- [28] Andreas Stein and Rick C. Schroden. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond for photonics and beyond. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5:553, 2001.
- [29] Andreas Stein, Fan Li, and Nicholas R. Denny. Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles. *Chemical Materials*, 20:649, 2008.
- [30] David J. Norris and Yurii A. Vlasov. Chemical Approaches to Three-Dimensional Semiconductor Photonic Crystals. *Advanced Materials*, 13(6):371, 2001.
- [31] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Caoa, and R. P. H. Chang. Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 86:151113, 2005.
- [32] David L. Catone and Egon Matijevic. Aluminum hydrous oxide sols. II. Preparation of uniform spherical particles by hydrolysis of Al sec-butoxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 48:291, 1974.
- [33] Wayne B. Scott and Egon Matijevic. Aluminum hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of aluminum chloride and perchlorate salts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 66:447, 1978.
- [34] David Grosso, Galo J. de A.A. Soler Illia, Eduardo L. Crepaldi, Bernadette Charleux, and Clement Sanchez. Nanocrystalline Transition-Metal Oxide Spheres with Controlled Multi-Scale Porosity. *Advanced Functional Materials*, 13:37, 2003.

- [35] Seung-Ho Lee, Yie-Shein Her, and Egon Matijevic. Preparation and Growth Mechanism of Uniform Colloidal Copper Oxide by the Controlled Double-Jet Precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186:193, 1997.
- [36] Limin Huang, Zhengbao Wang, Jinyu Sun, Lei Miao, Quanzhi Li, Yushan Yan, and Dongyuan Zhao. Fabrication of Ordered Porous Structures by Self-Assembly of Zeolite Nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*, 122:3530, 2000.
- [37] Y. J. Wang, Y. Tang, Z. Ni, W. M. Hua, W. L. Yang, X. D. Wang, W. C. Tao, and Z. Gao. Synthesis of Macroporous Materials with Zeolitic Microporous Frameworks by Self-Assembly of Colloidal Zeolites. *Chemistry Letters*, 29:510, 2000.
- [38] Alongkarn Chutinan and Susumu Noda. Waveguides and waveguide bends in two-dimensional photonic crystal slabs. *Physical Review B*, 62:4488, 2000.
- [39] H.S. Sözüer and J.W. Haus. Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method. *Physical Review B*, 45:13962, 1992.
- [40] R. Biswas, M. M. Sigalas, G. Subramania, C. M. Soukoulis, and K.-M. Ho. Photonic band gaps of porous solids. *Physical review B*, 61:4549, 2000.
- [41] Rick C. Schroden, Mohammed Al-Daous, Christopher F. Blanford, and Andreas Stein. Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals. *Chemical Material*, 14:3305, 2002.
- [42] Przemyslaw Markowicz, Christopher Friend, Yuzhen Shen, Jacek Swiatkiewicz, Paras N. Prasad, Ovidiu Toader, Sajeev John, and Robert W. Boyd. Enhancement of two-photon emission in photonic crystals. *Optics Letters*, 27:351, 2002.

Literaturverzeichnis

- [43] S. G. Romanov and C. M. Sotomayor Torres. *Semiconductor Nanoparticles in three dimensional matrices, invited review article in: Nanoparticles in Solid and Solutions: Preparation, Characterisation and Applications*. VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [44] S. G. Romanov and C. M. Sotomayor Torres. *3D Lattices of Nanostructures: The template approach, invited review article in: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Academic Press, USA, 1999.
- [45] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller, R. Zentel, N. Gaponik, A. Eychmüller, and A. L. Rogach. Modification of the spontaneous emission of CdTe nanocrystals in TiO₂ inverted opals. *Journal of Applied Physics*, 94:1205, 2003.
- [46] E. Yablonovitch and T.J. Gmitter. Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms. *Physical Review Letters*, 67:2295, 1991.
- [47] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, and Robert D. Meade. *Photonic Crystals - Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 2008.
- [48] H. S. Sözüer and Jonathan P. Dowling. Photonic band calculations for woodpile structures. *Journal of Modern Optics*, 41:231, 1994.
- [49] Kazuaki Sakoda. *Optical Properties of Photonic Crystals (Springer Series in Optical Sciences)*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [50] I. Inanc Tarhan and George H. Watson. Analytical expression for the optimized stop bands of fcc photonic crystals in the scalar-wave approximation. *Physical Review B*, 54:7593, 1996.
- [51] Daniel M. Mittleman, Jane F. Bertone, Peng Jiang, Kevin S. Hwang, and Vicki L. Colvin. Optical properties of planar colloidal crystals: Dynamical

- diffraction and the scalar wave approximation. *Journal of Chemical Physics*, 111:345, 1999.
- [52] Boris W. Batterman and Henderson Cole. Dynamical Diffraction of X-Rays by Perfect Crystals. *Review of Modern Physics*, 36:681, 1964.
- [53] William H. Zachariasen. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publications, 1967.
- [54] Klaus-Dieter Liß. *Strukturelle Charakterisierung und Optimierung der Beugungseigenschaften von $Si_{1-x}Ge_x$ Gradientenkristallen, die aus der Gasphase gezogen wurden*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1994.
- [55] Eugene Hecht. *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2005.
- [56] Frank D. Müller. *Infrarotspektroskopie an porösem Silizium und zweidimensionalen Elektronen- bzw. Löchergassystemen*. PhD thesis, Technische Universität München, 1993.
- [57] Pochi Yeh, Amnon Yariv, and Chi-Shain Hong. Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory. *Journal of the Optical Society of America*, 67:423, 1977.
- [58] Zhi-Yaun Li and Kai-Ming Ho. Application of structural symmetries in plane-wave-based transfer-matrix method for three-dimensional photonic crystal waveguides. *Physical Review B*, 68:245117, 2003.
- [59] Alexey V. Kavokin and Mikhail A. Kaliteevski. Light-absorption effect on Bragg interference in multilayer semiconductor heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 79:595, 1996.
- [60] B. Harbecke. Coherent and Incoherent Reflection and Transmission of Multilayer Structures. *Applied Physics B*, 39:165, 1986.

Literaturverzeichnis

- [61] Christian Pruner. *Ein Interferometer für kalte Neutronen*. PhD thesis, Universität Wien, 2004.
- [62] C. Lopez, L. Vazquez, F. Meseguer, R. Mayoral, and M. Ocana. Photonic crystal made by close packing SiO₂ submicron spheres. *Superlattices and Microstructures*, 22:399, 1997.
- [63] Rick C. Schroden, Mohammed Al-Daous, and Andreas Stein. Self-Modification of Spontaneous Emission by Inverse Opal Silica Photonic Crystals. *Chemistry of Materials*, 13:2945, 2001.
- [64] S.M. Abrarov, T.W. Kim, and T.W. Kang. Equations for filling factor estimation in opal matrix. Addendum to „Deep level emission of ZnO nanoparticles deposited inside UV opal“. *Optics Communications*, 264:240, 2006.
- [65] M. Clara Gonçalves, Luis M. Fortes, Rui M. Almeida, Alessandro Chiasera, Andrea Chiappini, and Maurizio Ferrari. 3-D rare earth-doped colloidal photonic crystals. *Optical Materials*, 31:1315, 2009.
- [66] Xuesong Qu, Hongwei Song, Guohui Pan, Xue Bai, Biao Dong, Haifeng Zhao, Qilin Dai, Hui Zhang, Ruifei Qin, and Shaozhe Lu. Three-Dimensionally Ordered Macroporous ZrO₂:Eu³⁺: Photonic Band Effect and Local Environments. *Journal of Physical Chemistry C*, 113:5906, 2009.
- [67] H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, and R. Mayoral. Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres. *Appl. Phys. Letter*, 71(9):1148, 1997.
- [68] Geoffrey I. N. Waterhouse, James B. Metson, Hicham Idriss, and Dongxiao Sun-Waterhouse. Physical and Optical Properties of Inverse Opal CeO₂ Photonic Crystals. *Chemical Materials*, 20:1183, 2008.

- [69] M. Clara Goncalves, José Bras, and Rui M. Almeida. Process optimization of sol-gel derived colloidal photonic crystals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 42:135, 2007.
- [70] Christopher F. Blanford, Rick C. Schroden, Mohammed Al-Daous, and Andreas Stein. Tuning Solvent-Dependent Color Changes of Three-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) Materials Through compositional and Geometric Modifications. *Advanced Materials*, 13:26, 2001.
- [71] L. S. Birks and H. Friedman. Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening. *Journal of Applied Physics*, 17:687, 1946.
- [72] Harald Krischner and Brigitte Koppelhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung*. Vieweg & Teubner, 1994.
- [73] Guozhong Cao. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial College Press, 2004.
- [74] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, 1996.
- [75] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, and M. Haase. Synthesis, growth and Er^{3+} luminescence of lanthanide phosphate nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:7449, 2003.
- [76] Karsten Riwozki, Heike Meyssamy, Heimo Schnablegger, Andreas Kornowski, and Markus Haase. Liquid-Phase Synthesis of Colloids and Redispersible Powders of Strongly Luminescing $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ Nanocrystals. *Angewandte Chemie Int.Ed.*, 40(3):573, 2001.
- [77] Katharina Hickmann, Vanessa John, Anke Oertel, Karsten Koempe, and Markus Haase. Investigation of the Early Stages of Growth of Monazite-Type Lanthanide Phosphate Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113:4763, 2009.

Literaturverzeichnis

- [78] Wei Li and Joonho Lee. Microwave-Assisted Sol-Gel Synthesis and Photoluminescence Characterization of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ Nanophosphors. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:11679, 2008.
- [79] John D. Wright and Nico A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Routledge Chapman & Hall, 2000.
- [80] Caroline Duval-Terrié and Laurent Lebrun. Polymerization and Characterization of PMMA. *Journal of Chemical Education*, 83:443, 2006.
- [81] Frank Sasse and Gerhard Emig. Chemisches Recycling von Kunststoffen. *Chemie Ingenieur Technik*, 70:233, 701998.
- [82] Katharina Hickmann, Karsten Kömpe, Alexander Hepp, and Markus Haase. The Role of Amines in the Growth of Terbium(III)-Doped Cerium Phosphate Nanoparticles. *smal*, 4(12):2136, 2008.
- [83] E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martínez, , and C. López. Optical and morphological study of disorder in opals. *Journal of Applied Physics*, 97:0635021, 2005.
- [84] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [85] Marie Aloshyna, Sri Sivakumar, Maahalingam Venkataramanan, Alexandre G. Brolo, and Frank C.J.M. van Veggel. Significant Suppression of Spontaneous Emission in SiO_2 Photonic Crystals made with Tb^{3+} -Doped LaF_3 Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:4047, 2007.
- [86] Jingxia Wang, Yongqiang Wen, Hongli Ge, Zhongwei Sun, Yongmei Zheng, Yanlin Song, and Lei Jiang. Simple Fabrication of Full Color Colloidal Crystal Films with Tough Mechanical Strength. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207:596, 2006.

- [87] Hong-Liang Li and Frank Marlow. Controlled Arrangement of Colloidal Crystal Strips. *Chemical Materials*, 17:3809, 2005.
- [88] Yuanjin Zhao, Xiangwei Zhao, Jing Hu, Ming Xu, Wenju Zhao, Ligu Sun, Cun Zhu, Hua Xu, and Zhongze Gu. Encoded Porous Beads for Label-Free Multiplex Detection of Tumor Markers. *Advanced Materials*, 20:1, 2008.
- [89] P. Ferrand, M. Egen, R. Zentel, J. Seekamp, S. G. Romanov, and C. M. Sotomayor Torres. Structuring of self-assembled three-dimensional photonic crystals by direct electron-beam lithography. *Applied Physics Letters*, 83(25):5289, 2003.
- [90] G. M. Gajiev, V. G. Golubev, D. A. Kurdyukov, A. V. Medvedev, A. B. Pevtsov, A. V. Sel'kin, and V. V. Travnikov. Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals. *Physical Review B*, 72:205115, 2005.
- [91] O. A. Kavtreva, A. V. Ankudinov, A. G. Bazhenova, Yu. A. Kumzerov, M. F. Limonov, K. B. Samusev, and A. V. Selkin. Optical Characterization of Natural and Synthetic Opals by Bragg Reflection Spectroscopy. *Physics of the Solid State*, 49:708, 2007.
- [92] Christian Grimm. *Femtosekunden Photolyse von Diiodmethan in Überkritischen Fluiden: Konkurrenz zwischen Photodissoziation und Photoisomerisierung*. PhD thesis, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2003.
- [93] Zhan-Fang Liu, Tao Ding, Guo Zhang, Kai Song, Koen Clays, and Chen-Ho Tung. Ternary Inverse Opal System for Convenient and Reversible Photonic Bandgap Tuning. *Langmuir*, 24:10519, 2008.
- [94] G. Lucovsky, M.J. Manitini, J.K. Sirvastava, and E.A. Irene. Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 5:530, 1987.

Literaturverzeichnis

- [95] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. *Chemical Materials*, 11:2132, 1999.
- [96] Vicki L. Colvin. From Opals to Optics: Colloidal Photonic Crystals. *MRS Bulletin*, page 637, 2001.
- [97] Christian Gerthsen. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [98] Zhengwen Yang, Ji Zhou, Xueguang Huang, Gang Yang, Qin Xie, Li Sun, Bo Li, and Longtu Li. Photonic band gap and photoluminescence properties of LaPO₄:Tb inverse opal. *Chemical Physics Letters*, 455:55, 2008.
- [99] Zhengwen Yang, Xueguang Huang, Sun Li, and Ji Zhou. Photonic Bandgap and Photoluminescence induced of TbPO₄ Inverse Opal with Coexistence of the (100) and (111) Orientations. *Journal of American Ceramic Society*, 92:1596, 2009.
- [100] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *Journal of Chemical Physics*, 90:3443, 1989.
- [101] Bettina V. Lotsch and Geoffrey A. Ozin. All-Clay Photonic Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 130:15252, 2008.
- [102] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, and V. L. Colvin. Template-Directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Arrays of Voids. *Journal of the American Chemical Society*, 121:11630, 1999.
- [103] Enrico Bovero and Frank C. J. M. Van Veggel. Wavelength Redistribution and Color Purification Action of a Photonic Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 130:15374, 2008.

- [104] Ludwig Holleck and Ludwig Hartinger. Molare Extinktionskoeffizienten der Seltenen Erden und ihre analytische Nutzung. *Angewandte Chemie*, 67:648, 1955.

Literaturverzeichnis

8. Anhang

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Nähert man die opaline Struktur durch ein einfaches Schichtmodell an und berücksichtigt nur Einfachreflexionen an den Grenzflächen der Schichten, so gelangt man zu einfachen analytischen Ausdrücken für die Position, Breite und Intensität des BRAGG-Reflexes. Diese theoretischen Betrachtungen sind einer Seminarvorbereitung von Prof.Dr. M. Haase entnommen wurden. Obwohl ein solches Modell natürlich nur eine sehr grobe Näherung darstellt, gibt es viele Eigenschaften des BRAGG-Reflexes qualitativ korrekt wieder. Natürlich können heute wesentlich bessere Methoden angewendet werden. Diese sind in der Literatur beschrieben^[55, 56, 57, 58, 59, 52, 54].

Der folgende Anhang soll es dem Leser jedoch ermöglichen, die in der Arbeit verwendeten Näherungsformeln, die in ähnlicher Weise z.T auch in der Literatur verwendet, nachzuvollziehen.

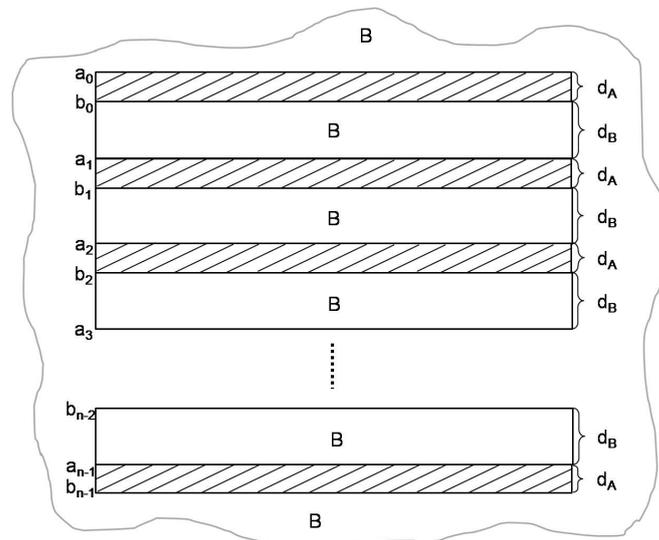


Abb. 8.1: Schematische Darstellung des erweiterten Schichtmodells aus den Schichten „A“ und „B“, mit den Schichtstärken d_A und d_B und der daraus resultierenden Gesamtdicke von $D = n(d_A + d_B) - d_B$.

8 Anhang

Anstelle der dichtesten Kugelpackung betrachten wir zur Vereinfachung folgendes Schichtmodell, eine erweiterte Darstellung der Abbildung 3.3 (Seite 13). Das Material „A“ der schraffierten Lagen hat einen Brechungsindex n_A und das Material der Schichten „B“ hat einen Brechungsindex n_B , außerdem sei die Schichtstruktur in das Material „B“, z.B. Luft oder einem Lösungsmittel, eingebettet. Für die Dicke des Kristalls werden alle einzelnen Lagen addiert und für die Dicke des Kristalls dieser Skizze ergibt sich:

$$D = n \cdot d_A + (n - 1)d_B \quad (8.1)$$

$$D = n(d_A + d_B) - d_B \quad \text{wobei } d = d_A + d_B \quad (8.2)$$

Aus dem Aufbau der Struktur ergeben sich zwei Grenzflächen, an denen das Licht reflektiert werden kann. Durchdringt das Licht die Schicht A und wird an einer Grenzfläche AB reflektiert, so wird die Grenzfläche mit b_k abgekürzt. Für den anderen Fall, dass das Licht die Schicht B durchdringt und an der Grenzfläche BA reflektiert wird, so wird sie mit a_k abgekürzt. Somit ergeben sich zwei Untergitter und unterschiedliche Weglängen für das Licht durch die Struktur.

Fällt Licht auf eine photonische Struktur, so kann es zur Reflexion, Transmission, Absorption und Streuung des Lichtes kommen. Durch die genannten Prozesse kommt es zur Amplituden- und Phasenänderung des durchdringenden Lichtes. Auf die Amplitudenänderung des Lichtes beim Durchstrahlen der Struktur wird im Folgenden behandelt.

Elementarschritte der Reflexion an der k-ten Schicht

Der Weg des Lichtstrahl durch die Schichtstruktur kann in folgende Elementarschritte aufgeteilt werden:

1. Der erste Elementarschritt ist der Eintritt des Lichtstrahls in den Kristall, der Durchtritt durch a_0

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Dies führt zu einer Amplitudenabschwächung

$$A_{ST} = t_{BA},$$

wobei t_{BA} der Amplitudentransmissionskoeffizient für den Durchtritt durch die Grenzfläche a_k ist. Es wird der Durchtritt des Lichtes von Material B nach Material A betrachtet, denn der Kristall ist umgeben von Material B, z.B. Luft. Das Licht legt keine Strecke in der Struktur zurück ($x = 0$).

2. Ein anderer Elementarschritt ist die Reflexion des Lichtstrahls an der Kristalloberfläche, an a_0

Das Licht legt wiederum keinen Weg in der Struktur zurück, ($x = 0$) und die Reflexion führt zu einer Amplitudenabschwächung mit dem Amplitudenreflexionskoeffizient r_{BA} an der Grenzfläche a_k .

$$A_{SR} = r_{BA} = A_{ST} \cdot \frac{r_{BA}}{t_{BA}}$$

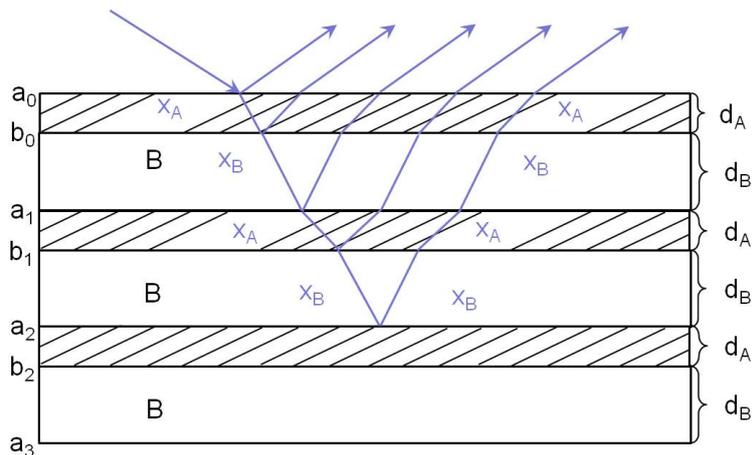


Abb. 8.2: Schematische Darstellung des Schichtmodell aus den Schichten „A“ und „B“ mit unterschiedlichen Wegstrecken des Lichtes. x_A und x_B sind die optischen Weglängen des Lichtes im Material „A“ oder „B“. Linke untere Ecke zeigt eine Skizze der Weglängendifferenz für zwei reflektierte Strahlen.

8 Anhang

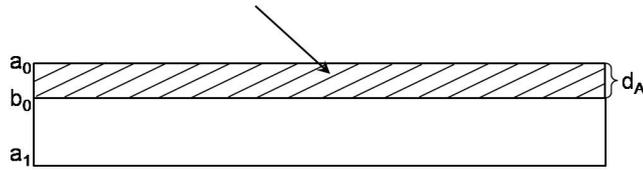


Abb. 8.3: schematische Darstellung der obersten Schichten im Kristall und der Durchtritt des Lichtes durch die oberste Schicht a_0

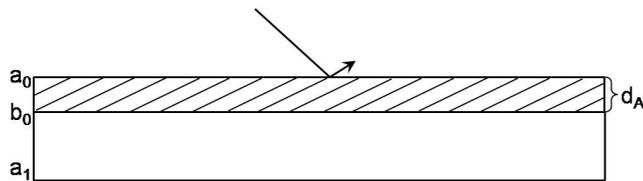


Abb. 8.4: schematische Darstellung der oberen Schichten im Kristall und die Reflexion des Lichtes an der obersten Schicht a_0

Mit der Definition

$$R_{BA} = \frac{r_{BA}}{t_{BA}} \text{ gilt ferner } A_{SR} = A_{ST} \cdot R_{BA} .$$

3. Der Durchtritt des Lichtes durch die Schicht A, dann die Transmission durch die anschließende Grenzfläche b_k

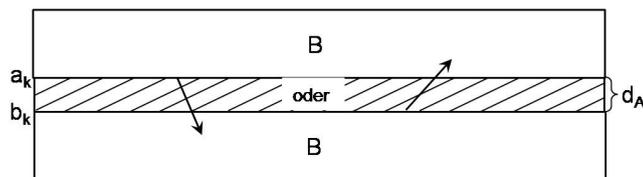


Abb. 8.5: schematische Darstellung von Schichten im Kristall und den Durchtritt des Lichtes durch eine Schicht A mit der anschließenden Transmission durch die Grenzfläche b_k

führen nun zu folgender Amplitudenabschwächung

$$A_T = e^{-\frac{1}{2}(S_A+K_A)x_A} \cdot t_{AB},$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

wobei S_A und K_A der Streu- bzw. Absorptionskoeffizient des Materials A und t_{AB} die Abschwächung beim Durchtritt durch die Grenzschicht b_k sind. Die zurückgelegte Strecke des Lichtes in der Struktur ist $x = x_A$.

- Das Licht kann nach dem Durchtritt des Lichtes durch die Schicht A eine Reflexion an der unteren Grenzfläche erfahren, dabei legt das Licht wiederum eine Wegstrecke von $x = x_A$ zurück.

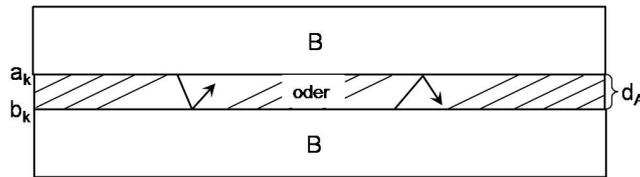


Abb. 8.6: schematische Darstellung von Schichten im Kristall und den Durchtritt des Lichtes durch eine Schicht A mit der anschließenden Reflexion an der unteren Grenzfläche b_k

Bei diesem Elementarschritt erfährt das Licht eine Abschwächung von

$$A_R = e^{-\frac{1}{2}(S_A+K_A)x_A} \cdot r_{AB}$$

$$A_R = A_T \cdot \frac{r_{AB}}{t_{AB}} = A_T \cdot R_{AB}$$

- Schritt Nummer 5 ist der Durchtritt des Lichtes durch die Schicht B mit der anschließenden Transmission durch die Grenzfläche a_k . Hierbei legt das Licht eine Strecke $x = x_B$ zurück und erfährt

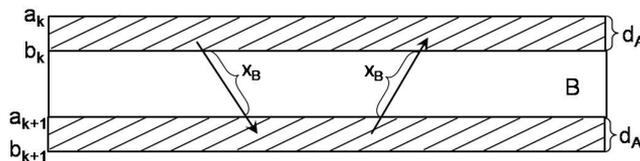


Abb. 8.7: schematische Darstellung von Schichten im Kristall und den Durchtritt des Lichtes durch eine Schicht B mit der anschließenden Transmission an der unteren Grenzfläche a_k

8 Anhang

eine Amplitudenabschwächung

$$B_T = e^{-\frac{1}{2}(S_B+K_B)x_B} \cdot t_{BA},$$

wobei in diesem Fall S_B und K_B die Streu- und Absorptionskoeffizienten des Materials B sind. Die zurückgelegte Wegstrecke des Lichtes beträgt hier $x = x_B$.

6. Der Durchtritt des Lichtes durch die Schicht B und die darauf folgende Reflexion an der Grenzfläche a_k führt,

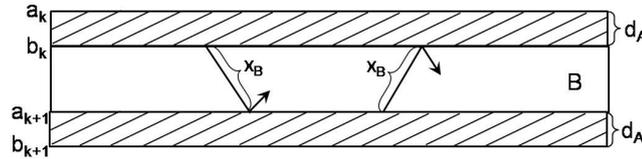


Abb. 8.8: schematische Darstellung von Schichten im Kristall und den Durchtritt des Lichtes durch eine Schicht B mit der anschließenden Reflexion an der unteren Grenzfläche a_k

nach einer zurück gelegten Wegstrecke $x = x_B$, zur Abschwächung des Lichtes

$$B_R = e^{-\frac{1}{2}(S_B+K_B)x_B} \cdot r_{BA}$$

$$B_R = B_T \cdot \frac{r_{BA}}{t_{BA}} = B_T \cdot R_{BA} .$$

Nach Abbildung: 8.1 folgt dann für eine Reflexion an der Grenzfläche a_k unter Berücksichtigung von $A_{ST}R_{BA} = A_{SR}$

$$E_{a_k} = E_{Ein} A_{SR} \cdot (A_T B_T)^{2k} . \quad (8.3)$$

Dabei stehen R_{AB} und R_{BA} für die Abschwächung des Lichtes durch die Reflexion an den Grenzflächen AB und BA . Für Reflexionen an der Grenzfläche b_k ergibt

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

sich

$$E_{b_k} = E_{Ein} A_{ST} \cdot R_{AB} (A_T B_T)^{2k} (A_T)^2 = E_{a_k} \cdot (A_T)^2 \cdot \frac{R_{AB}}{R_{BA}}. \quad (8.4)$$

Setzt man alle Teilgleichungen A_{ST} , A_T , B_T und R in Gleichung 8.3 ein, so geht folgende Gleichung für E_{a_k} hervor

$$E_{a_k} = E_{Ein} r_{BA} \left[t_{AB}^2 e^{-(S_A + K_A)x_A} \right]^k \cdot \left[t_{BA}^2 e^{-(S_B + K_B)x_B} \right]^k \quad (8.5)$$

und zur Abkürzung kann für b_A und b_B

$$\begin{aligned} b_A &= 2 \ln \frac{1}{t} + (S_A + K_A)x_A \\ b_B &= 2 \ln \frac{1}{t} + (S_B + K_B)x_B \\ b &= b_A + b_B \end{aligned}$$

definiert werden. Dadurch wird die Gleichung für E_{a_k} deutlich übersichtlicher

$$E_{a_k} = E_{Ein} r_{BA} e^{-kb}. \quad (8.6)$$

Vergleicht man nun die Gleichung 8.4 für E_{b_k} mit der Gleichung 8.3 für E_{a_k} und setzt A_T ein, so zeigt sich folgender Zusammenhang

$$E_{b_k} = -E_{a_k} \cdot e^{b_A} \quad (8.7)$$

wenn man berücksichtigt, dass nach den FRESNELSchen Gleichungen gilt $r_{BA} = -r_{AB}$. Es ist zu erkennen, dass sich die Gleichungen für E_{b_k} und E_{a_k} nur durch e^{b_A} unterscheiden. Für die Reflexion des Lichtes an einer Grenzfläche a_k oder b_k ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} E_{a_k} &= e^{+\frac{b_A}{2}} \left[E_{Ein} \cdot r_{BA} \cdot e^{-\frac{b_A}{2}} \right] e^{-bk} \\ E_{b_k} &= -e^{-\frac{b_A}{2}} \left[E_{Ein} \cdot r_{BA} \cdot e^{-\frac{b_A}{2}} \right] e^{-bk} \end{aligned} \quad (8.8)$$

8 Anhang

wobei für $k = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ gilt und mit den oben genannten Abkürzungen für b_A und b_B .

Phasenänderung der Lichtes

Neben der Änderung der Amplituden kommt es beim Durchdringen des Lichtes durch diese Schichtstruktur zur Änderung der Phase des Lichtes. Die Phasenänderung des Lichtes ergibt sich durch die unterschiedlichen optischen Wegstrecken, die das Licht im Material zurückgelegt hat. Die Weglänge wird durch den Brechungsindex der Materialien beeinflusst, denn der optische Weg (x_A oder x_B) ergibt sich durch die Multiplikation der geometrischen Weglänge mit dem Brechungsindex. Betrachtet man einmal nur zwei Schichten, eine Schicht A und eine Schicht B genauer, so erhält man die unterschiedlichen Weglängen wie in Abbildung 8.9 gezeigt. Nur für bestimmte Wellenlängen befinden sich die beiden nach oben austretenden Lichtstrahlen in gleicher Phase. Dazu müssen die optischen Weglängen beider Strahlen berechnet werden.

Gemäß der Abbildung 8.9 ist die optische Weglängendifferenz für die beiden re-

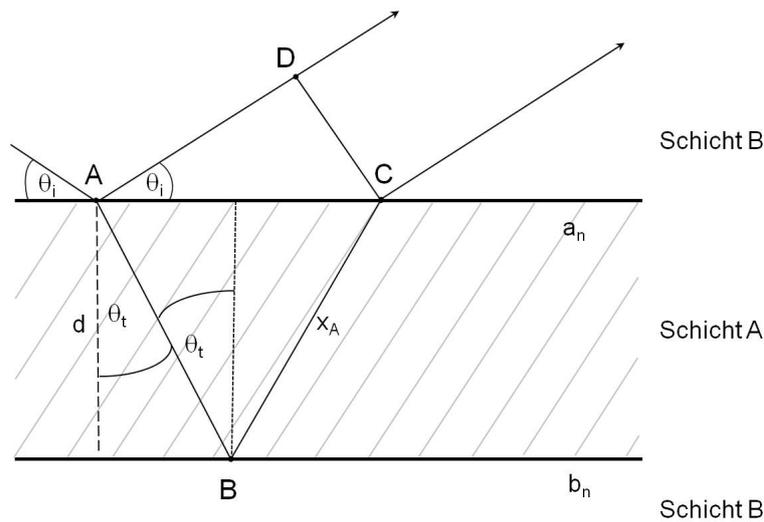


Abb. 8.9: Schematische Darstellung des Schichtmodell aus den Schichten „A“ und „B“ und der daraus folgenden Weglängendifferenz für zwei reflektierte Strahlen.

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

flektierten Strahlen gegeben durch

$$\Lambda = n_A [x_A + x_A] - n_B(\overline{AD}) \quad \text{wobei} \quad x_A = \frac{d}{\cos \theta_t}$$

Zusammengefasst ergibt sich dann

$$\Lambda = \frac{2n_A d}{\cos \theta_t} - n_B(\overline{AD}) .$$

Für (\overline{AD}) ergibt sich unter Anwendung des Gesetzes von SNELLIUS

$$(\overline{AD}) = (\overline{AC}) \sin \theta_i \quad \rightarrow \quad (\overline{AD}) = (\overline{AC}) \frac{n_A}{n_B} \sin \theta_t$$

und (\overline{AC}) ist gegeben durch

$$(\overline{AC}) = 2d \tan \theta_t .$$

Fügt man alles zusammen, so ergibt sich

$$\Lambda = \frac{2n_A d}{\cos \theta_t} (1 - \sin^2 \theta_t) = 2n_A d \cos \theta_t . \quad (8.9)$$

Es ist aber zu beachten, dass die in dieser Arbeit dargestellten Reflexionsmessungen alle unter senkrechtem Lichteinfall ($\theta_i = 90^\circ, \theta_t = 0^\circ$) durchgeführt wurden. Für den hier betrachteten Fall ergibt sich somit ein Wegunterschied der doppelten optischen Schichtdicke:

$$\Lambda = 2n_A d . \quad (8.10)$$

Im Folgenden ist zu berücksichtigen, dass die Wellenlänge λ vom Brechungsindex n_i des Materials abhängt

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_i} \quad (8.11)$$

8 Anhang

wobei λ_0 die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum ($n_i = 1$) ist. So ergeben sich drei Wellenlängen für dieses hier betrachtete System:

$$\lambda = \begin{cases} \frac{\lambda_0}{n_A} & \text{in Schichtmaterial „A“} \\ \frac{\lambda_0}{n_B} & \text{in Schichtmaterial „B“} \\ \sim \lambda_0 & \text{an Luft} \end{cases}$$

Um λ_0 für alle Schichtmaterialien nutzen zu können, müssen die geometrischen Längen x_i durch die optischen Längen $n_i x_i$ ersetzt werden. Man erhält mit $k = 0, 1, 2, \dots, n - 1$

$$x_{a_k}^{opt} = 2k(n_A x_A + n_B x_B) \quad (8.12)$$

$$x_{b_k}^{opt} = 2k(n_A x_A + n_B x_B) + 2n_A d_A \quad (8.13)$$

Aus dem Unterschied der zurückgelegten Wegstrecken (Reflexion an Grenzfläche a_k oder b_k) ergibt sich die Phasenverschiebung der reflektierten Teilwellen. Für die von der Kristalloberfläche reflektierten und in den Kristall eingedrungenen Lichtstrahlen können folgende Gleichungen angegeben werden

$$E_{a_k}(x) = E_{a_k} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} x + k \frac{4\pi}{\lambda_0} (n_A x_A + n_B x_B)\right) \quad (8.14)$$

$$E_{b_k}(x) = E_{b_k} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} x + \frac{4\pi}{\lambda_0} n_A d_A + k \frac{4\pi}{\lambda_0} (n_A x_A + n_B x_B)\right) \quad (8.15)$$

Dabei muss berücksichtigt werden, dass das Arbeiten mit dem photonischen Kristall an Luft geschieht und so gilt außerhalb des photonischen Kristalls $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_{Luft}} \approx \lambda_0$. Werden zwei Abkürzungen eingeführt $a = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ und $c = \frac{4\pi}{\lambda_0} (n_A x_A + n_B x_B)$, so erhält man.

$$E_{a_k}(x) = E_{a_k} \cdot \sin(ax + kc) \quad (8.16)$$

$$E_{b_k}(x) = E_{b_k} \cdot \sin(ax + 2an_A d_A + kc) \quad (8.17)$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Es ist an den zwei vorangegangenen Gleichungen zu erkennen, dass es sich bei $E_{a_k}(x)$ und $E_{b_k}(x)$ um eine Überlagerung von vielen Sinuswellen handelt. In Anhang 8.1.6 ist gezeigt, dass die Überlagerung von Sinuswellen wieder zu einer Sinuswelle führt. Die Lichtwellen können in der Schichtstruktur auf komplizierte Weise mehrfach gebeugt werden („Mehrfachreflexion“), bevor sie die Struktur wieder verlassen. Somit ist man bei der Summierung aller Lichtwege auf Näherungen angewiesen.. Im einfachsten Modell wird angenommen, dass alle beobachteten Lichtwellen a,b,c... im Kristall nur einfach gebeugt wurden, wie in Abbildung 8.10 gezeigt. Die rot gezeichneten Lichtwegansätze, die durch eine zweite Beu-

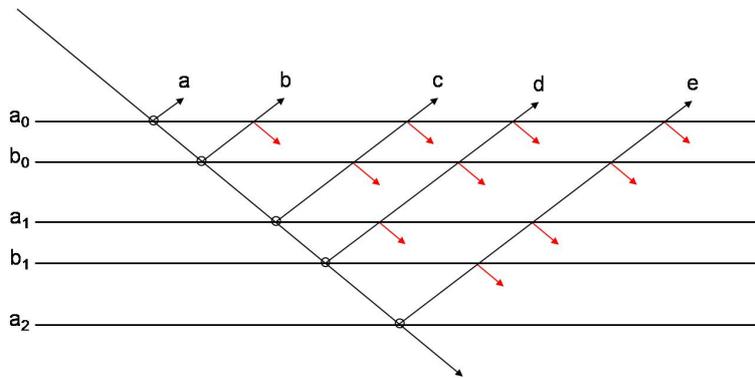


Abb. 8.10: Schematische Darstellung des Schichtmodells aus den Schichten „A“ und „B“ mit der Näherung der Einfachreflexion. Alle weiteren Beugungen werden vernachlässigt.

gung entstehen würden, sowie alle weiteren (3., 4., 5., ...) Beugungen werden vernachlässigt. Diese Vereinfachung ist weniger drastisch, als sie auf den ersten Blick erscheint: Da das Licht nur dann den Schichtstapel an der Oberseite verlässt, wenn die Anzahl von Reflexionen ungerade (1-fach, 3-fach, 5fach) ist ist der Beitrag der Mehrfachreflexionen an der Gesamtintensität des reflektierten Lichtes gering. Werden 20% des einfallenden Lichtes an einer Netzebene gebeugt, so ist der Beitrag der 3fach-Reflexion weniger als 1% zusätzlicher Intensität. Mathematisch wird die Näherung so durchgeführt, dass die Transmissionskoeffizienten an den in Abbildung 8.10 rot eingezeichneten Lichtwegansätzen, also alle Trans-

8 Anhang

missionskoeffizienten auf dem Rückweg zur Kristalloberfläche gleich Eins gesetzt werden. Dies sind, wie der Abbildung 8.10 zu entnehmen ist, genau die Hälfte der Transmissionskoeffizienten t_{AB} und t_{BA} . Folglich gilt für die Amplituden in Anlehnung an die Gleichung 8.5 (Anhang 8.1, S. 123):

$$E_{a_k} = E_{Ein} r_{BA} [t_{AB} e^{-(S_A+K_A)d_A}]^k \cdot [t_{BA} e^{-(S_B+K_B)d_B}]^k \quad (8.18)$$

$$E_{b_k} = E_{Ein} r_{AB} t_{BA} e^{-(S_A+K_A)d_A} [t_{AB} e^{-(S_A+K_A)d_A}]^k \cdot [t_{BA} e^{-(S_B+K_B)d_B}]^k \quad (8.19)$$

Zur Vereinfachung werden nun Abkürzungen eingeführt

$$\alpha_A = (S_A + K_A)d_A, \quad \alpha_B = (S_B + K_B)d_B \quad \text{und} \quad \alpha = \alpha_A + \alpha_B$$

und somit ergibt sich:

$$E_{a_k} = E_{Ein} r_{BA} (t_{AB}t_{BA})^k e^{-\alpha k} \quad (8.20)$$

$$E_{b_k} = E_{Ein} r_{AB} t_{BA} e^{-\alpha_A} (t_{AB}t_{BA})^k e^{-\alpha k} . \quad (8.21)$$

Für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten setzen wir näherungsweise die Gültigkeit der FRESNEL-Gleichungen voraus (Anhang 8.1.7, S. 162). Für den senkrechten Lichteinfall gelten nun die FRESNEL-Gleichungen

$$r_{AB} = \pm (1 - t_{AB}) \quad \text{und} \quad r_{BA} = \pm (1 - t_{BA})$$

wobei sich das +-Zeichen auf parallele Polarisation des einfallenden Lichtes und das --Zeichen auf senkrechte Polarisation bezieht. Eingesetzt ergibt das für die Amplituden:

$$E_{a_k} = \pm E_{Ein} (1 - t_{BA}) (t_{AB}t_{BA})^k e^{-\alpha k} \quad (8.22)$$

$$E_{b_k} = \pm E_{Ein} (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha_A} (t_{AB}t_{BA})^k e^{-\alpha k} . \quad (8.23)$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Bei Reflexionsmessungen unter senkrechtem Lichteinfall gilt für die insgesamt von allen Netzebenen a_k und b_k ($k = 0, 1, 2, \dots, n-1$) reflektierte bzw. gebeugte Strahlung folgende Gesamtgleichung :

$$E_{total}(x) = \sum_{k=0}^{n-1} E_{a_k} \cdot \sin(ax + kc) + \sum_{k=0}^{n-1} E_{b_k} \cdot \sin(ax + 2an_A d_A + kc) \quad (8.24)$$

setzt man nun die Ausdrücke für die Amplituden ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{total}(x) &= \pm E_{Ein} (1 - t_{BA}) \sum_{k=0}^{n-1} (t_{AB} t_{BA})^k e^{-\alpha k} \cdot \sin(ax + kc) \\ &\pm E_{Ein} (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha A} \sum_{k=0}^{n-1} (t_{AB} t_{BA})^k e^{-\alpha k} \cdot \sin(ax + 2an_A d_A + kc) \end{aligned} \quad (8.25)$$

Solche Summen können wie in Anhang 8.1.6 (S.157) gezeigt berechnet werden. Zunächst wird dementsprechend die Funktion G gebildet, indem die Sinusterme durch komplexe Exponentialterme ersetzt werden:

$$\begin{aligned} G &= \pm E_{Ein} (1 - t_{BA}) \sum_{k=0}^{n-1} (t_{AB} t_{BA})^k e^{-\alpha k} e^{i(ax+kc)} \\ &\pm E_{Ein} (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha A} \sum_{k=0}^{n-1} (t_{AB} t_{BA})^k e^{-\alpha k} e^{i(ax+2an_A d_A+kc)} \end{aligned} \quad (8.26)$$

und umgeformt ergibt sich

$$\begin{aligned} G &= \pm E_{Ein} (1 - t_{BA}) e^{-i\alpha x} \sum_{k=0}^{n-1} [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]^k \\ &\pm E_{Ein} (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha A} e^{-i(ax+2an_A d_A)} \sum_{k=0}^{n-1} [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]^k \end{aligned}$$

8 Anhang

$$G = \pm E_{Ein} e^{-iax} \left\{ (1 - t_{BA}) + (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha_A} e^{i2an_A d_A} \right\} \\ \sum_{k=0}^{n-1} [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]^k .$$

Nun gilt allgemein für eine geometrische Reihe mit $|q| \neq 1$:

$$\sum_{k=0}^{n-1} q^k = \frac{1 - q^n}{1 - q}$$

Die geometrische Reihe konvergiert für $n \rightarrow \infty$, falls $|q| < 1$. Dies gilt auch für komplexe q , sofern man unter $|q|$ den Betrag der komplexen Zahl q versteht, also $|q| = \sqrt{qq^*}$. Aus den Definitionen von α , t_{AB} und t_{BA} folgt, dass

$$|q| = t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} < 1$$

so dass $|q| < 1$ stets erfüllt ist.

Folglich gilt:

$$G = \pm E_{Ein} e^{-iax} \left\{ (1 - t_{BA}) + (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha_A} e^{i2an_A d_A} \right\} \frac{1 - [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]^n}{1 - [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]} .$$

Aus den FRESNEL-Gleichungen (Anhang 8.1.7, S. 162) für den senkrechten Lichteinfall gilt unmittelbar, dass

$$t_{AB} = \frac{2n_A}{n_A + n_B} \quad t_{BA} = \frac{2n_B}{n_A + n_B}$$

und folglich, dass

$$1 - t_{AB} = -(1 - t_{BA}) \quad \text{bzw.} \quad |1 - t_{AB}| = |1 - t_{BA}| .$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Einsetzen in den Ausdruck für G ergibt:

$$G = \mp E_{Ein} e^{-iax} \left\{ (1 - t_{AB}) - (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha_A} e^{i2an_A d_A} \right\} \frac{1 - [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]^n}{1 - [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]} .$$

Entsprechend gilt für G^* :

$$G^* = \mp E_{Ein} e^{iax} \left\{ (1 - t_{AB}) - (1 - t_{AB}) t_{BA} e^{-\alpha_A} e^{-i2an_A d_A} \right\} \frac{1 - [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]^n}{1 - [t_{AB} t_{BA} e^{-\alpha} e^{ic}]} .$$

Zur weiteren Vereinfachung ist es sinnvoll, einen mittleren Transmissionskoeffizienten t einzuführen (senkrechtem Lichteinfall):

$$t = \sqrt{t_{BA} t_{AB}} \tag{8.27}$$

$$t = \frac{2\sqrt{n_A n_B}}{n_A + n_B} . \tag{8.28}$$

Es ist zu erkennen, dass $t_{BA} \cdot t_{AB} = t^2$. In den Ausdrücken für G und G^* sollen jedoch auch t_{AB} und t_{BA} in den geschweiften Klammern durch t ersetzt werden. Dies entspricht einer Skalierung der Energie, wie sie in der Matrix-Transfermethode^[57] angewendet wird. Man erhält mit dieser Näherung:

$$G = \mp E_{Ein} e^{-iax} \left\{ (1 - t) - (1 - t) t e^{-\alpha_A} e^{i2an_A d_A} \right\} \frac{1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]^n}{1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]} \tag{8.29}$$

$$G^* = \mp E_{Ein} e^{iax} \left\{ (1 - t) - (1 - t) t e^{-\alpha_A} e^{-i2an_A d_A} \right\} \frac{1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]^n}{1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]} \tag{8.30}$$

Für alle n_A, n_B gilt, dass $1 - t \geq 0$. Für das Betragsquadrat gilt dann:

$$G \cdot G^* = E_{Ein}^2 (1 - t)^2 \left\{ 1 + t e^{-\alpha_A} e^{i2an_A d_A} \right\} \cdot \left\{ 1 - t e^{-\alpha_A} e^{-i2an_A d_A} \right\} \frac{(1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]^n) (1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]^n)}{(1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}]) (1 - [t^2 e^{-\alpha} e^{ic}])} \tag{8.31}$$

8 Anhang

Für das Produkt der geschweiften Klammer ergibt sich

$$\{1 + t e^{-\alpha_A} e^{i2an_A d_A}\} \cdot \{1 - t e^{-\alpha_A} e^{-i2an_A d_A}\}$$

nach dem Ausmultiplizieren

$$= 1 - t e^{-\alpha} [e^{i2an_A d_A} + e^{-i2an_A d_A}] + t^2 e^{-2\alpha_A}$$

und nach Anwendung von $\cos(x) = (e^x + e^{-x})/2$ ergibt sich

$$= 1 + t^2 e^{-2\alpha_A} - t e^{-\alpha} 2 \cos(2an_A d_A) .$$

Anschließend wird mit $2te^{-\alpha_A}$ erweitert und die zweite Binomische Formel angewendet, so ergibt sich

$$= (1 + te^{-\alpha_A})^2 - 2te^{-\alpha_A} (1 + \cos(2an_A d_A)) .$$

Unter Anwendung von $\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha = 1$ und $\cos \alpha = \sqrt{1 - \sin^2 \alpha}$ ergibt sich

$$= (1 + te^{-\alpha_A})^2 - 4te^{-\alpha_A} \cos^2(an_A d_A)$$

und abschließend wird $(1 + te^{-\alpha_A})^2$ ausgeklammert und man erhält

$$= (1 + te^{-\alpha_A})^2 \left\{ 1 - \frac{4te^{-\alpha_A} \cos^2(an_A d_A)}{(1 + te^{-\alpha_A})^2} \right\} .$$

Zur Abkürzung setzen wir

$$b_A = \ln \frac{1}{t} + \alpha_A = \ln \frac{1}{t} + (S_A + K_A)d_A \quad (8.32)$$

$$b_B = \ln \frac{1}{t} + \alpha_B = \ln \frac{1}{t} + (S_B + K_B)d_B \quad (8.33)$$

$$b = b_A + b_B = 2 \ln \frac{1}{t} + \alpha . \quad (8.34)$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Setzt man das nun in das Produkt der geschweiften Klammern ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 &= (1 + e^{-b_A})^2 \left\{ 1 - \left[\frac{2e^{-\frac{b_A}{2}}}{1 + e^{-b_a}} \right]^2 \cos^2(an_A d_A) \right\} \\
 &= (1 + e^{-b_A})^2 \left\{ 1 - \frac{\cos^2(an_A d_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right\}.
 \end{aligned}$$

Wendet man nun die Abkürzungen auf den Bruch der Gleichung 8.31 an, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 &\frac{(1 - [e^{-b}e^{ic}]^n)(1 - [e^{-b}e^{-ic}]^n)}{(1 - e^{-b}e^{ic})(1 - e^{-b}e^{-ic})} \\
 &= \frac{1 - e^{-bn}(e^{ic} + e^{-ic}) + e^{-2bn}}{1 - e^{-b}(e^{ic} + e^{-ic}) + e^{-2b}}
 \end{aligned}$$

und unter Verwendung von $\cos(x) = (e^x + e^{-x})/2$ ergibt sich:

$$= \frac{1 - e^{-bn}2 \cos(cn) + e^{-2bn}}{1 - e^{-b}2 \cos(c) + e^{-2b}}.$$

Anschließend mit $-2e^{-bn} + 2e^{-bn}$ im Zähler und $-2e^{-b} + 2e^{-b}$ im Nenner erweitert und nach der zweiten Binomischen Formel zusammengefasst, ergibt sich:

$$= \frac{(1 - e^{-bn})^2 + 2e^{-bn}(1 - \cos(cn))}{(1 - e^{-b})^2 + 2e^{-b}(1 - \cos(c))}$$

und unter Anwendung von $\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha = 1$ und $\cos \alpha = \sqrt{1 - \sin^2 \alpha}$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(1 - e^{-bn})^2 + 2e^{-bn}2 \sin^2(\frac{cn}{2})}{(1 - e^{-b})^2 + 2e^{-b}2 \sin^2(\frac{c}{2})} \\
 &= \left(\frac{1 - e^{-bn}}{1 - e^{-b}} \right)^2 \frac{1 + \frac{4e^{-bn} \sin^2(\frac{cn}{2})}{(1 - e^{-bn})^2}}{1 + \frac{4e^{-b} \sin^2(\frac{c}{2})}{(1 - e^{-b})^2}} \\
 &= \left(\frac{1 - e^{-bn}}{1 - e^{-b}} \right)^2 \frac{1 + \frac{\sin^2(\frac{cn}{2})}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\frac{c}{2})}{\sinh^2(\frac{b}{2})}}.
 \end{aligned}$$

8 Anhang

Somit ergibt sich für $G \cdot G^*$

$$G \cdot G^* = E_{Ein}^2 (1-t)^2 (1+e^{-b_A})^2 \left[1 - \frac{\cos^2(an_A d_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \cdot \left[\frac{1-e^{-bn}}{1-e^{-b}} \right]^2 \left\{ \frac{1 + \frac{\sin^2(\frac{cn}{2})}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\frac{c}{2})}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \right\} \quad (8.35)$$

Für die austretende Gesamtwelle gilt allgemein (siehe Anhang 8.1.6, S. 157)

$$E_{total}(x) = \sqrt{G \cdot G^*} \sin(ax + p)$$

und für die eintretende Welle gilt

$$E_{Ein}(x) = E_{Ein} \sin(ax) .$$

Da die Intensität allgemein proportional zum Amplitudenquadrat ist, also

$$I \propto E_{total}^2 = G \cdot G^*$$

$$I_0 \propto E_{Ein}^2$$

folgt für das Intensitätsverhältnis:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{E_{total}^2}{E_{Ein}^2}$$

und somit gilt bei senkrechtem Lichteinfall

$$\frac{I}{I_0} = (1-t)^2 \left[\frac{(1+e^{-b_A})(1-e^{-bn})}{1-e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(an_A d_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \left\{ \frac{1 + \frac{\sin^2(\frac{cn}{2})}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\frac{c}{2})}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \right\} \quad (8.36)$$

8.1.1 Peakposition auf der d^* -Skala

Für die Betrachtung der Peakposition bei senkrechtem Lichteinfall ist es von Vorteil, auf der d^* -Skala zu arbeiten, denn hier ist der Netzebenenabstand direkt von der x -Achse ablesbar. Somit wird definiert

$$d^* = \frac{2}{\lambda_0} \left(\frac{n_A d_A + n_B d_B}{d} \right) \quad (8.37)$$

sowie

$$f_A = \frac{n_A d_A}{n_A d_A + n_B d_B} . \quad (8.38)$$

Dann gilt:

$$c = 2\pi d d^*$$

und es ergibt sich unter Verwendung der Gleichung 8.36 (S. 134) mit

$$I_{Vor} = I_0 (1-t)^2 \left[\frac{(1+e^{-b_A})(1-e^{-b_n})}{1-e^{-b}} \right]^2$$

für die Peakposition auf der d^* -Skala

$$I = I_{Vor} \left[1 - \frac{\cos^2(\pi f_A d d^*)}{\cosh^2\left(\frac{b_A}{2}\right)} \right] \left[\frac{1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2\left(\frac{b_n}{2}\right)}}{1 + \frac{\sin^2(\pi d d^*)}{\sinh^2\left(\frac{b}{2}\right)}} \right] . \quad (8.39)$$

Die kann zunächst umgeformt werden:

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= (1-t)^2 \left[\frac{1+e^{-b_A}}{\cosh\left(\frac{b_A}{2}\right)} \right]^2 \cdot \left[\frac{1-e^{-b_n}}{\sinh\left(\frac{b_n}{2}\right)} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sinh\left(\frac{b}{2}\right)}{1-e^{-b}} \right]^2 \\ &\cdot \left[\cosh^2\left(\frac{b_A}{2}\right) - \cos^2(\pi d d^* f_A) \right] \left\{ \frac{\sinh^2\left(\frac{b_n}{2}\right) + \sin^2(n\pi d d^*)}{\sinh^2\left(\frac{b}{2}\right) + \sin^2(\pi d d^*)} \right\} \end{aligned} \quad (8.40)$$

Allgemein gilt:

$$\frac{1+e^{-x}}{\cosh\left(\frac{x}{2}\right)} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}(e^{+\frac{x}{2}}+e^{-\frac{x}{2}})}{\cosh\left(\frac{x}{2}\right)} = 2e^{-\frac{x}{2}}$$

8 Anhang

$$\frac{1 - e^{-x}}{\sinh\left(\frac{x}{2}\right)} = \frac{e^{-\frac{x}{2}} (e^{+\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}})}{\sinh\left(\frac{x}{2}\right)} = 2e^{-\frac{x}{2}}$$

und durch das Einsetzen in Gleichung 8.40 und unter Anwendung von $2 \sinh^2\left(\frac{x}{2}\right) = \cosh(x) - 1$ und $2 \sin^2(x) = 1 - \cos(x)$ ergibt sich

$$\frac{I}{I_0} = (1 - t)^2 \cdot 2 \frac{e^{-\frac{b_A}{2}} \cdot e^{-\frac{bn}{2}}}{e^{-\frac{b}{2}}} \cdot \left[\cosh^2\left(\frac{b_A}{2}\right) - \cos^2(\pi dd^* f_A) \right] \cdot \left\{ \frac{\frac{1}{2} (\cosh(bn) - 1) + \frac{1}{2} (1 - \cos(2n\pi dd^*))}{\frac{1}{2} (\cosh(b) - 1) + \frac{1}{2} (1 - \cos(2\pi dd^*))} \right\} \quad (8.41)$$

$$= (1 - t)^2 \cdot 2 \frac{e^{-\frac{b_A}{2}} \cdot e^{-\frac{bn}{2}}}{e^{-\frac{b}{2}}} \cdot \left[\cosh^2\left(\frac{b_A}{2}\right) - \cos^2(\pi dd^* f_A) \right] \cdot \left\{ \frac{\cosh(bn) + \cos(2n\pi dd^*)}{\cosh(b) + \cos(2\pi dd^*)} \right\} \quad (8.42)$$

Es sollen nun nur *schmale* Peaks betrachtet werden: Der BRAGG-Reflex ist dann schmal, wenn möglichst viele Netzebenen zur Interferenz beitragen. Dies ist dann der Fall, wenn der photonische Kristall sehr viele Netzebenen aufweist und außerdem das Licht tief in den Kristall eindringen kann, so dass auch möglichst an allen n Netzebenen Beugung auftreten kann. Das Licht kann nur dann tief in die Struktur eindringen, wenn der Verlustparameter b klein ist, also

$$b \rightarrow 0 .$$

Da der Kristall aus beliebig vielen Netzebenen bestehen kann, soll dies jedoch nicht für das Produkt $b \cdot n$ gelten:

$$b \cdot n \rightarrow 0 \quad \text{falls} \quad b \rightarrow 0 .$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Andererseits, da $b_A < b$, gilt jedoch

$$b_A \rightarrow 0 \quad \text{falls} \quad b \rightarrow 0 .$$

Da allgemein gilt:

$$\cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots ,$$

gilt für $b \ll 1$ und $b_A \ll 1$ näherungsweise

$$\cosh(b_A) \approx 1, \quad \cosh(b) \approx 1 .$$

Zudem gilt allgemein:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots .$$

Daraus folgt:

$$e^{-\frac{b_A}{2}} \approx 1 \quad \text{und} \quad e^{-\frac{b}{2}} \approx 1 .$$

Einsetzen in Gleichung 8.42 ergibt für die Peakfunktion eines *schmalen* Peaks:

$$\frac{I}{I_0} = (1-t)^2 \cdot 2e^{-\frac{bn}{2}} \cdot [1 - \cos^2(\pi dd^* f_A)] \left\{ \frac{\cosh(bn) + \cos(2n\pi dd^*)}{1 + \cos(2\pi dd^*)} \right\} \quad (8.43)$$

Nach den Umformungen mit Hilfe der Gleichung $2 \sin^2(x) = 1 - \cos(2x)$ ergibt sich

$$\frac{I}{I_0} = (1-t)^2 e^{-\frac{bn}{2}} \cdot [\sin^2(\pi dd^* f_A)] \left\{ \frac{\cosh(bn) + \cos(2n\pi dd^*)}{\sin^2(2\pi dd^*)} \right\} \quad (8.44)$$

und man erkennt nun unmittelbar, dass die Intensität für $d^* = \frac{k}{d}$ (k ganzzahlig) maximal wird, denn für diese Werte wird der Nenner

$$\sin^2 \left(\pi d \frac{k}{d} \right) = \sin^2(k\pi) = 0 .$$

8 Anhang

Man beachte, dass nach der Definition $f_A < 1$ und nach der Voraussetzung $bn > 0$ ist. Setzt man nun $d^* = \frac{k}{d}$ in die ursprüngliche Peakfunktion (Gleichung 8.40) ein, so erhält man für die Intensität am Maximum des Peaks k -ter Ordnung:

$$I_k^{max} = I_0(1-t)^2 \left[\frac{(1-e^{-b_A})(1-e^{-bn})}{1-e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(\pi f_A k)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \quad (8.45)$$

Für das Peakmaximum des Peaks nullter Ordnung gilt also

$$I_0^{max} = I_{Vor} [1+0] \Rightarrow \boxed{I_0^{max} = I_0(1-t)^2 \left[\frac{(1-e^{-b_A})(1-e^{-bn})}{1-e^{-b}} \right]^2}, \quad (8.46)$$

für das Peakmaximum erster Ordnung gilt dementsprechend

$$\boxed{I_1^{max} = I_0^{max} \left[1 + \frac{\sin^2(\pi f_A)}{\sinh^2(\frac{b_A}{2})} \right]}.$$

Daraus ergibt sich für den allgemeinen Fall

$$\boxed{I_k^{max} \approx I_0^{max} \left[1 - \frac{\cos^2(\pi f_A k)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right]} \quad (8.47)$$

$$\text{für } \frac{1}{d}(k - \frac{1}{2}) \leq d^* \leq \frac{1}{d}(k + \frac{1}{2}).$$

Die Einschränkung des d^* -Bereiches auf einen Peak ist notwendig, da der Ausdruck in der zweiten eckigen Klammer in Gleichung 8.39 periodisch ist und deshalb an jeder Stelle $d^* = m \cdot \frac{1}{d}$ einen Peak hervorruft.

8.1.2 Fläche unterm Peak

Wie oben gezeigt, sind die Peaks der verschiedenen Ordnungen $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ auf der d^* -Skala bei

$$d_{max}^* = \frac{1}{d} \cdot k \quad \text{mit} \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

zentriert und die Peakfunktion ist periodisch mit $\frac{1}{d}$. Wegen der Periodizität der Funktion kann die Fläche eines Peaks nur bei nicht-überlappenden Peaks als Fläche zwischen

$$d^* = \frac{k}{d} - \frac{1}{2d} \quad \text{und} \quad d^* = \frac{k}{d} + \frac{1}{2d}$$

bestimmt werden. Somit gilt für die Fläche des Peaks der Ordnung k

$$F = I_k^{max} \int_{\frac{k}{d} - \frac{1}{2d}}^{\frac{k}{d} + \frac{1}{2d}} \frac{\cosh(bn) - \cos(2\pi n d d^*)}{\cosh(b) - \cos(2\pi d d^*)} d d^* \quad (8.48)$$

Der Abstand des Ortes d^* zum Maximum des Peaks der Ordnung k ist

$$\Delta d^* = d^* - \frac{k}{d} \quad \text{und somit gilt} \quad d^* = \Delta d^* + \frac{k}{d} .$$

Dies kann in dem Term $\cos(2\pi n d d^*)$ ersetzt werden und es ergibt sich:

$$\cos(2\pi n d d^*) = \cos(2\pi n d (\Delta d^* + \frac{k}{d}))$$

Nach dem Ausmultiplizieren und der Anwendung des Additionstheorems $\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$ ergibt sich für diesen Term

$$= \cos(2\pi n d \Delta d^*) \cdot \cos(2\pi n k) - \sin(2\pi n d \Delta d^*) \cdot \sin(2\pi n k) .$$

Es muss beachtet werden, dass n und k ganzzahlig sind und somit ergibt sich für $\cos(2\pi n k) = 1$ und für $\sin(2\pi n k) = 0$, so dass $\cos(2\pi n d d^*) = \cos(2\pi n d (\Delta d^*))$

8 Anhang

ist. Im Integral kann also d^* durch Δd^* substituiert werden und aus er Definition von Δd^* folgt

$$\frac{d\Delta d^*}{dd^*} = 1 \quad \Rightarrow \quad dd^* = d\Delta d^*$$

und

$$\begin{aligned} \Delta d_{oben}^* &= d_{oben}^* - \frac{k}{d} = \frac{k}{d} + \frac{1}{2d} - \frac{k}{d} = \frac{1}{2d} \\ \Delta d_{unten}^* &= d_{unten}^* - \frac{k}{d} = \frac{k}{d} - \frac{1}{2d} - \frac{k}{d} = -\frac{1}{2d} . \end{aligned}$$

Setzt man dies nun in Gleichung 8.48 ein, so ergibt sich:

$$\boxed{F = I_k^{max} \int_{-\frac{1}{2d}}^{\frac{1}{2d}} \frac{\cosh(bn) - \cos(2\pi nd\Delta d^*)}{\cosh(b) - \cos(2\pi d\Delta d^*)} dd^*} \quad (8.49)$$

Die Fläche unter einem Peak ist also unabhängig von der Ordnung k und damit für alle Peaks gleich. Als nächstes wird $c = 2\pi d\Delta d^*$ substituiert und daraus folgt $d\Delta d^* = \frac{1}{2\pi d}dc$ und für die obere und untere Grenze ergibt sich

$$\begin{aligned} c_{oben} &= 2\pi d\Delta d_{oben}^* = 2\pi d \frac{1}{2d} = \pi \\ c_{unten} &= 2\pi d\Delta d_{unten}^* = 2\pi d - \frac{1}{2d} = -\pi . \end{aligned}$$

Wiederum eingesetzt in F und nach ein paar Umformungen ergibt sich für die Fläche unter dem Peak

$$F = \frac{I_k^{max}}{2\pi d} \frac{\cosh(bn)}{\cosh(b)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc - \frac{I_k^{max}}{2\pi d} \frac{1}{\cosh(b)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(cn)}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc \quad (8.50)$$

Da für den Integrand gilt

$$f(\cos(x)) = f(\cos(-x))$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

handelt es sich um eine gerade Funktion und somit gilt:

$$\int_{-\pi}^{\pi} f[\cos(x)] dx = 2 \int_0^{\pi} f[\cos(x)] dx .$$

Für die Fläche unter einem Peak erhält man dann

$$F = \frac{2I_k^{max}}{2\pi d} \frac{\cosh(bn)}{\cosh(b)} \int_0^{\pi} \frac{1}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc - \frac{2I_k^{max}}{2\pi d} \frac{1}{\cosh(b)} \int_0^{\pi} \frac{\cos(cn)}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc \quad (8.51)$$

In Integraltabellen findet man das Standardintegral

$$\int_0^{\pi} \frac{\cos nx}{1 + a \cos x} dx = \frac{\pi}{\sqrt{1 - a^2}} \left(\frac{\sqrt{1 - a^2} - 1}{a} \right)^n$$

falls $a^2 < 1$ und $n \geq 0$. Für das erste Integral gilt mit $n = 0$ und $a = -\frac{1}{\cosh(b)}$ folglich:

$$\frac{\cosh(bn)}{\pi \cosh(b)} \int_0^{\pi} \frac{1}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc = \frac{\cosh(bn)}{\sqrt{\cosh^2(b) - 1}} .$$

Da $\cosh^2(b) - \sinh^2(b) = 1$ ist, folgt

$$\frac{\cosh(bn)}{\pi \cosh(b)} \int_0^{\pi} \frac{1}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc = \frac{\cosh(bn)}{\sinh(b)} .$$

Analog ergibt sich für das zweite Integral:

$$\frac{1}{\pi \cosh(b)} \int_0^{\pi} \frac{\cos(nc)}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc = \frac{[\cosh(b) - \sinh(b)]^n}{\sinh(b)} .$$

Die Formel von MOIVER gilt auch für Hyperbelfunktionen und zwar in folgender Form:

$$[\cosh x \pm \sinh x]^n = \cosh nx \pm \sinh nx$$

8 Anhang

und somit ergibt sich für das zweite Integral folgender Ausdruck:

$$\frac{1}{\pi \cosh(b)} \int_0^\pi \frac{\cos(nc)}{1 - \frac{\cos(c)}{\cosh(b)}} dc = \frac{\cosh(nb) - \sinh(nb)}{\sinh(b)}.$$

Insgesamt ist die Fläche unter einem Peak also gegeben durch:

$$F = \frac{I_k^{max}}{d} \left\{ \frac{\cosh(bn)}{\sinh(b)} - \frac{\cosh(bn) - \sinh(bn)}{\sinh(b)} \right\}$$

$$\boxed{F = \frac{I_k^{max}}{d} \frac{\sinh(bn)}{\sinh(b)}} \quad (8.52)$$

8.1.3 Integrale Peakbreite

Für die Bestimmung der integralen Peakbreite (IPB) werden die Höhe des Peaks und die Fläche unter dem Peak (Anhang 8.1.2, S.139) benötigt. Für die integrale Peakbreite gilt allgemein:

$$IPB = \frac{F}{I_{max}},$$

mit der Gleichung für die Peakhöhe am Maximum

$$I_{max} = I_k^{max} \frac{\sinh^2(\frac{bn}{2})}{\sinh^2(\frac{b}{2})} = I_k^{max} \left[\frac{\cosh(bn) - 1}{\cosh(b) - 1} \right]$$

und für die Fläche unter dem Peak

$$F = \frac{I_k^{max}}{d} \frac{\sinh(bn)}{\sinh(b)}.$$

Nach dem Einsetzen der Gleichungen ergibt sich für die integrale Peakbreite

$$\frac{F}{I_{max}} = \frac{I_k^{max}}{d} \frac{\sinh(bn)}{\sinh(b)} \cdot \frac{1}{I_k^{max}} \left[\frac{\cosh(b) - 1}{\cosh(bn) - 1} \right]$$

und mit

$$\tanh\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{\cosh(x) - 1}{\sinh(x)}$$

ergibt sich abschließend

$$IPB = \left(\frac{1}{d}\right) \frac{\tanh\left(\frac{b}{2}\right)}{\tanh\left(\frac{bn}{2}\right)}. \quad (8.53)$$

Bei den in dieser Arbeit verwendeten inversen Opale wird davon ausgegangen, dass diese *optisch dick* sind und sofern $b \cdot n \gg 3$, gilt $\tanh\left(\frac{bn}{2}\right) \approx 1$ und die Gleichung 8.53 vereinfacht werden.

$$IPB = \left(\frac{1}{d}\right) \tanh\left(\frac{b}{2}\right) \quad (8.54)$$

8 Anhang

Wenn n sehr groß ist, kann $b \cdot n \gg 3$ obwohl $\frac{b}{2} \ll 1$. Aufgrund der Reihenentwicklung des $\tanh(x)$ kann in diesem Fall die Reihenentwicklung des $\tanh(x)$

$$\tanh(x) = x - \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} - \frac{17x^7}{315} + \dots$$

bereits nach dem ersten Term abgebrochen werden:

$$\tanh\left(\frac{b}{2}\right) \approx \frac{b}{2}$$

und damit gilt

$$IPB = \frac{1}{d} \cdot \frac{b}{2}.$$

Es ist zu erkennen, dass beim *optisch dicken* Kristall die integrale Peakbreite vor allem vom Verlustparameter b abhängt. Für den entgegengesetzten Grenzfall des *optisch dünnen* Kristalls, d.h. für $\frac{bn}{2} \ll 1$ ergibt sich:

$$\tanh\left(\frac{bn}{2}\right) \approx \frac{bn}{2}.$$

Da $n \geq 1$ gilt, gilt erst recht:

$$\tanh \frac{b}{2} \approx \frac{b}{2}$$

so dass folglich die integrale Peakbreite bei sehr kleinen bn gegeben durch:

$$IPB = \left(\frac{1}{d}\right) \frac{\frac{b}{2}}{\frac{bn}{2}} = \left(\frac{1}{d}\right) \cdot \frac{1}{n}.$$

Da für die Dicke D_K des Kristalls $D_K = d \cdot n$ gilt, ist die integrale Peakbreite bei sehr kleinen bn allein durch die Dicke des Kristalls gegeben:

$$\boxed{IPB = \frac{1}{D_K}} \quad \text{falls} \quad \frac{bn}{2} \ll 1. \quad (8.55)$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Aus der integralen Peakbreite kann somit auch direkt die Netzebenenanzahl ermittelt werden.

$$n = \frac{1}{d \cdot IPB} \quad (8.56)$$

8.1.4 Optische Grenzfälle

Es kann zwischen den zwei Grenzfällen „optisch dünner“ und „optisch dicker“ Kristall unterschieden werden. Da die optische Dicke des inversen Opals über die Peakbreite bestimmt wird, wird in diesem Abschnitt ebenfalls auf der d^* -Skala gearbeitet. Dabei ist zu beachten, dass $c = 2\pi dd^*$ gilt.

$$\frac{I}{I_0} = (1 - t)^2 \left[\frac{(1 + e^{-b_A})(1 - e^{-bn})}{1 - e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(\pi dd^* f_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \left\{ \frac{1 + \frac{\sin^2(\pi n dd^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\pi dd^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \right\}$$

Unter bestimmten Bedingungen vereinfacht sich der Ausdruck für die reflektierte Intensität.

a) *optisch dünner* Kristall

Ein optisch dünner Kristall sei definiert durch

$$b \cdot n \ll 1$$

da n , die Anzahl der Netzebenen a_k und b_k größer als Eins ist, gilt dann:

$$b \ll 1$$

Mit der Definition von $b_A = \ln \frac{1}{t} + \alpha_A$ und $t \leq 1$ erkennt man, dass dann auch

$$b_A \ll 1$$

sein muss. Um dies verwenden zu können, kann umgeformt werden:

$$\frac{(1 - e^{-bn})^2}{(1 - e^{-b})^2} \left\{ \frac{1 + \frac{\sin^2(\pi n dd^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\pi dd^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \right\} =$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

$$= \left(\frac{1 - e^{-bn}}{\sinh(\frac{bn}{2})} \right)^2 \left(\frac{\sinh(\frac{b}{2})}{1 - e^{-b}} \right)^2 \left\{ \frac{\sinh^2(\frac{bn}{2}) + \sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2}) + \sin^2(\pi d d^*)} \right\}$$

Nun gilt allgemein:

$$\left[\frac{1 - e^{-x}}{\sinh(\frac{x}{2})} \right]^2 = \left[\frac{e^{-\frac{x}{2}}(e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}})}{\sinh(\frac{x}{2})} \right]^2 = \left[\frac{e^{-\frac{x}{2}} \cdot 2 \sinh(\frac{x}{2})}{\sinh(\frac{x}{2})} \right]^2 = 4e^{-x}$$

Außerdem gilt:

$$\sinh^2\left(\frac{bn}{2}\right) + \sin^2(\pi n d d^*) = \frac{1}{2} \left\{ 2 \sinh^2\left(\frac{bn}{2}\right) + 2 \sin^2(\pi n d d^*) \right\}$$

und unter Anwendung von $2 \sinh^2\left(\frac{x}{2}\right) = \cosh(x) - 1$ und $2 \sin^2(x) = 1 - \cos(x)$ ergibt sich:

$$= \frac{1}{2} \{ \cosh(bn) - 1 + 1 - \cos(2\pi n d d^*) \} = \frac{1}{2} \{ \cosh(bn) - \cos(2\pi n d d^*) \} .$$

Einsetzen ergibt:

$$\frac{(1 - e^{-bn})^2}{(1 - e^{-b})^2} \left\{ \frac{1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\pi d d^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \right\} =$$

$$\frac{4e^{-bn}}{4e^{-b}} \left\{ \frac{\cosh(bn) - \cos(2\pi n d d^*)}{\cosh(b) - \cos(2\pi d d^*)} \right\}$$

Dieses Ergebnis wird nun in den allgemeinen Ausdruck für die reflektierte Gesamtintensität eingesetzt und dies ergibt:

$$I = I_0(1-t)^2 (1 + e^{-b_A})^2 \left\{ 1 - \frac{\cos^2(\pi d d^* f_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right\} \cdot \frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \left\{ \frac{\cosh(bn) - \cos(2\pi n d d^*)}{\cosh(b) - \cos(2\pi d d^*)} \right\} \quad (8.57)$$

Im allgemein gilt $\cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots$ und da nach der Voraussetzung $bn \ll 1$ gilt und folglich auch $b \ll 1$ und $b_A \ll 1$ gilt, können quadratische und

8 Anhang

höhere Terme vernachlässigt werden. Daher gilt näherungsweise

$$\cosh(bn) \approx 1, \quad \cosh(b) \approx 1 \quad \text{und} \quad \cosh\left(\frac{b_A}{2}\right) \approx 1.$$

Eingesetzt ergibt sich

$$I = I_0(1-t)^2 (1 + e^{-b_A})^2 \{1 - \cos^2(\pi dd^* f_A)\} \cdot \frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \left\{ \frac{1 - \cos(2\pi n dd^*)}{1 - \cos(2\pi dd^*)} \right\} \quad (8.58)$$

$$\boxed{I = I_0(1-t)^2 (1 + e^{-b_A})^2 \frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \sin^2(\pi dd^* f_A) \left\{ \frac{\sin^2(\pi n dd^*)}{\sin^2(\pi dd^*)} \right\}} \quad (8.59)$$

Wie im Anhang 8.1.1 (S. 135) gezeigt wird, gilt für $d^* = \frac{k}{d}$ bei ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)

$$\lim_{2\pi dd^* \rightarrow 2\pi k} \left(\frac{\sin^2(\pi n dd^*)}{\sin^2(\pi dd^*)} \right) = n^2$$

Bei $d^* = \frac{k}{d}$ liegen aber die Peakmaxima, folglich gilt für den *optisch dünnen* Kristall:

$$I_k^{max} = I_0(1-t)^2 (1 + e^{-b_A})^2 \frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \sin^2(\pi k f_A) n^2$$

Außerdem wurde im Anhang 8.1.1 (S. 135) gezeigt, dass bei schmalen Peaks der Wert $\pi dd^* f_A \approx \pi k f_A$ (am Maximum) über die Breite des Peaks näherungsweise konstant ist. Angewendet auf Gleichung 8.59 ergibt sich:

$$\begin{aligned} I &\approx I_0(1-t)^2 (1 + e^{-b_A})^2 \frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \sin^2(\pi k f_A) n^2 \left\{ \frac{\sin^2(\pi dd^*)}{\sin^2(\pi dd^*)} \right\} \frac{1}{n^2} \\ &= I_k^{max} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi n dd^*)}{\sin^2(\pi dd^*)} \end{aligned}$$

somit gilt für den *optisch dünnen* Kristall:

$$\boxed{I \approx I_k^{max} \cdot \frac{\sin^2(\pi n dd^*)}{n^2 \sin^2(\pi dd^*)}}$$

b) optisch dicker Kristall

Ein optisch dicker Kristall sei gegeben durch

$$bn \gg 3 \rightarrow e^{-bn} \ll \frac{1}{20}$$

Der allgemeine Ausdruck für die Intensitätsfunktion muss umgeformt werden:

$$I = I_0(1-t)^2 \left[\frac{(1+e^{-b_A})(1-e^{-bn})}{1-e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(\pi dd^* f_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \left\{ \frac{1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})}}{1 + \frac{\sin^2(\pi d d^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \right\} \quad (8.60)$$

$$I = I_0(1-t)^2 \left[\frac{(1+e^{-b_A})}{1-e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(\pi d d^* f_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \left\{ (1-e^{-bn})^2 \left[1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})} \right] \right\} \frac{1}{1 + \frac{\sin^2(\pi d d^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2})}} \quad (8.61)$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer kann umgeformt werden

$$\left\{ (1-e^{-bn})^2 \left[1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})} \right] \right\} = .$$

Es wird $e^{-\frac{bn}{2}}$ ausgeklammert und $\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ angewendet und so ergibt sich

$$\begin{aligned} &= \left[e^{-\frac{bn}{2}} \left(e^{\frac{bn}{2}} - e^{-\frac{bn}{2}} \right) \right]^2 \left\{ 1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})} \right\} \\ &= 4e^{-bn} \cdot \sinh^2\left(\frac{bn}{2}\right) \cdot \left\{ 1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})} \right\} . \end{aligned}$$

8 Anhang

Anschließend wird ausmultipliziert und man erhält:

$$\begin{aligned}
 &= 4e^{-bn} \left\{ \sinh^2 \left(\frac{bn}{2} \right) + \sin^2 (\pi n d d^*) \right\} \\
 &= 4e^{-bn} \left[\frac{e^{+\frac{bn}{2}} - e^{-\frac{bn}{2}}}{2} \right]^2 + 4e^{-bn} \sin^2 (\pi n d d^*) \\
 &= (1 - e^{-bn})^2 + 4e^{-bn} \sin^2 (\pi n d d^*)
 \end{aligned}$$

Da $0 \leq \sin^2(\pi n d d^*) \leq 1$ folgt

$$(1 - e^{-bn})^2 \leq (1 - e^{-bn})^2 + 4e^{-bn} \sin^2(\pi n d d^*) \leq (1 + e^{-bn})^2 .$$

Da nach Voraussetzung

$$bn \gg 3$$

bzw.

$$e^{-bn} \ll 0,05$$

gilt in guter Näherung

$$(1 - e^{-bn})^2 + 4e^{-bn} \sin^2(\pi n d d^*) \approx 1$$

bzw.

$$\left\{ (1 - e^{-bn})^2 \left[1 + \frac{\sin^2(\pi n d d^*)}{\sinh^2(\frac{bn}{2})} \right] \right\} \approx 1 \quad \text{falls } bn \gg 3 .$$

Somit gilt für den *optisch dicken* Kristall:

$$I = I_0(1 - t)^2 \left[\frac{(1 + e^{-b_A})}{1 - e^{-b}} \right]^2 \left[1 - \frac{\cos^2(\pi d d^* f_A)}{\cosh^2(\frac{b_A}{2})} \right] \frac{1}{1 + \frac{\sin^2(\pi d d^*)}{\sinh^2(\frac{b}{2})}}$$

Im Anhang 8.1.1 (S. 135) wird gezeigt, dass die Peakmaxima bei $c = c_{max} = 2\pi k$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) liegen, sofern die Peaks hinreichend schmal sind. Folglich

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

gilt für die Intensität am Maximum:

$$I_k^{max} = I_0(1 - t)^2 \left[\frac{1 + e^{-b_A}}{1 - e^{-b}} \right]^2 \left\{ 1 - \frac{\cos^2(\pi k f_A)}{\cosh^2\left(\frac{b_A}{2}\right)} \right\}$$

Für schmale Peaks gilt somit für den *optisch dicken* Kristall:

$$I = I_k^{max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\sin^2(\pi d d^*)}{\sinh^2\left(\frac{b}{2}\right)}} \quad (8.62)$$

8.1.5 Das „effektive“ Medium

Für ein Schichtmodell aus den Materialien „A“ und „B“ ergibt sich für den Lichtweg des in das System eindringenden Lichtes folgendes Bild (Abbildung 8.11).

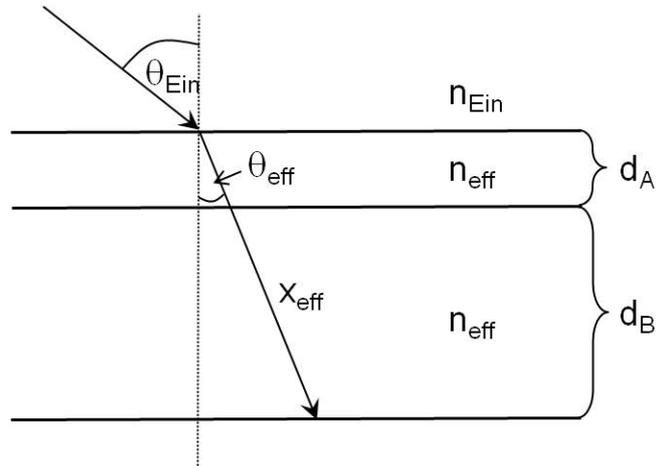


Abb. 8.11: Schematische Darstellung des eingestrahelten Lichtes in einem Streifenmodell aus den Schichten „A“ und „B“, mit den Schichtstärken d_A und d_B und θ_{Ein} stellt den Einfallswinkel des Lichtes dar. Das Licht wird beim Übergang in Schicht „A“ gebrochen und dringt unter dem Winkel θ_A weiter in das Material ein. In das Material „B“ dringt es unter dem Winkel θ_B ein.

Nach dem Gesetz von SNELLIUS ergeben sich für die zwei Übergänge von einem Material zum anderen, also für den Übergang ins Material „A“ und den Übergang von Material „A“ ins Material „B“ folgende Zusammenhänge:

$$n_{Ein} \sin \theta_{Ein} = n_A \sin \theta_A \quad (8.63)$$

$$n_a \sin \theta_A = n_B \sin \theta_B \quad (8.64)$$

und daraus ergibt sich

$$n_{Ein} \sin \theta_{Ein} = n_A \sin \theta_A \rightarrow \sin \theta_A = \frac{n_{Ein}}{n_A} \sin \theta_{Ein} \quad (8.65)$$

$$n_{Ein} \sin \theta_{Ein} = n_B \sin \theta_B \rightarrow \sin \theta_B = \frac{n_{Ein}}{n_B} \sin \theta_{Ein} . \quad (8.66)$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Mit einigen kleinen Umstellungen, $n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein} = n_A^2 \sin^2 \theta_A = n_A^2 (1 - \cos^2 \theta_A)$, ergibt sich für die Winkel θ_A und θ_B

$$\cos \theta_A = \sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_A^2} \sin^2 \theta_{Ein}} \quad (8.67)$$

$$\cos \theta_B = \sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_B^2} \sin^2 \theta_{Ein}} . \quad (8.68)$$

Nach Abbildung 8.11 gilt für die geometrische Lösung $d_A = x_A \cos \theta_A$ und $d_B = x_B \cos \theta_B$, so dass

$$x_A = \frac{d_A}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_A^2} \sin^2 \theta_{Ein}}} \quad (8.69)$$

$$x_B = \frac{d_B}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_B^2} \sin^2 \theta_{Ein}}} \quad (8.70)$$

gilt. Für die geometrische und optische Weglänge ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$x_{Geo} = x_A + x_B = \frac{d_A}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_A^2} \sin^2 \theta_{Ein}}} + \frac{d_B}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_B^2} \sin^2 \theta_{Ein}}} \quad (8.71)$$

$$x_{opt} = n_A x_A + n_B x_B = \frac{n_A d_A}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_A^2} \sin^2 \theta_{Ein}}} + \frac{n_B d_B}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_B^2} \sin^2 \theta_{Ein}}} . \quad (8.72)$$

Für den Fall, dass das Licht unter einem rechten Winkel auf die Oberfläche fällt (d.h. $\theta_{Ein} = 0$), ergibt sich für die geometrische Weglänge $x_{Geo} = x_A + x_B = d_A + d_B$. In diesem speziellen Fall entspricht also die Weglänge des Lichtes der Dicke der einzelnen Schichten.

Im Folgenden soll (siehe schematische Darstellung in Abbildung 8.12) ein effektiver Brechungsindex für das Schichtmodell eingeführt werden. Die Doppelschicht bestehe nicht mehr aus den Materialien n_A und n_B , sondern aus einem Medium n_{eff} . Daraus folgt, dass der Lichtweg gradlinig und ohne „Knick“ in der Struktur verläuft und die geometrische Länge entspricht $x_{Geo} = x_{eff}$. Diese Annahme ist

8 Anhang

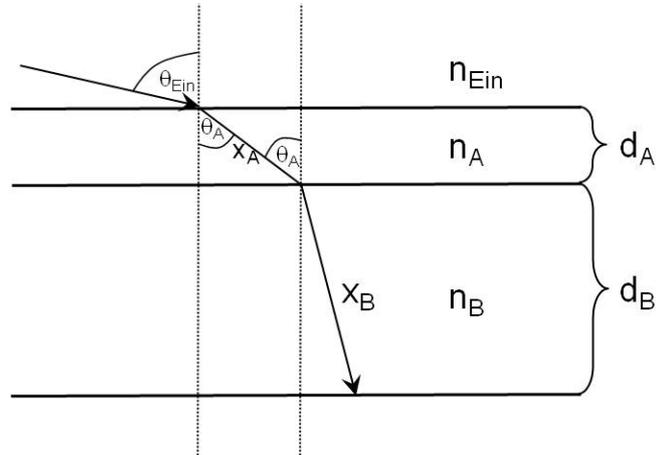


Abb. 8.12: schematische Darstellung des eingestrahelten Lichtes in einem Streifenmodell mit einem effektiven Brechungsindex

aber nur dann zweckmäßig, wenn die optische Weglänge korrekt wiedergegeben werden kann, deshalb ist zu zeigen, dass

$$x_{opt} = n_A x_A + n_B x_B = d_A + d_B = n_{eff} x_{eff} \quad (8.73)$$

erfüllt wird. Es darf das Gesetz von SNELLIUS nicht verletzt werden, folglich muss gelten

$$n_{Ein} \sin \theta_{Ein} = n_{eff} \sin \theta_A \quad (8.74)$$

$$\cos \theta_{eff} = \sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2}{n_{eff}^2} \sin^2 \theta_{Ein}} \quad (8.75)$$

Unter Anwendung der oben benannten Winkelfunktion ergibt sich für die Weglänge im effektiven Medium

$$x_{eff} = \frac{d_A + d_B}{\cos \theta_{eff}} = \frac{d_A + d_B}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta_{Ein} \cdot n_{Ein}^2}{n_{eff}^2}}} \quad (8.76)$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Setzt man dieses Ergebnis in die Gleichung 8.73 ein, so ist zu sehen, dass die Bedingung erfüllt wird:

$$x_{opt} = \frac{n_A d_A}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_A^2}}} + \frac{n_B d_B}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_B^2}}} = \frac{n_{eff}(d_A + d_B)}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_{eff}^2}}} . \quad (8.77)$$

Für eine genauere Betrachtung des hier verwendeten Spezialfalls, Messung bei $\theta_{Ein} = 0^\circ$, muss die Gleichung in eine quadratische Form gebracht werden.

$$x_{opt}^2 = \frac{n_{eff}^2 (d_A + d_B)^2}{1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_{eff}^2}} \quad (8.78)$$

$$x_{opt}^2 \left(1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_{eff}^2} \right) = n_{eff}^2 (d_A + d_B)^2 \quad (8.79)$$

Nach dem Erweitern mit n_{eff}^2 und ein paar Umformungen erhält man

$$n_{eff}^4 - \frac{x_{opt}^2}{(d_A + d_B)^2} n_{eff}^2 + \frac{x_{opt}^2 n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{(d_A + d_B)^2} = 0 . \quad (8.80)$$

Bei Messungen mit einem Einfallswinkel von $\theta_{Ein} = 0^\circ$ ergibt sich für $\sin \theta_{Ein} = 0$, somit wird der letzte Term der Gleichung 8.80 null und es zeigt sich

$$n_{eff} = \frac{x_{opt}}{d_A + d_B} . \quad (8.81)$$

Setzt man nun für x_{opt} den Term aus Gleichung 8.77 ein, so ergibt sich

$$n_{eff} = \left[\frac{n_A d_A}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_A^2}}} + \frac{n_B d_B}{\sqrt{1 - \frac{n_{Ein}^2 \sin^2 \theta_{Ein}}{n_B^2}}} \right] \frac{1}{d_A + d_B} \quad (8.82)$$

und damit

$$n_{eff} = n_A \frac{d_A}{d_A + d_B} + n_B \frac{d_B}{d_A + d_B} \quad \text{bei } \theta_{Ein} = 0^\circ \quad (8.83)$$

8 Anhang

Es ist zu erkennen, dass mit dem effektiven Medium als Modell gearbeitet werden kann.

In dem Schichtenstapel haben alle Schichten die gleiche Fläche F , das wird in Abbildung 8.13 dargestellt, so dass für das Volumen dieser Schichten

$$V_A = d_A \cdot F \text{ und } V_B = d_B \cdot F$$

geschrieben werden kann. Werden diese Volumina nach d umgestellt und in Gleichung 8.83 eingesetzt, so kann nach der Einführung der Volumenbrüche (Volumenanteile), $\phi_A = \frac{V_A}{V_A+V_B}$ und $\phi_B = \frac{V_B}{V_A+V_B}$ und unter Berücksichtigung von $\phi_B = 1 - \phi_A$, für den senkrechten Lichteinfall folgender „effektiver“ Brechungsindex aufgestellt werden:

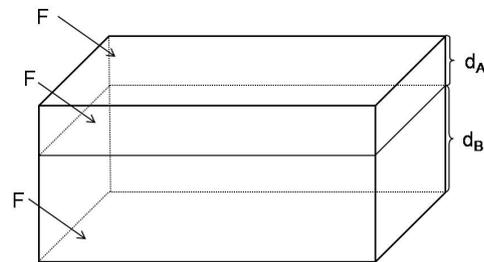


Abb. 8.13: schematische Darstellung zum Volumen der Schichten im Streifenmodell

chung 8.83 eingesetzt, so kann nach der Einführung der Volumenbrüche (Volumenanteile), $\phi_A = \frac{V_A}{V_A+V_B}$ und $\phi_B = \frac{V_B}{V_A+V_B}$ und unter Berücksichtigung von $\phi_B = 1 - \phi_A$, für den senkrechten Lichteinfall folgender „effektiver“ Brechungsindex aufgestellt werden:

$$n_{eff} = n_A \phi_A + (1 - \phi_A) n_B . \quad (8.84)$$

Neben dem „effektiven“ Brechungsindex können ein „effektiver“ Streukoeffizient und ein Absorptionskoeffizient definiert werden

$$n_{eff} = n_A \frac{x_A}{x_A+x_B} + n_B \frac{x_B}{x_A+x_B} \quad (8.85)$$

$$S_{eff} = S_A \frac{x_A}{x_A+x_B} + S_B \frac{x_B}{x_A+x_B} \quad (8.86)$$

$$K_{eff} = K_A \frac{x_A}{x_A+x_B} + K_B \frac{x_B}{x_A+x_B} . \quad (8.87)$$

8.1.6 Interferenz

Die Überlagerung von n Sinuswellen, die sich in x -Richtung ausbreiten, kann durch folgenden Summenausdruck beschrieben werden:

$$E = \sum_{k=0}^{n-1} E_k \sin(f(x) + gk + e)$$

Dabei sind E_k die Amplituden und $gk + e$ die Phasenverschiebungen der Einzelwellen. Dabei sollen E_k und gk nicht von x , $f(x)$ nicht von k und e weder von x noch von k abhängig sein. Die Phasenverschiebung der Einzelwellen und e werden zusammengefasst:

$$p_k = gk + e$$

Unter diesen Bedingungen ergibt die Interferenz von Sinuswellen immer eine neue Sinuswelle. Dies kann folgendermaßen gezeigt werden. Allgemein gilt nach dem Additionstheorem $\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta$, folglich

$$\begin{aligned} E &= \sum_{k=0}^{n-1} E_k [\sin(f(x)) \cos(p_k) + \cos(f(x)) \sin(p_k)] \\ E &= \sin(f(x)) \sum_{k=0}^{n-1} E_k \cos(p_k) + \cos(f(x)) \sum_{k=0}^{n-1} E_k \sin(p_k) . \end{aligned} \quad (8.88)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$P \equiv \sum_{k=0}^{n-1} E_k \sin(p_k) \quad \text{und} \quad Q \equiv \sum_{k=0}^{n-1} E_k \cos(p_k) \quad (8.89)$$

so erhält man für E

$$E = Q \cdot \sin(f(x)) + P \cdot \cos(f(x))$$

8 Anhang

Nun definiert man eine neue Größe p durch

$$\tan p = \frac{P}{Q} .$$

Dies ist immer möglich, da aufgrund $-\infty \leq \tan x \leq +\infty$ sämtliche möglichen Werte von P/Q als $\tan p$ darstellbar sind. Setzt man nun $Q = P/\tan p$ ein, ergibt sich

$$E = P \left(\frac{1}{\tan p} \right) \cdot \sin(f(x)) + P \cdot \cos(f(x))$$

durch die Anwendung der Winkelbeziehung $\tan \alpha = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}$ und einer Erweiterung mit $\frac{\sin p}{\sin p}$ ergibt sich

$$E = P \left(\frac{\cos p}{\sin p} \right) \cdot \sin(f(x)) + P \left(\frac{\sin p}{\sin p} \right) \cdot \cos(f(x)) .$$

Nach dem Ausklammern von $\frac{P}{\sin p}$ und der Anwendung des oben genannten Additionstheorems ergibt sich

$$E = \frac{P}{\sin p} \{ \sin(f(x) + p) \}$$

Für p kann nach der obigen Definition auch geschrieben werden

$$p = \arctan \frac{P}{Q} .$$

Da allgemein gilt:

$$\arctan x = \arcsin \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$$

gilt außerdem nach :

$$p = \arcsin \frac{\frac{P}{Q}}{\sqrt{1 + \frac{P^2}{Q^2}}} = \arcsin \frac{P}{\sqrt{P^2 + Q^2}} .$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

bzw.

$$\sin p = \frac{P}{\sqrt{P^2 + Q^2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{\sin p} = \sqrt{P^2 + Q^2}$$

Eingesetzt ergibt sich für die Interferenz vieler Sinuswellen wieder eine neue Sinusfunktion

$$E = \sqrt{P^2 + Q^2} \{ \sin(f(x) + p) \}$$

Die Amplitude der neuen Welle ist demnach

$$E_{total} = \sqrt{P^2 + Q^2}$$

mit der Phasenverschiebung

$$p = \arctan \frac{P}{Q} .$$

Da es sich bei P und Q um Summenausdrücke handelt, ist es für die Berechnung der neuen Amplitude vorteilhaft die Sinus- und Kosinusfunktionen umzuformen.

$$P^2 + Q^2 = Q^2 + P^2 = Q^2 - (-1)P^2 = Q^2 - (iP)^2 = (Q + iP) \cdot (Q - iP)$$

Setzt man nun für P und Q die Summen aus Gleichung 8.89 ein, so ergibt sich

$$P^2 + Q^2 = \left[\sum_{k=1}^n E_k \cos(p_k) + i \sum_{k=1}^n E_k \sin(p_k) \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^n E_k \cos(p_k) - i \sum_{k=1}^n E_k \sin(p_k) \right]$$

$$P^2 + Q^2 = \left[\sum_{k=1}^n E_k \{ \cos(p_k) + i \sin(p_k) \} \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^n E_k \{ \cos(p_k) - i \sin(p_k) \} \right]$$

Nach der Formel von EULER und MOIVRE gilt

$$e^{\pm i\varphi^n} = (\cos \varphi \pm i \sin \varphi)^n = \cos(n\varphi) \pm i \sin(n\varphi)$$

8 Anhang

und somit ergibt sich

$$P^2 + Q^2 = \left[\sum_{k=1}^n E_k e^{i(p_k)} \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^n E_k e^{-i(p_k)} \right] .$$

Multipiziert man diese Gleichung mit $e^{if(x)} \cdot e^{-if(x)}$ und fasst die Ausdrücke zusammen, dann ergibt sich

$$P^2 + Q^2 = \left[\sum_{k=1}^n E_k e^{i(f(x)+p_k)} \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^n E_k e^{-i(f(x)+p_k)} \right] .$$

Die beiden Summen stellen konjugiert komplexe Funktionen dar. Dies lässt sich nun einfacher darstellen

$$P^2 + Q^2 = \sum_{k=1}^n G_k \cdot \sum_{k=1}^n G_k^* = G \cdot G^*$$

wobei

$$G_k = E_k e^{i(f(x)+p_k)} \quad \text{und} \quad G_k^* = E_k e^{-i(f(x)+p_k)} .$$

Die Summen $G = \sum_{k=1}^n G_k$ und $G_k^* = \sum_{k=1}^n G_k^*$ von ihren Argumenten her analog dem oben verwendeten Ausdruck der interferierenden Sinusfunktionen:

$$E = \sum_{k=0}^{n-1} E_k \sin(f(x) + gk + e) .$$

Die Summen aus Exponentialfunktionen sind jedoch einfacher zu berechnen als die Summen von Sinus- und Kosinusfunktionen.

Das Amplitudenquadrat der resultierenden Welle ist gegeben durch $P^2 + Q^2 = G \cdot G^*$, wobei nun

$$G = e^{i(f(x)+e)} \sum_{k=0}^{n-1} e^{-[b-ic]k}$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

gilt. Für G^* gilt:

$$G^* = e^{-i(f(x)+e)} \sum_{k=0}^{n-1} e^{-[b+ig]k} .$$

Setzt man dies ein ergibt sich

$$P^2 + Q^2 = e^{i(f(x)+e)} e^{-i(f(x)+e)} \sum_{k=0}^{n-1} e^{-[b-ig]k} \sum_{k=0}^{n-1} e^{-[b+ig]k}$$

$$P^2 + Q^2 = \sum_{k=0}^{n-1} e^{-[b-ig]k} \sum_{k=0}^{n-1} e^{-[b+ig]k}$$

Mit der Gleichung

$$\sum_{k=0}^{n-1} z^k = \frac{1 - z^n}{1 - z}$$

folgt

$$P^2 + Q^2 = \left(\frac{1 - e^{-[b-ig]n}}{1 - e^{-[b-ig]}} \right) \left(\frac{1 - e^{-[b+ig]n}}{1 - e^{-[b+ig]}} \right) .$$

Nach dem Ausmultiplizieren der Klammern und dem Ausklammern von $\left(\frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \right)$ ergibt sich

$$P^2 + Q^2 = \left(\frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \right) \frac{(e^{bn} + e^{-bn}) - (e^{ign} + e^{-ign})}{(e^b + e^{-b}) - (e^{ig} + e^{-ig})}$$

Mit der Definition von $\cos(x)$ und $\cosh(x)$ folgt

$$P^2 + Q^2 = \left(\frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \right) \frac{\cosh(bn) - \cos(gn)}{\cosh(b) - \cos(c)} .$$

Da die Intensität einer Welle ihrem Amplitudenquadrat proportional ist, also

$$I \propto P^2 + Q^2$$

gilt, folgt für die aus der Interferenz resultierenden Welle

$$I \propto \left(\frac{e^{-bn}}{e^{-b}} \right) \frac{\cosh(bn) - \cos(cn)}{\cosh(b) - \cos(c)} \quad \text{falls } E_k = e^{-bk} \quad \text{und } p_k = gk + e \quad \text{sind.}$$

8.1.7 Die Fresnelschen Gleichungen

Die FRESNELSchen Gleichungen, aufgestellt von Augustin Jean Fresnel, beschreiben das Verhältnis zwischen reflektierter und transmittierter Amplitude im Verhältnis zur eingestrahltten elektromagnetischen Strahlung. Es wird der Reflexionsgrad bzw. der Transmissionsgrad von elektromagnetischer Strahlung an dielektrischen Grenzflächen betrachtet. Unter Nutzung von Sonderfällen der Randbedingungen elektromagnetischer Wellen an einer ladungs- und stromfreien Grenzschicht, können die FRESNELSchen Gleichungen aus den MAXWELL-Gleichungen hergeleitet werden. Bei dem hier verwendeten System geht der Lichtweg durch eine Schicht des Materials A, welches in das Material B eingebettet ist. Für die

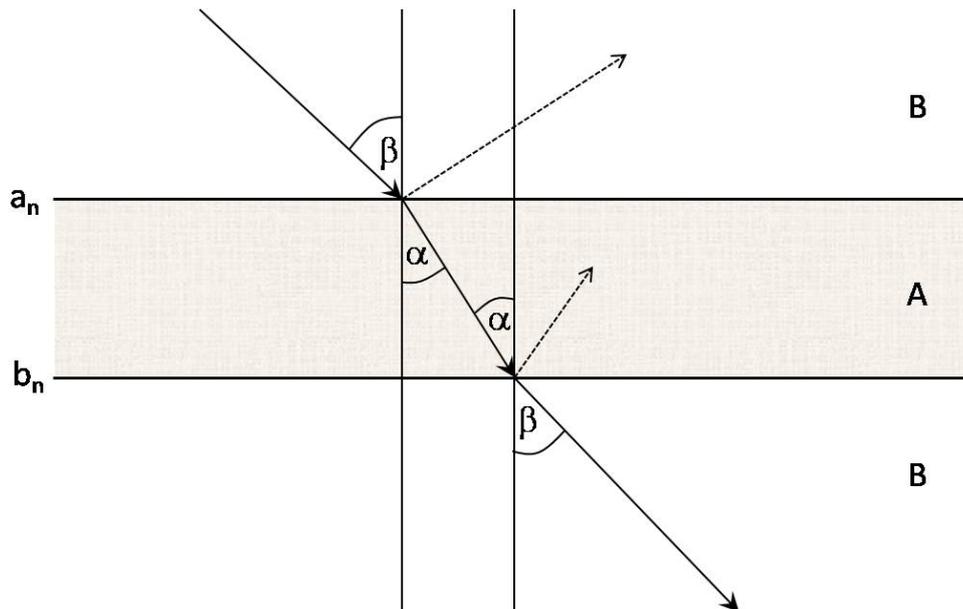


Abb. 8.14: Weg der elektromagnetischen Strahlung durch ein Schichtsystem, bestehend aus Schicht A welche eingebettet in Schicht B vorliegt

Berechnung der Reflexions- bzw. Transmissionsgrade mit den FRESNELSchen Formeln sind sowohl beide Brechzahlen der beteiligten Medien, als auch der Einfallswinkel und Brechungswinkel notwendig. Da beide Winkel (α und β) über das Gesetz von

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

SNELL verknüpft sind, gilt folgendes

$$n_A \cdot \sin \alpha = n_B \cdot \sin \beta$$

oder allgemeiner

$$N_A \sin \alpha = N_B \sin \beta \quad \text{wobei} \quad N_i = n_i + iK'_i \quad \text{mit} \quad i \hat{=} A, B .$$

n_i ist dabei der Brechungsindex des Materials i und K'_i hängt mit dem oben verwendeten Absorptionskoeffizient K_i wie folgt zusammen

$$K_i = \frac{4\pi}{\lambda_0} \cdot K'_i .$$

Für weitere Betrachtungen wird von der Polarisation des Lichtes ausgegangen, dabei unterschieden sich die Polarisationen im Winkel zwischen der elektrischen Komponente und dem Einfallswinkel. Bei der senkrechten Polarisation (TE) liegen die elektrische Komponente und der Einfallswinkel im rechten Winkel und bei der parallelen Polarisation (TM) liegen sie parallel zueinander. Bei glatten Oberflächen a_n und b_n gelten, für den Fall des senkrecht polarisierten Lichtes und dem Lichtweg aus dem Material A ins Material B, für den Amplitudenreflexionsfaktor r_{BA} bzw. Amplitudentransmissionsfaktor t_{BA} folgende Gleichungen :

$$t_{AB} = \frac{2N_A \cos \alpha}{N_A \cos \alpha + N_B \cos \beta} \quad \text{und} \quad r_{AB} = \frac{N_A \cos \alpha - N_B \cos \beta}{N_A \cos \alpha + N_B \cos \beta}$$

für den Lichtweg aus dem Material B ins Material A

$$t_{BA} = \frac{2N_B \cos \beta}{N_B \cos \beta + N_A \cos \alpha} \quad \text{und} \quad r_{BA} = \frac{N_B \cos \beta - N_A \cos \alpha}{N_B \cos \beta + N_A \cos \alpha}$$

8 Anhang

Daraus ergeben sich folgende Zusammenhänge

$$\boxed{r_{BA} = -r_{AB}} \Rightarrow \boxed{\frac{r_{AB}}{r_{BA}} = -1} .$$

und außerdem:

$$\begin{aligned} t_{AB} - r_{AB} &= \frac{2N_A \cos \alpha - N_A \cos \alpha + N_B \cos \beta}{N_A \cos \alpha + N_B \cos \beta} \\ &= \frac{N_A \cos \alpha + N_B \cos \beta}{N_A \cos \alpha + N_B \cos \beta} = 1 . \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$\boxed{(1 - t_{AB}) = -r_{AB} = r_{BA}} .$$

Analog gilt

$$\begin{aligned} t_{BA} - r_{BA} &= \frac{2N_B \cos \beta - N_B \cos \beta + N_A \cos \alpha}{N_B \cos \beta + N_A \cos \alpha} \\ &= \frac{N_B \cos \beta + N_A \cos \alpha}{N_B \cos \beta + N_A \cos \alpha} = 1 \\ &\boxed{(1 - t_{BA}) = -r_{BA} = r_{AB}} . \end{aligned}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$t_{AB} \cdot t_{BA} = (1 + r_{AB}) \cdot (1 + r_{BA})$$

$$t_{AB} \cdot t_{BA} = (1 - r_{BA}) \cdot (1 + r_{BA})$$

$$t_{AB} \cdot t_{BA} = 1 - r_{BA}^2 .$$

Da $r_{BA}^2 = (-r_{AB})^2 = r_{AB}^2$ folgt insgesamt:

$$\boxed{t_{AB} \cdot t_{BA} = 1 - r_{AB}^2 = 1 - r_{BA}^2}$$

8.1 Einfachreflexionen an Mehrschichten

Bei paralleler Polarisation (TM) des Lichtes ergeben sich für r_{AB} , r_{BA} , t_{AB} und t_{BA} sehr ähnliche Ergebnisse für den Lichtweg aus dem Material A ins Material B:

$$t_{AB} = \frac{2N_A \cos \alpha}{N_B \cos \alpha + N_A \cos \beta} \quad \text{und} \quad r_{AB} = \frac{N_B \cos \alpha - N_A \cos \beta}{N_B \cos \alpha + N_A \cos \beta}$$

und für den Lichtweg aus dem Material B ins Material A

$$t_{BA} = \frac{2N_B \cos \beta}{N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha} \quad \text{und} \quad r_{BA} = \frac{N_A \cos \beta - N_B \cos \alpha}{N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha}.$$

Daraus ergeben sich hier folgende Zusammenhänge

$$\boxed{r_{BA} = -r_{AB}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{r_{AB}}{r_{BA}} = -1}.$$

$$\begin{aligned} t_{BA} \cdot t_{AB} &= \frac{4N_A N_B \cos \alpha \cos \beta}{(N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha)^2} \\ &= 1 + \frac{4N_A N_B \cos \alpha \cos \beta}{(N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha)^2} - \frac{(N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha)^2}{(N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha)^2} \\ &= 1 + \frac{-N_A^2 \cos^2 \beta + 2N_A N_B \cos \alpha \cos \beta - N_B^2 \cos^2 \alpha}{(N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha)^2} \\ &= 1 - \frac{(N_A \cos \beta - N_B \cos \alpha)^2}{(N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha)^2} \\ &= 1 - r_{BA}^2 \end{aligned}$$

Da aber $r_{AB}^2 = -r_{BA}^2 = r_{BA}^2$ gilt wieder:

$$\boxed{t_{AB} \cdot t_{BA} = 1 - r_{AB}^2 = 1 - r_{BA}^2}$$

Dabei ist zu beachten, dass

$$t_{AB} - r_{BA} = \frac{2N_A \cos \alpha - N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha}{N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha}$$

8 Anhang

$$= \frac{N_A(\cos \alpha - \cos \beta) + (N_A + N_B) \cos \alpha}{N_A \cos \beta + N_B \cos \alpha}$$

Nur bei senkrechtem Lichteinfall, d.h. bei $\alpha = \beta = 0$ kann wie oben vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} t_{AB} - r_{BA} &= \frac{N_A(1 - 1) + (N_A + N_B) \cdot 1}{N_A + N_B} = \frac{(N_A + N_B)}{N_A + N_B} \\ &= 1 \end{aligned}$$

Somit ergibt sich bei senkrechtem Lichteinfall:

$$\boxed{1 - t_{AB} = -r_{BA} = r_{AB}} .$$

In diesem speziellen Fall gilt ferner:

$$\begin{aligned} 1 - t_{BA} &= 1 - \frac{2N_B}{N_B + N_A} = \frac{N_B + N_A - 2N_B}{N_B + N_A} = \frac{N_A - N_B}{N_A + N_B} \\ &= r_{BA} = -r_{AB} . \end{aligned}$$

Diese Gleichheit der Reflexionskoeffizienten kommt zustande, weil die Einfallsebene bei senkrechtem Lichteinfall nicht mehr bestimmt ist^[55]. Folglich gilt:

$$\boxed{1 - t_{AB} = -r_{AB} = r_{BA}} ,$$

aber nur bei senkrechtem Lichteinfall.

8.2 Abkürzungen und Symbole

%	Prozent
°	Grad
°C	Gradcelsius
μm	Mikrometer
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
AB, b_k	Grenzfläche AB
a_i und a_j	Amplitude a im Medium i oder j
a_k , BA	Grenzfläche BA
α	Öffnungswinkel
arcsin	Arkussinus
arctan	Arkustangens
b	Reflektivität der Grenzfläche
B	Halbwertsbreite
bar	Druck
BaSO ₄	Bariumsulfat
b_i und b_j	Amplitude b im Medium i oder j
bzw.	beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ca.	circa
cos	Cosinus
cosh	Cosinushyperbolikus
D	Durchmesser Kugel bzw. Hohlraum
d.h.	dass heißt
D_K	Kristallgröße
d	Netzebenenabstand

8 Anhang

d^*	Längenskala
ΔE	Änderung Energie
ΔE_{el}	Änderung Elektronenanregungsenergie
ΔE_{ges}	Änderung Gesamtenergie
ΔE_{rot}	Änderung Rotationsanregungsenergie
ΔE_{vib}	Änderung Schwingungsanregungsenergie
DPE	Diphenylether
E	Energie
ϵ	Extinktionskoeffizient
Eu^{3+}	Europiumion
F	Fläche unter dem Peak
FWHM	Halbwertsbreite (engl. full width of height maximum)
Gw.-%	Gewichtsprozent
h	Plancksche Wirkungsquantum
h	Stunden
HELIOS	Highly Efficient Line emitting Ions in Ordered Structures
I	Intensität des Peaks
I_k^{max}	Intensität des Maximums
I_0	Intensität des Lichtes
InGaN	Indium Gallium Nitrid (Halbleitermaterial)
IPB	integrale Peakbreite
k	Ordnung des Peaks
K	Scherrer-Konstante
K_A und K_B	Absorptionskoeffizient des Mediums A und des Mediums B
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät

8.2 Abkürzungen und Symbole

kV	Kilovolt
l	Liter
λ	Wellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge des Peakmaximum
LaPO ₄ :Eu	europiumdotiertes Lanthanphosphat
LaPO ₄ :Tb	terbiumdotiertes Lanthanphosphat
LED	Leuchtdiode
ln	natürlicher Logarithmus
M	molare Masse
mbar	Druck
M_{ij}	Matrixform
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol
n	Netzebenenanzahl
n_{Kugel}	Brechungsindex Kugel
n_{Zw}	Brechungsindex Zwischenraum
n_A und n_B	Brechungsindizes der Medien A und B
n_{eff}	effektiver Brechungsindex
$n_{Feststoff}$	Brechungsindex Feststoff
$n_{Hohlraum}$	Brechungsindex Hohlraum
NA	numerische Apertur
Nd ³⁺	Neodymion
NdCl ₃	Neodymchlorid
NdPO ₄	Neodymphosphat
nm	Nanometer
PBG	engl. photonic bandgap materials

8 Anhang

pcLED	phosphor converted Leuchtdiode
PDF-Daten	powder diffraction file-Daten
Φ_{Kugel}	Volumen der Kugeln
Φ_{Zw}	Volumen des Zwischenraums
π	pi
PMMA	Polymethylmethacrylat
Pr^{3+}	Prasiodymion
PTFE	Polytetrafluorethylen
r	Richtungsvektor
REM	Rasterelektronenmikroskop
r_{ij}	Amplitudenreflexionskoeffizient
s	Sekunde
s.	siehe
S_0	Grundzustand
S_1	angeregter Zustand
S_A und S_B	Streukoeffizient der Medien A und B
sin	Sinus
sinh	Sinushyperbolikus
SiO_2	Siliciumdioxid
Sm^{3+}	Samariumion
t	Transmissionskoeffizient
Tb^{3+}	Terbiumion
TCI	Chemikalien Versand
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
θ_B	Beugungswinkel
t_{ij}	Amplitudentransmissionskoeffizient
TMOS	Tetramethylorthosilikat
u.a.	unter anderem

8.2 Abkürzungen und Symbole

UV-Licht	ultraviolettes Licht
UV-Vis-Spektroskopie	ultraviolette - visuelle Spektroskopie
ν	Frequenz des Lichtes
XRD	Pulverdiffraktometrie
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	europiumdotiertes Yttriumoxid
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

8.3 Gefahrstoffhinweise

1-Octanol

(CAS-)Registry: 111-87-5
 Summenformel: $C_8H_{18}O$
 Molmasse (g/mol): 130,23
 Schmelzpunkt (°C): -16,3
 Schiedepunkt (°C): 194,4
 Brechungsindex: 1,4297
 Entsorgung: 1
 R-Sätze: 36
 S-Sätze: 26
 Gefahrenhinweise: Xi

1-Propanol

(CAS-)Registry: 71-23-8
 Summenformel: C_3H_8O
 Molmasse (g/mol): 60,1
 Schmelzpunkt (°C): -126,2
 Schiedepunkt (°C): 97,4
 Brechungsindex: 1,3853
 Entsorgung: 1
 R-Sätze: 11-41-67
 S-Sätze: 7-16-24-26-39
 Gefahrenhinweise: Xi, F

Ammoniak

(CAS-)Registry: 7664-41-7
 Summenformel: H_3N
 Molmasse (g/mol): 17,3
 Schmelzpunkt (°C): -77,74
 Schiedepunkt (°C): -33,41
 Entsorgung: 2
 R-Sätze: 10-23-34-50
 S-Sätze: 9-16-26-36/37/39-45-61
 Gefahrenhinweise: T, N

 α,α' -Azodiisobutyramidindihydrochlorid

(CAS-)Registry: 2997-92-4
 Summenformel: $C_8H_{20}Cl_2N_6$
 Molmasse (g/mol): 271,19
 Schmelzpunkt (°C): 178
 Entsorgung: 1
 R-Sätze: 22-43
 S-Sätze: 24-37
 Gefahrenhinweise: Xn

Dihexylether

(CAS-)Registry: 112-58-3
 Summenformel: $C_{12}H_{26}O$
 Dichte: 0.79

Siedepunkt (°C): 219 - 222 (1013 hPa)
 Flammpunkt (°C): 77
 Entsorgung: 1

Diiodmethan

(CAS-)Registry: 75-11-6
 Summenformel: CH_2I_2
 Molmasse (g/mol): 267,84
 Schmelzpunkt (°C): 6
 Schiedepunkt (°C): 182
 Brechungsindex: 1,749
 Entsorgung: 2
 R-Sätze: 34
 S-Sätze: 26-36/37/39-45
 Gefahrenhinweise: C

Diphenylether

(CAS-)Registry: 101-84-8
 Summenformel: $C_{12}H_{10}O$
 Molmasse (g/mol): 170,21
 Dichte: 1.06
 Siedepunkt (°C): 259
 Schmelzpunkt (°C): 25 - 27
 Brechungsindex: 1.5785 (25 °C)
 Entsorgung: 1
 MAK mg/m^3 : 7
 MAK ml/m^3 : 1

Ethanphosphonsäurediethylester

(CAS-)Registry: 78-38-6
 Summenformel: $C_6H_{15}O_3P$
 Molmasse (g/mol): 166,16
 Siedepunkt (°C): 90 ... 92 (bei 16 mbar)
 Brechungsindex: 1,417
 Entsorgung: 2
 R-Sätze: 36/37/38
 S-Sätze: 26-36
 Gefahrenhinweise: Xn

Europium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry: 13759-92-7
 Summenformel: $Cl_3Eu \cdot 6H_2O$
 Molmasse (g/mol): 366.41
 Entsorgung: 2
 S-Sätze: 22-24/25

Lanthan(III)chlorid Heptahydrat

(CAS-)Registry:	10025-84-0
Summenformel:	Cl ₃ La·7H ₂ O
Molmasse (g/mol):	371,38
Schmelzpunkt (°C):	91
Entsorgung:	2
R-Sätze:	36/37/38
S-Sätze:	26-36

Methanol

(CAS-)Registry:	67-56-1
Summenformel:	CH ₄ O
Molmasse (g/mol):	32,04
Pack-Kategorie:	A
Dichte:	0,79
Siedepunkt (°C):	65
Schmelzpunkt (°C):	-98
Flammpunkt (°C):	11
Brechungsindex:	1,3288 (20 °C)
Entsorgung:	1
R-Sätze:	11-23/25
MAK mg/m ³ :	260
MAK ml/m ³ :	200
S-Sätze:	2-7-16-24
Gefahrenhinweise:	T, F, D
Hautresorption:	Ja

Methylmethacrylat

(CAS-)Registry:	80-62-6
Summenformel:	C ₅ H ₈ O ₂
Molmasse (g/mol):	100,12
Schmelzpunkt (°C):	-48,2
Siedepunkt (°C):	100,3
Entsorgung:	2
R-Sätze:	11-37/38-43
S-Sätze:	24-37-46
Gefahrenhinweise:	F, Xi

Neodym(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry:	13477-89-9
Summenformel:	Cl ₃ Nd·6H ₂ O
Molmasse (g/mol):	358,69
Schmelzpunkt (°C):	124
Entsorgung:	2
R-Sätze:	36/37/38
S-Sätze:	26-37/39
Gefahrenhinweise:	Xi

2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1-pentanol

(CAS-)Registry:	355-80-6
Summenformel:	C ₅ H ₄ F ₈ O
Molmasse (g/mol):	232,07
Siedepunkt (°C):	141-142
Brechungsindex:	1,317-1,319
Entsorgung:	2
R-Sätze:	36/37/38
S-Sätze:	26, 37/39
Gefahrenhinweise:	Xi

Perfluor-2-n-butyltetrahydrofuran

(CAS-)Registry:	355-36-4
Summenformel:	C ₈ F ₁₆ O
Molmasse (g/mol):	420
Brechungsindex:	1,276
Entsorgung:	2
R-Sätze:	53
S-Sätze:	61

Phosphorsäure

(CAS-)Registry:	7664-38-2
Summenformel:	H ₃ O ₄ P
Molmasse (g/mol):	98,00
Siedepunkt (°C):	213
Schmelzpunkt (°C):	42
Entsorgung:	2
R-Sätze:	34
S-Sätze:	26
Gefahrenhinweise:	C

1,1,2,2-Tetrachlorethan

(CAS-)Registry:	79-34-5
Summenformel:	C ₂ H ₂ Cl ₄
Molmasse (g/mol):	167,85
Schmelzpunkt (°C):	-42,5
Siedepunkt (°C):	146,35
Dichte:	1,597
Brechungsindex:	1,4942
Entsorgung:	1
R-Sätze:	26/27-51/53
S-Sätze:	38-45-61
Gefahrenhinweise:	T+, N

Terbium(III)chlorid Hexahydrat

(CAS-)Registry:	13798-24-8
Summenformel:	Cl ₃ Tb·6H ₂ O
Molmasse (g/mol):	373,38
Entsorgung:	2
R-Sätze:	36/38
S-Sätze:	26-36

8 Anhang

Tetrachloroethylen

(CAS-)Registry:	127-18-4
Summenformel:	C ₂ Cl ₄
Molmasse (g/mol):	165,83
Dichte:	1,622
Schmelzpunkt (°C):	-23,5
Siedepunkt (°C):	121,1
Brechungsindex:	1,5049
Entsorgung:	2
R-Sätze:	40-51/53
S-Sätze:	23-36/37-61
Gefahrenhinweise:	Xn, N

Tetramethylorthosilicat

(CAS-)Registry:	681-84-5
Summenformel:	C ₄ H ₁₂ O ₄ Si
Molmasse (g/mol):	152,22
Schmelzpunkt (°C):	-2

Siedepunkt (°C):	121
Brechungsindex:	1.442 (20 °C)
Entsorgung:	1
R-Sätze:	20/21/22-36/37/38
S-Sätze:	44-26-28-36/37/39
Gefahrenhinweise:	Xn

Tributylamin

(CAS-)Registry:	102-82-9
Summenformel:	C ₁₂ H ₂₇ N
Molmasse (g/mol):	185,35
Schmelzpunkt (°C):	-70
Siedepunkt (°C):	216
Entsorgung:	1
R-Sätze:	22-23/24-38-51/53
S-Sätze:	26-36/37/39-45-61
Gefahrenhinweise:	T, N

Abkürzungen

C	ätzend
F	Leichtentzündlich
D	Fruchtschädigend
Xi	Reizend
Xn	Gesundheitsschädlich
T	Giftig
T+	sehr Giftig

8.4 Entsorgung

1. Organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe, die keine Halogene enthalten.
2. Salzlösungen; in diesem Gefäß ist ein pH-Wert von 6-8 einzustellen.

8.5 R und S Sätze

Bezeichnungen der besonderen Gefahren (R-Sätze)

- R1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- R4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R7 Kann Brand verursachen.
- R8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R11 Leichtentzündlich.
- R12 Hochentzündlich.
- R13 Hochentzündliches Flüssiggas.
- R14 Reagiert heftig mit Wasser.
- R15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase.
- R16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
- R17 Selbstentzündlich an der Luft.
- R18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/Leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
- R19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R23 Giftig beim Einatmen.
- R24 Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R25 Giftig beim Verschlucken.
- R26 Sehr giftig beim Einatmen.
- R27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R28 Sehr giftig beim Verschlucken.
- R29 Entwickelt mit Wasser giftige Gase.
- R30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich wirken.

8 Anhang

- R31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R34 Verursacht Verätzungen
- R35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R36 Reizt die Augen.
- R37 Reizt die Atmungsorgane.
- R38 Reizt die Haut.
- R39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R40 Irreversibler Schaden möglich.
- R41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R44 Explosionsgefahr beim Erhitzen unter Einschluß.
- R45 Kann Krebs erzeugen.
- R46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R47 Kann Mißbildungen verursachen.
- R48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R51 Giftig für Wasserorganismen.
- R52 Schädlich für Wasserorganismen.
- R53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R54 Giftig für Pflanzen.
- R55 Giftig für Tiere.
- R56 Giftig für Bodenorganismen.
- R57 Giftig für Bienen.
- R58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R59 Gefährlich für die Ozonschicht.
- R60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.

R65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

S1 Unter Verschluss aufbewahren.

S2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

S3 Kühl aufbewahren.

S4 Von Wohnplätzen fern halten.

S5 Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).

S5.1 Unter Wasser aufbewahren.

S5.2 Unter Petroleum aufbewahren.

S5.3 Unter Parafinöl aufbewahren.

S6 Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).

S6.1 Unter Stickstoff aufbewahren.

S6.2 Unter Argon aufbewahren.

S6.3 Unter Kohlendioxid aufbewahren.

S7 Behälter dicht geschlossen halten.

S8 Behälter trocken halten.

S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S12 Behälter nicht gasdicht verschließen.

S13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten.

S14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).

S14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.

S14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.

S14.3 Von Eisen fernhalten.

S14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten.

S14.5 Von Säuren fernhalten.

S14.6 Von Laugen fernhalten.

S14.7 Von Metallen fernhalten.

S14.8 Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.

S14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.

S14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.

8 Anhang

S14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten.

S15 Vor Hitze schützen.

S16 Von Zündquellen fernhalten- Nicht rauchen.

S17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.

S18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.

S20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.

S21 Bei der Arbeit nicht rauchen.

S22 Staub nicht einatmen.

S23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).

S23.1 Gas nicht einatmen.

S23.2 Dampf nicht einatmen.

S23.3 Aerosol nicht einatmen.

S23.4 Rauch nicht einatmen.

S23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen.

S24 Berührung mit der Haut vermeiden.

S25 Berührung mit den Augen vermeiden.

S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.

S27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

S28 Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).

S28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

S28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.

S28.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.

S28.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.

S28.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.

S28.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.

S28.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.

- S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S35.1 Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 % iger Natronlauge beseitigt werden.
- S36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.
- S39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40 Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42 Beim Räuchern / Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S43 Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1 Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S48 Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S48.1 Feucht halten mit Wasser. S49 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S50.1 Nicht mischen mit Säuren.

8 Anhang

S50.2 Nicht mischen mit Laugen.

S51 Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.

S52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.

S53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -

S56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.

S57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.

S59 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller / Lieferanten erfragen.

S60 Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.

S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

8.6 Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen und diesen möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. Markus Haase danke ich für die Betreuung meiner Promotion und für die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen während meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Wollschläger danke ich für die Übernahme des Co-Referats.

Herrn Dr. Ulrich Wahlbrink und Frau Dr. Anja Hischemöller danke ich für das ausgezeichnete Klima in unserem Büro und die vielen hilfreichen Diskussionen. Zudem danke ich Frau Dr. Anja Hischemöller und Frau Dr. Katharina Hickmann für den Spaß bei der Arbeit und den sportlichen Ausgleich in der frühen Morgenstunde.

Herrn Dr. Karsten Kömpe und Herrn Henning Eickmeier danke ich für die TEM-Aufnahmen.

Frau Marianne Gather, Frau Dr. Claudia Walter und Frau Kerstin Rücker danke ich für die angenehme Zusammenarbeit. Frau Marianne Gather danke ich zudem für die Durchführung der XRD-Messungen.

Frau Doris Brink und Frau Anna Hodge danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei bürokratischen Angelegenheiten.

Herrn Dr. Franco Laeri danke ich für die Unterstützung und hilfreichen Diskussionen während der Messungen in Darmstadt. Frau Cornelia Lengler danke ich für die Messungen am inversen Fluoreszenzmikroskop und die angenehmen Tage in Darmstadt.

Frau Brigitte Hartmann und Frau Claudia Schröper danke ich für die Unterstützung bei den REM-Aufnahmen.

8 Anhang

Herrn Pavel Ptacek, Herrn Helmut Schäfer, Herrn Benjamin Voß, Herrn Jörg Nordmann und Herrn Dr. Rajesh Komban danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die freundliche Atmosphäre. Allen Bewohnern des „Mädchenlabors“ danke ich für die netten Stunden, denn so kann die Arbeit richtig Spaß machen.

Meiner Schwester Anja danke ich für die Korrektur dieser Arbeit und die fortwährende Unterstützung. Ohne Dich wäre ich nicht vollkommen.

Meinem Freund Thomas danke ich für die aufgebrachte Geduld.

Meiner Familie für die fortwährende Unterstützung.

8.7 Lebenslauf

Anke Oertel

30.01.1980 geboren in Leipzig

derzeitige Tätigkeit

09.2006 - heute wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Osnabrück - Promotion unter der Betreuung von Prof.Dr. M. Haase

Studium

10.1999 - 12.2005 Studium der Chemie an der Universität Potsdam
Thema der Diplomarbeit: „Abtrennung und Aufkonzentration von polymerstabilisierten Nanopartikeln“

schulische Ausbildung

1992 - 1999 Barnim-Gynamsium Berlin, Hochschulreife
1986 - 1992 Grundschule Berlin

8.8 Veröffentlichungen

- Katharina Hickmann, Vanessa John, Anke Oertel, Karsten Koempe, and Markus Haase. „Investigation of the Early Stages of Growth of Monazite-Type Lanthanide Phosphate Nanoparticles.“ *The Journal of Physical Chemistry C*, 113:4763, **2009**.
- Anke Oertel, Cornelia Lengler, Thomas Walther, Markus Haase „Photonic Properties of Inverse Opals Fabricated from Lanthanide-Doped LaPO₄ Nanocrystals“ *Chemistry of Materials*, 21:3883, **2009**

8.9 Vorträge und Poster

Vorträge

- „Inverse opals composed of luminescent, rare-earth doped lanthanum phosphate.“ *2nd German-Danish meeting on Interface Related Phenomena 2008*, Sønderborg (Dänemark)
- „Inverse opals composed of luminescent, rare-earth doped lanthanum phosphate.“ *107. Bunsentagung - „Analyse, Manipulation und Simulation auf der Nanometerskala“ 2008*, Saarbrücken

Poster

- „Inverse opals composed of luminescent, rare-earth doped lanthanum phosphate“ A. Oertel, K. Hickmann, C. Lengler, F. Laeri, M. Haase, *MRS Fall meeting 2008*, Boston (USA)

8.10 Erklärung

Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen.

1. Dr. Franco Laeri, Technische Universität Darmstadt, bei den Messungen am inversen Fluoreszenzmikroskop
2. Cornelia Lengler, Technische Universität Darmstadt, bei den Messungen am inversen Fluoreszenzmikroskop
3. —

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Osnabrück, 13.09.2010

.....
Anke Oertel