
Summary

Photonic crystals are three-dimensional dielectric structures with a periodicity comparable to the wavelength of light. Due to the periodic variation of refractive index, the crystals possess unusual optical properties that affect the propagation and the emission of light. The “holy grail” of the field is the achievement of a photonic band gap: a frequency range for which light will not propagate in any direction because of Bragg diffraction. In the exciting case of a photonic band gap the emission by light sources in photonic crystals is strongly modified, resulting in inhibited emission. If emission can be controlled this way new applications can be thought of, like thresholdless miniature lasers. Interesting chemical applications are also suggested here, such as uses in solar cells and photon-induced conversion reactions. Efficiency of dye-sensitized solar cells and reaction rates of photon-induced conversions could possibly be controlled in this way. Likewise macroporous materials are interesting from a catalytic and separation chemistry point of view; the macroporous photonic crystals can act as zeolites for large molecules.

In this thesis the preparation and characterization of opal-based photonic crystals are described with the aim to control the properties of internal light sources. We also study the fluorescence of light sources embedded in such photonic crystals. Our macroporous structures, also called air-sphere crystals, are carefully synthesized and of high quality. With fluorescence measurements on these photonic crystals we probe the optical properties that lead up to the photonic band gap. The concept of the photonic band gap was already described in the late 1980s and since then many people have explored the development of photonic crystals consisting of varying structures and materials. The structure and long range order of the fabricated photonic crystals are usually characterized by means of electron microscopy. Optical experiments, such as reflectivity, transmission and emission experiments,

are performed to learn more about the interaction strength of the structure with light. Modifications in reflectivity, transmission and emission spectra result from Bragg diffraction and appear as a stop band in respectively the reflected, transmitted and emitted spectrum. Since the stop gaps are the building blocks of the photonic band gap their properties are essential.

The probability of an emission source to spontaneously decay is described by Fermi's golden rule. Fermi's golden rule can be written in a part related to the light source itself and a part related to the position dependent field. Exactly this position dependent field part, also called the local density of states (LDOS) or averaged over volume, total density of states (DOS), is strongly influenced in a photonic crystal structure (see chapter 1). In the case of a photonic band gap the DOS goes to zero. A exciting way to investigate the modified DOS, is to measure the lifetime of an embedded light source. Since the lifetime is inversely proportional to the available DOS, a change in lifetime will indicate a change in the DOS. The modification in DOS can be measured with either continuous wave (cw) or time-resolved experiments. Cw measurements were previously performed and a decrease in the total emitted power was observed which corresponded to a decrease in the DOS. A requirement to observe a DOS change with these cw measurements was a low quantum efficiency of the light source (see section 6.1).

In this thesis we want to measure the modified DOS in a dynamic way. For these time-resolved measurements, however, a high quantum efficiency is required and therefore the properties of the light source and the backbone material of the crystal should be carefully chosen. In chapter 2 we considered several emission sources and we have chosen the well-known laser dye Rhodamine 6G (R6G) as a light source. R6G exhibits a high quantum efficiency, a broad inhomogeneous and narrow homogeneous emission spectrum and is "bleachable". From previous experiments air-sphere crystals made of the semiconductor titania, turned out to be very effective photonic crystals, due to its high refractive index contrast and optical transparency. With these titania air-sphere crystals it was already demonstrated with cw measurements that the R6G emission, and subsequently the DOS, was strongly reduced by the photonic crystal structure. The quantum efficiency of the dye on titania in these experiments, however, was very low and therefore an observation of a lifetime effect was impossible. Titania exhibits a large electronic band gap and the adsorbed R6G dye shows electron transfer from its excited state to the conduction band of titania, which reduces the quantum efficiency drastically. This is a general feature of fluorescent light sources on semiconductor surfaces. In our research we tried to coat the titania surface with an insulating silica layer in order to preclude the electron transfer. For coated titania powders, we have demonstrated that a deposited thin silica layer indeed prevented the electron transfer, but because of the confined geometry of the air-sphere crystal itself, it was not possible to de-

posit a layer of silica on the titania surface of the air-sphere crystal. Therefore we explored the possibility to measure lifetimes of R6G adsorbed on other materials, as alumina, zirconia and polystyrene. When photonic crystals are made of these pure insulating materials, time-resolved measurements will provide information about the DOS since the quantum efficiency of the dye on these materials remains high. We demonstrated that R6G dye adsorbed on polystyrene does not show electron transfer and therefore this combination turned out to be an excellent candidate for time-resolved emission measurements on polystyrene opals.

In chapter 3 we have described the synthesis and characterization of air-sphere crystals, also called inverse opals, one of the most effective photonic crystals. The general synthesis of our air-sphere crystals consists of three steps. First a template is formed via a self-organizing system consisting of colloidal particles. This template is also called artificial opal because of its beautiful opalescence. Second the interstitial holes in the template are infiltrated with a liquid precursor of a metaloxide, which reacts to yield solid material. In the final step the infiltrated template is heated during which the template is calcined and the infiltrated material, the metaloxide, becomes crystalline. The resulting obtained air-sphere crystal is a replica of the artificial opal and therefore often called inverse opal. We have synthesized air-sphere crystals consisting of several backbone materials. The best known material used for air-sphere crystals in the visible range is titania, which has a high refractive index, and is transparent at optical wavelengths. The air-sphere crystals, as well as the templates, were well-characterized by optical and electron microscopy. To characterize the optical properties we performed reflectivity measurements. The relative width of the reflectivity peak, or the stop band, was investigated since it is a building block for the photonic band gap. We concluded from the characterization that our air-sphere crystals are of high quality and exhibit long range order. Since the photonic band gap is expected to occur at the second order Bragg diffraction, and this second order Bragg is much more sensitive to disorder, a long range order is essential.

In chapter 4 we take a closer look at the process of air-sphere crystal formation. By applying two different materials during the synthesis of the air-sphere crystal, the distribution of both materials in the structure can be investigated. The homogeneity was examined from mm to 100 nm scale by means of energy dispersive X-ray spectroscopy and by examination with the naked eye. To our knowledge we are the first that report on spatial distributions in air-sphere crystals. We observed extreme spatial compositional inhomogeneities on mm, 100 μm and 100 nm scale. The technique of successive infiltrations was originally developed for spherically layered air-sphere crystals, in order to create an environment with a shielded semiconductor surface to prevent electron transfer. The inhomogeneous infiltration discussed in chapter 4, however, explains why this technique will not result

in air-sphere crystals with a homogeneous layer of insulating material on the inner surface. Another important consequence of the inhomogeneous distribution of the oxides can be the spatial variation of the average refractive index, which might be important for optical applications. When applying only one material, however, this seems to be no issue since the inhomogeneities average out.

In chapter 3 the stop band was already measured in reflectivity experiments and the relative width of the stop band was analyzed. In chapter 5 the stop band was investigated with emission experiments. In these emission experiments the light is probed from inside instead of externally as is done in reflectivity experiments. We measured directional fluorescence spectra of R6G dye in polystyrene opals and alumina air-sphere crystals and investigated quantities as spectral position, spectral width and amount of attenuation. The measured stop bands were compared with calculated stop gaps and they showed good agreement. Since both direct (opals) and indirect (inverse opals) structures were measured, attenuations observed in the spectra were compared with each other. The attenuations were explained in terms of mean free paths and Bragg lengths. We observed, as expected, that the alumina inverse opal exhibits a longer mean free path and a shorter Bragg attenuation length compared to the mean free path and the attenuation length of polystyrene opals. An intriguing feature that happens at both the direct and indirect structures is an enhancement of emission at the blue side of the stop band. We explained this enhancement with a model of the so-called escape function of diffuse light. Emission that is limited to propagate in certain directions due to internal Bragg diffraction, escapes in other existing angles and appears as enhanced emission. Since the enhancements at the blue side of the stop band are both present for the direct and the indirect structure, the explanation of the enhancement with standing wave effects was ruled out. In chapter 5 we reported on the first emission measurements on photonic crystals with second order Bragg diffraction. A strong attenuation of R6G emission was observed and although the shape and the position of the second order stop band is much more complicated than the first order stop band, we were able to compare the second order stop band with reflectivity measurements on a similar sample. The positions and the intensity of the features agreed very well. Since the DOS at this second order Bragg is expected to vary much more our pioneering research is of utmost importance and stresses the need for further theoretical interpretation.

Since the spectra measurements in chapter 5 demonstrated that the polystyrene opals strongly influence the angle-dependent emission of R6G, we performed in chapter 6 time-resolved angle-independent measurements; a lifetime change will be independent on angle. From chapter 2 we already learned that R6G dye on polystyrene does not exhibit electron transfer but remains its high efficiency and therefore the polystyrene opals are very promising to use in time-resolved mea-

surements. Due to large variations in the DOS of photonic crystals, it was expected to see enhanced or inhibited spontaneous emission, appearing in shorter or longer lifetimes. From the angle-independent lifetime measurements discussed in chapter 6 we conclude, however, that it is very difficult to observe a lifetime change caused by the photonic structure, as is discussed below.

We have measured lifetimes as a function of wavelength and although a λ^3 behavior should be expected (from Fermi's golden rule), a wavelength independent behavior was observed. This was explained in terms of the homogeneous linewidth. Formerly it was assumed, based on literature, that the homogeneous linewidth was as small as 5 % of the complete emission spectrum. It turned out that the homogeneous linewidth of dye molecules adsorbed on polystyrene however, is much broader, possibly as wide as the emission spectrum. If the homogeneous linewidth of the dye is broader than the width of the stop gap, the spontaneous emission can not be modified and therefore no changes in lifetime will be observed.

We also observed that reabsorption of dye emission is a major issue in photonic crystals. Due to multiple scattering of the light by defects in the photonic crystal, the light path of emitted light is strongly folded up and has typical length scales of ~ 1 cm. This light path is clearly much longer than the sample thickness, and therefore the chance for reabsorption by dye molecules, especially at high dye-concentrations, can be increased. As a consequence the lifetime is considerably lengthened but not as a result of the photonic structure. We have calculated for our samples that it is very likely that 10^{-5} Molar R6G doped samples exhibit reabsorption and indeed these samples show longer lifetimes compared to samples doped with 10^{-6} Molar R6G.

Both effects, the unexpected broad homogeneous linewidth of the dye and an increasing chance for reabsorption with increasing dye concentration, are very important since many groups nowadays try to investigate modified spontaneous emission with the use of fluorescent dyes. The effects discussed in this thesis, possibly precludes people to observe any lifetime change with dyes and should be carefully considered in the future.

A very remarkable feature that was observed in the lifetime data in chapter 6, was a radius dependent lifetime behavior. For R6G in opals with smaller sphere radii a shorter lifetime was obtained while opals with larger sphere radii displayed a longer lifetime. We proposed a hypothesis that describes a relation between the lifetime and the local DOS at the sphere surface of single spheres. The remnants of this single sphere behavior, i.e., an increased LDOS nearby the sphere surface are proposed to account for the variations observed in the lifetimes.

This thesis clearly demonstrated that photonic crystals, opals as well as inverse opals, are in many ways an interesting subject of research. While chemists put a lot of effort in synthesizing photonic crystals, like varying crystal structures and

Summary

materials, physicists concentrate more on optical and fundamental properties such as photonic band gaps. This thesis was written from a chemist point of view, but a lot of physics was involved. Exactly this combination makes this thesis interesting for both disciplines, and in the future this will probably become visible in applications in both fields; macroporous materials in optical chips as well as in for instance catalysis.

Samenvatting

Licht en kleur

Wat hebben licht en kleur met elkaar te maken? Alles!

Licht kan beschreven worden als een golf, vergelijkbaar met bijvoorbeeld een watergolf, alleen is de periodiciteit niet enkele meters zoals bij watergolven in de zee, maar honderden nanometers, 0.0000001 meter of een miljoenste meter. Deze periodiciteit noemen we een golflengte, met een latijns symbool aangegeven als λ . Een golf is niets anders dan een verplaatsing van energie. Licht is een elektromagnetische golf die zowel elektrische als magnetische energie bevat. Blauw licht heeft een golflengte van ~ 450 nanometer en rood licht een golflengte van ~ 650 nanometer. Ultraviolet licht heeft een nog veel kortere golflengte, $\lambda < 400$ nanometer.

Wit licht bestaat uit een mengsel van alle kleuren bij elkaar: in feite bevat wit licht alle kleuren van de regenboog maar omdat deze kleuren met elkaar mengen zien we een witte kleur. Wit licht bevat alle golflengtes van 400-700 nanometer, we noemen dit het witte licht spectrum. We kunnen aan wit licht dan ook niet een enkele golflengte toekennen.

Een kleurverschijning kan ontstaan door verschillende processen. De belangrijkste daarvan zijn absorptie, weerkaatsing, uitzending en verstrooiing. Deze processen hebben alles met licht te maken, ze vinden allen plaats door wisselwerking tussen licht en materie.

Absorptie: een veel voorkomende vorm van kleurverschijning is absorptie van licht. Wanneer een voorwerp met wit licht wordt beschenen, kunnen kleuren met bepaalde golflengtes geabsorbeerd (=opgenomen) worden door het materiaal. Juist

de golflengtes die niet geabsorbeerd worden bepalen de kleur. Wanneer een voorwerp alle kleuren van het witte licht behalve rood absorbeert, zal het voorwerp rood kleuren. Een materiaal dat alle kleuren absorbeert zal een zwarte kleurverschijning hebben. Een mengkleur zoals bijvoorbeeld paars en turquoise zal worden waargenomen als een materiaal een aantal kleuren beter absorbeert dan andere.

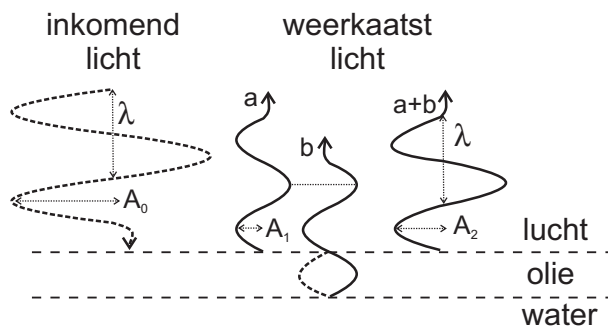
Uitzending: niet alleen het materiaal zelf maar ook kleurstoffen aanwezig in het materiaal kunnen de kleur bepalen. Bijvoorbeeld ranja en fluorescerende merkstiften die een felle kleurverschijning hebben omdat de aanwezige kleurstof licht uitzendt. Andere voorbeelden van uitzending zijn pigmenten die in verf worden gebruikt.

Verstrooiing: een andere vorm dat de kleurverschijning kan beïnvloeden is verstrooiing. Wanneer deeltjes kleiner dan de golflengte van licht zijn worden ze verstrooid, d.w.z. het licht wordt in alle willekeurige richtingen verspreid. De lucht is bijvoorbeeld blauw omdat de kleine deeltjes in de hemel het licht met kortere golflengtes (=blauw) meer verstrooien dan licht met langere golflengtes (=rood). En melk is niet transparant maar wit omdat deeltjes in de melk alle kleuren van het witte spectrum evenveel verstrooien.

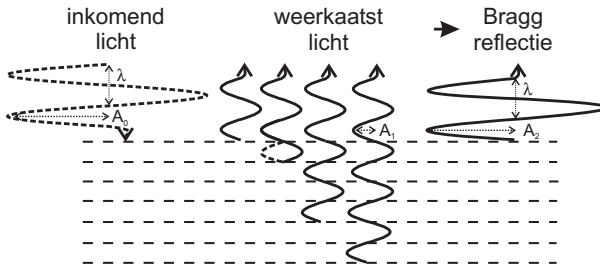
Weerkaatsing: een verschijnsel dat wij in ons onderzoek echter het meest interessant vinden is de weerkaatsing van het licht door de structuur van een object. De structuur kan bijvoorbeeld bestaan uit laagjes gaten of bolletjes, gerangschikt in een bepaald patroon: de kristalstructuur. Het verschijnsel waarbij het licht weerkaatst wordt aan de regelmatige structuur van het object wordt veroorzaakt door interferentie. De kleurverschijning die daarmee gepaard gaat wordt ook wel regenboogkleuring genoemd. Bij beschijning van zulke structuren met wit licht worden alle kleuren weerkaatst. Maar omdat elke kleur van het witte licht anders wordt gereflecteerd, d.w.z. onder een andere hoek weerkaatst wordt en dus als het ware “opgesplitst” wordt, nemen we een regenboogkleuring waar. Dit vindt bijvoorbeeld plaats als je de onderkant van een compact-disc beschijnt met licht. Alle kleuren van de regenboog zijn zichtbaar en bij beweging zie je de kleuren verspringen. Wanneer er naast dit soort weerkaatsing ook wit licht verstrooiing plaatsvindt, zoals in melk, noemt men de verschijning opalescentie. Voorbeelden van opalescentie zijn de paarlemoere verschijning in schelpen. De schelp bestaat uit een gelaagde structuur van organisch en anorganische materiaal, die het witte licht opsplijt in zijn kleuren; een regenboogkleuring. Maar doordat er ook wit licht verstrooiing plaatsvindt door kleine oneffenheden, nemen we een paarlemoeren kleur waar.

Interferentie

Om te kunnen begrijpen hoe regenboogkleuring en opalescentie plaats kunnen vinden is in figuur 1 het begrip interferentie weergegeven. Een dun laagje olie drijft op water en uit ervaring weten we dat er van bovenaf allerlei kleuren worden waargenomen. Wanneer een lichtgolf van het ene materiaal naar het andere reist, treedt er breking en terugkaatsing op: een gedeelte van de golf wordt weerkaatst, afhankelijk van het materiaal en de golflengte van het licht en een gedeelte reist na breking verder. In figuur 1 wordt het inkomende licht met golflengte λ teruggekaatst aan zowel het olie-oppervlak, resulterend in golf a , als aan de overgang olie/water, resulterend in golf b . Deze weerkaatste lichtgolven zullen met elkaar wisselwerken oftewel interfereren, en afhankelijk van de onderlinge positie van de toppen en dalen, zal er versterking of uitdoving plaatsvinden. Wanneer de toppen en dalen gelijk vallen zoals in figuur 1 is weergegeven, dan zijn de golven in fase en zullen de golven a en b elkaar versterken: ze worden als het ware bij elkaar opgeteld. In de figuur zijn er stippellijnen aangebracht die de top en het dal van beide golven markeren. De golven zijn in fase omdat de golflengte λ van het inkomende licht exact één keer in het laagje past; een halve golflengte reist heen (de gestreepte curve) en een halve golflengte reist terug naar het oppervlak. De resulterende golf $a+b$ heeft dezelfde golflengte λ als het inkomende en het weerkaatste licht. De intensiteit is echter wel verschillend. De amplitude A van een golf (de hoogte en diepte van respectievelijk de toppen en dalen) is een maat voor de intensiteit van



FIGUUR 1: Het inkomende licht met golflengte λ wordt (gedeeltelijk) weerkaatst aan zowel de lucht/olie als aan de olie/water overgang, resulterend in respectievelijk golf a en b . Omdat de dikte van het olielaagje net zo dik is als een halve golflengte, is golf b t.o.v. golf a precies een golflengte verschoven. De golven zijn nu in fase; hun toppen en dalen vallen samen (aangegeven met stippellijnen), en versterken elkaar. De golf $a+b$ heeft een grotere amplitude A_2 dan de weerkaatste golven a en b afzonderlijk (A_1), en golf $a+b$ verschijnt als een felle weerkaatsing.



FIGUUR 2: Het principe van Bragg-reflectie. Door een periodieke stapeling van twee materialen die steeds met een half golflengte verschil alterneren, wordt het inkomende licht aan meerdere vlakken weerkaatst. Nu interfereren niet twee maar veel meer golven met elkaar. Omdat de golven in fase lopen, versterken ze elkaar, hetgeen resulteert in een Bragg reflectie; een felle weerkaatsing. De Bragg reflectie heeft een grotere amplitude A_2 dan de weerkaatste golven afzonderlijk (A_1) en kan bijna net zo groot zijn als de amplitude van het inkomende licht (A_0). Merk op dat de golflengte van het inkomende en het weerkaatste licht hetzelfde zijn (λ).

de golf. De amplitude van het inkomende licht A_0 is groter dan de amplitude van de weerkaatste golven A_1 omdat slechts een deel van het licht weerkaatst wordt, het andere deel reist verder door het materiaal. De twee weerkaatste golven $a+b$ samen hebben een hogere intensiteit dan de golven a en b afzonderlijk omdat hun amplitudes bij elkaar zijn opgeteld.

Wanneer het inkomende licht niet uit een enkele golflengte bestaat maar uit bijvoorbeeld wit licht, dan wordt alleen de golflengte die past in de dikte van het olielaagje weerkaatst. Deze golflengte wordt beter weerkaatst dan de andere golflengtes.

Tot nu toe hebben we alleen interferentie besproken voor licht dat loodrecht op het oppervlak valt. Wanneer licht onder een hoek het oppervlak beschijnt zal een andere weglengte en dus een andere golflengte versterkt worden. Dit resulteert in een regenboogkleuring: onder verschillende hoeken verschijnen er verschillende kleuren.

Een olielaagje op water is een voorbeeld waar slechts één laagje het licht doet weerkaatsen. Maar stel je eens voor als een materiaal uit veel meer laagjes bestaat die precies de dikte hebben van een halve golflengte van licht; dan versterken niet twee maar veel meer golven elkaar. Dit verschijnsel wordt ook wel Bragg weerkaatsing of Bragg reflectie genoemd en is essentieel in ons onderzoek aan fotonische kristallen. In figuur 2 is deze situatie geschetst. Niet twee maar veel meer golven versterken elkaar. Het resultaat is een weerkaatsing met een amplitude A_2 die vele malen groter is dan de amplitude van het weerkaatste licht A_1 . Doordat

de laagjes, aangegeven met stippellijnen, steeds met een half golflengte verschil alterneren, wordt het inkomende licht aan elk laagje weerkaatst. De weerkaatste golven zijn in fase en versterken elkaar; een Bragg reflectie. Bij Bragg reflectie is de intensiteit of de amplitude van de weerkaatste lichtgolf zo groot dat hij (bijna) net zo groot kan zijn als de intensiteit van het inkomende licht (A_0).

Een belangrijke grootte voor fotonische kristallen is de brekingsindex van de materialen die aanwezig zijn in het fotonisch kristal. Een brekingsindex van een materiaal zegt iets over hoe snel licht zich door dat materiaal verplaatst. In materialen met een brekingsindex $n = 1$, bijvoorbeeld lucht, beweegt licht zich voort met de lichtsnelheid $c = 300000 \text{ km/s}$ (naar de maan in ruim in één seconde!). In materialen met een hogere brekingsindex, bijvoorbeeld diamant met $n = 2.4$, beweegt licht zich langzamer voort. De naam brekingsindex komt van het feit dat het licht “gebroken” wordt als het van het ene naar het andere medium gaat. De lichtgolf zal niet rechtlijnig maar met een knik het materiaal met de andere brekingsindex betreden. Een grote verhouding (een hoog contrast) in brekingsindex voor de materialen in onze fotonische kristallen is erg belangrijk. Hoe hoger het contrast hoe meer licht weerkaatst wordt en dus hoe sterker de Bragg reflectie is. Het contrast tussen diamant en lucht is ongeveer 2.4. Voor fotonische kristallen worden liefst materialen gebruikt die een nog hogere brekingsindex hebben. De maximale brekingsindex die voor zichtbaar licht te gebruiken is, is ongeveer 3.

Fotonische kristallen

Wat zijn fotonische kristallen nu eigenlijk? Fotonische kristallen zijn structuren die regelmatig geordend zijn en een periodiciteit in brekingsindex hebben die van de zelfde orde van grootte is als de golflengte van licht. Doordat ze deze structurele regelmaat hebben zullen lichtgolven weerkaatst worden aan de kristalvlakken: het licht wordt Bragg gereflecteerd. Wanneer Bragg plaatsvindt onder verschillende hoeken nemen we regenboogkleurige verschijningen waar, net zoals bij een compact-disc. Door de periodiciteit te kiezen, kunnen we licht met bepaalde golflengtes buiten het kristal sluiten. Een kleinere periodiciteit ($\sim 400 \text{ nanometer}$) zal blauwe golflengtes weerkaatsen en een grotere periodiciteit ($\sim 600 \text{ nanometer}$) zal rode golflengtes weerkaatsen. Op deze manier kunnen wij bepalen welke golflengtes wel of niet het kristal in mogen; we manipuleren zagezegd het licht. Licht dat van binnenuit het kristal komt kan er dan ook niet uit. Sterker nog, het licht kan dan zelfs niet bestaan!

Wanneer licht van een bepaalde golflengte een kristal niet in of uit kan, in alle drie de dimensies (in de hoogte, in de breedte en in de diepte), noemen we dit een fotonische bandkloof. In het Engels wordt deze bandkloof “photonic band gap” genoemd (vanwaar www.photonicbandgaps.com). Als een fotonische bandkloof

aanwezig is in een kristal, veranderen de eigenschappen zodanig dat soms het licht helemaal niet aan kan gaan: het blijft donker in het kristal.

Luchtbolkristallen

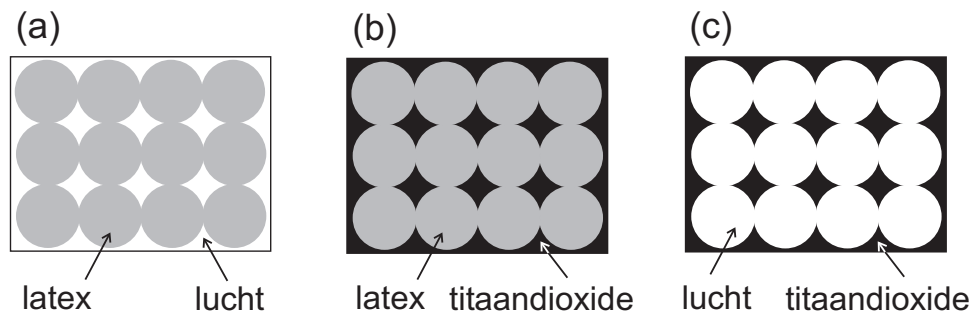
Uit berekeningen is gebleken dat in fotonische kristallen die voor meer dan 80% uit lucht bestaan en een brekingsindex contrast hebben dat hoog genoeg is, een fotonische bandkloof daadwerkelijk gevormd kan worden. Daarom zijn nu wereldwijd chemici bezig om kristallen te maken die aan deze eisen voldoen. De bekendste fotonische kristallen tot nu toe zijn de zogenoemde luchtbolkristallen: een kristal dat bestaat uit een rangschikking van luchtbolletjes in een materiaal met een hoge brekingsindex. Doordat het kristal bestaat uit luchtbolletjes is het duidelijk dat het kristal inderdaad voor een groot gedeelte uit lucht bestaat. In ons onderzoek hebben we zulke luchtbolkristallen gemaakt van verschillende materialen. Deze materialen moeten een hoge brekingsindex hebben en mogen geen licht absorberen. Wanneer de materialen (zichtbaar) licht absorberen, is het namelijk onmogelijk om het licht op te sluiten. Je raakt het licht dan juist kwijt doordat het wordt omgezet in warmte.

Hoe maak je zulke luchtbolkristallen? In zekere zin bootsen we in de eerste stap van de synthese van de luchtbolkristallen de natuur na: we maken een kunstmatig opaal. Een opaal in de natuur bestaat uit een gerangschikte structuur van glasbolletjes. Wij maken net zo een structuur maar gebruiken dan plastic latex bolletjes in plaats van glasbolletjes. De bolletjes hebben een afmeting van ongeveer 500 nanometer in doorsnede. Een mengsel van zulke plastic bolletjes met water, doen we in een plat glazen buisje en we laten dit een paar weken staan. De bolletjes zinken dan en stapelen zich spontaan in een geordende structuur: een kristalstructuur. Vervolgens laten we het water verdampen en ontstaat er een kunstmatig opaal. Dit opaal bevat net zulke mooie kleurschakeringen als opalen in de natuur; door de geordende structuur in de bolletjes treedt er Bragg reflectie op. Maar een fotonische bandkloof zullen deze kunstmatige opalen niet bezitten want fotonische kristallen zouden voor meer dan 80% uit lucht moeten bestaan, terwijl een structuur met gestapelde bolletjes grotendeels uit vast materiaal bestaat. Om toch een fotonische bandkloof te kunnen creëren, hebben we de structuur omgekeerd, we gebruiken de kunstmatige opaal als een mal, zie ook figuur 3. We vullen de luchtruimte tussen de bolletjes op met een hoge brekingsindex materiaal en verwijderen vervolgens de bolletjes. Het verwijderen van de bolletjes gebeurt door vernietiging, de plastic bolletjes worden verbrand bij temperaturen boven dan 400 graden. Na verbranding blijft er op de plek waar de bolletjes gezeten hebben lucht achter; het luchtbolkristal is gevormd.

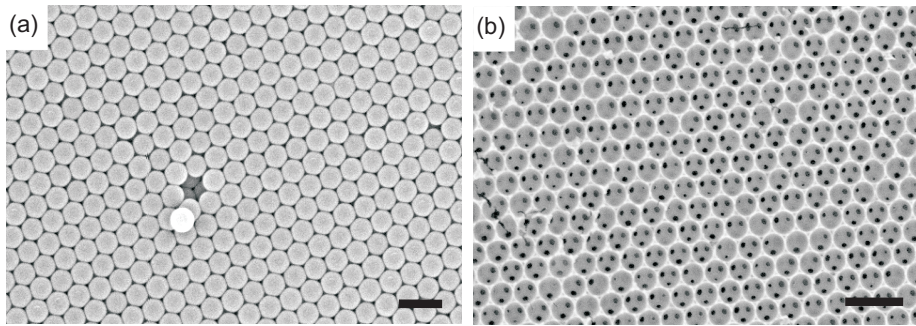
Voorbeelden van de mal (het kunstmatig opaal) en het uiteindelijke luchtbolkristal zijn afgebeeld in figuur 4. Deze foto's zijn gemaakt met een elektronenmi-

croscop. Met deze microscoop kunnen objecten zichtbaar worden gemaakt die zo klein zijn als 1 nanometer. Afbeelding 4(a) toont een opaal dat bestaat uit bolletjes met een doorsnede van 500 nanometer. De bolletjes zijn mooi gerangschikt in een hexagonale kristalstructuur, in het midden zie je zelfs de bolletjes die een rij lager liggen, omdat het bovenliggende bolletje eruit is gevallen. Op het blote oog ziet dit kunstmatige opaal er net zo uit als een echt opaal; mooie regenboogkleuren, zoals ook te zien in hoofdstuk 3, figuur 3.4. In afbeelding 4(b) is een luchtbolkristal, oftewel een inverse opaal, gemaakt van titaandioxide weergegeven. Op de plek waar de bolletjes zaten zit nu lucht; luchtbolletjes. De zwarte plekken in de foto noemen we ook wel raampjes en zijn de plaatsen waar de polystyreen bolletjes elkaar raakten; hier is geen materiaal afgezet. De diameter van de luchtbolletjes is hier ongeveer 600 nanometer. Het luchtbolkristal in figuur 4(b) is gemaakt van een andere mal dan in figuur 4(a) is afgebeeld. Hoewel het luchtbolkristal mooi regelmatig geordend is, zien we ook een aantal scheurtjes en losse brokjes materiaal liggen. Deze kleine oneffenheden ontstaan tijdens het fabricage proces en zijn bijna niet te vermijden. Mooie kleurenfoto's van soortgelijke luchtbolkristallen zijn te vinden in hoofdstuk 3, waar ook nog veel meer mooie elektronenmicroscop foto's zijn afgebeeld.

Het luchtbolkristal dat in figuur 4 getoond wordt, is gemaakt van titaandioxide, een materiaal dat transparant is voor zichtbare golflengtes. Wij kennen titaandioxide veelal van de toepassing in tandpasta of witte verf, waar het gebruikt wordt voor



FIGUUR 3: Schematische weergave van de synthese van een luchtbolkristal. (a) Een drie-dimensionale mal, een kunstmatig opaal, bestaat uit plastic latex bolletjes die gerangschikt zijn in een hexagonaal patroon. De opaal is gevormd door zelf-organisatie van de bolletjes vanuit een suspensie in water. (b) De luchtruimte tussen de plastic bolletjes wordt opgevuld met titaandioxide, een materiaal met een hoge brekingsindex (2.7). (c) In de laatste stap van de synthese worden de plastic bolletjes verbrand. Na verbranding blijft er een luchtbolkristal van titaandioxide over. Wat in figuur (a) plastic was is nu lucht, wat in figuur (a) lucht was is nu titaandioxide; de structuur is geïnverteerd.



FIGUUR 4: *Electronenmicroscopie afbeelding van een polystyreen opaal (de mal) en een luchtbolkristal. (a) Een kunstmatig opaal opgebouwd uit bolletjes met een doorsnede van 500 nanometer (schaalbalk is 500 nanometer). De bolletjes zijn mooi gerangschikt in een hexagonaal patroon. De structuur is drie-dimensionaal, zoals te zien aan het gat in het midden; hier mist een bolletje en zijn de beneden liggende bolletjes te zien. (b) Een luchtbolkristal van titaandioxide, de replica van een kunstmatig opaal. De diameter van de luchtballen is 600 nanometer (de schaalbalk is 1500 nanometer) en zijn ook gerangschikt in hexagonaal patroon. De zwarte plekkjes noemen we “raampjes”; het zijn de plaatsen waar de bolletjes in de mal elkaar aanraakten en geen titaandioxide is afgezet.*

zijn witte kleur. Het titaandioxide heeft een hoge brekingsindex, hoger dan diamant en is dus erg interessant om te gebruiken voor fotonische kristallen. We hebben ook luchtbolkristallen gemaakt van andere materialen zoals siliciumdioxide (glas), aluminiumoxide (dezelfde stof waaruit saffier bestaat) en zirconiumdioxide (een mineraal). Maar ook van gemengde materialen zoals titaandioxide/aluminiumoxide en titaandioxide/zirconiumdioxide. Hoewel deze materialen een iets lagere brekingsindex bezitten dan titaandioxide zijn ze zeer nuttig geweest voor ons onderzoek. We hebben bijvoorbeeld geleerd dat het opvullen van de mal niet homogeen verloopt, wat erg belangrijk is om te weten wanneer we luchtbolkristallen maken van meer dan één materiaal (zie hoofdstuk 4).

Een groot gedeelte van dit proefschrift gaat over het maken en karakteriseren van fotonische luchtbolkristallen. Maar als je ze maakt wil je er natuurlijk ook iets mee doen. Kunnen ze daadwerkelijk licht buiten sluiten en licht binnen in het luchtbolkristal verbieden?

Lichtbronnen

De wisselwerking tussen de fotonische kristallen en licht noemen we fotonische interactie. We meten deze fotonische interactie door de samples met licht te beschijnen, bijvoorbeeld met een felle witte lamp, en te kijken hoeveel licht er daadwerkelijk buiten het kristal blijft, dus weerkaatst wordt. Dit soort experimenten zijn in het verleden al regelmatig gedaan maar een nieuwe benadering is om het licht niet van buiten te laten komen maar van binnen. Vervolgens meten we of het licht inderdaad niet uit het kristal komt. Omdat een lichtbron zoals wij die kennen, bijvoorbeeld een gloeilamp, niet in een fotonisch kristal past, gebruiken we andere lichtbronnen. Een goede kandidaat hiervoor is een kleurstof. Een kleurstofmolecuul is een verbinding die licht met een bepaalde golflengte opneemt en vervolgens licht met een andere golflengte uitzendt. Wanneer dit kleurstofmolecuul licht (=energie) absorbeert en het in een hoger gelegen energieniveau raakt, noemen we hem aangeslagen. De stof blijft hier maar een hele korte tijd, ongeveer een paar nanosecondes (0.000000001 seconde), voordat hij weer terugvalt naar de grondtoestand; het laagste energieniveau in een molecuul. Deze “terugvaltijd” noemen we de levensduur en is karakteristiek voor elke kleurstof. De wet van behoud van energie beschrijft dat energie niet zomaar verloren kan gaan en dus komt bij deze overgang van een hoog energetisch naar laag energetisch niveau, energie vrij in de vorm van licht. Nu is ook meteen duidelijk dat licht met een bepaalde energie correspondeert met een bepaalde golflengte, zoals in de eerste paragraaf al besproken was. Elk kleurstofmolecuul heeft zijn eigen energieniveaus en zendt dus ook licht uit van verschillende golflengtes. Zo kennen we blauwe kleurstoffen, b.v. indigo waar onze spijkerbroeken mee gekleurd worden, of (fluorescente) gele kleurstoffen enz.

De kleurstof die wij gebruiken hebben heet Rhodamine, en zendt rood licht uit. Het rode licht dat uitgezonden wordt is niet een enkele golflengte maar een gebiedje aan golflengtes, ongeveer van 560-650 nanometer: dit is het spectrum van Rhodamine. We plaatsen deze Rhodamine moleculen in onze fotonische kristallen door de kristallen in een alcoholische oplossing van de kleurstof te dopen.

Experiment

In hoofdstuk 5 zijn experimenten beschreven waar gekeken wordt naar de uitzending van rhodamine moleculen die in een fotonisch kristal zitten. In deze experimenten zien we dat er inderdaad licht van een bepaalde golflengte wordt uitgesloten. Dit kwam tot uiting doordat er een “deuk” in het spectrum van de kleurstof zat. Door het gemeten spectrum te vergelijken met het spectrum van de kleurstof on-

der normale omstandigheden, bijvoorbeeld opgelost in een vloeistof, kunnen we precies zien wat de effecten zijn van het fotonisch kristal. We hebben metingen gedaan van kleurstofmoleculen in luchtbolkristallen maar ook metingen van kleurstofmoleculen in de mal. Uit berekeningen is gebleken dat deze mallen namelijk ook al een sterke fotonische interactie vertonen. We hebben in beide systemen, zowel in de luchtbolkristallen als in de kunstmatige opalen, gemeten dat het licht uitgezonden door de kleurstof voor meer dan 50% weerkaatst werd en niet uit het kristal kwam! We hebben het licht dus daadwerkelijk kunnen opsluiten!

Maar iemand kan dan vragen: is dat nu zo bijzonder? Als ik een doos bouw met aan de binnenkant spiegels kan ik dat ook. En dat is niet waar, want spiegels blijken een niet onaanzienlijk deel van licht te absorberen! Het interessante aan een fotonische bandkloof is echter dat er naast weerkaatsing ook een ander fenomeen kan plaatsvinden; lichtbronnen die in een kristal geplaatst zijn kunnen helemaal niet aangaan. Een voorbeeld; een aangeslagen kleurstofmolecuul wil licht uitzenden met een bepaalde energie maar de energie “past” niet in het kristal. Het kleurstofmolecuul blijft in de aangeslagen toestand, veel langer dan de verwachte nanoseconde. Zijn levensduur wordt dus verlengd. Als je op deze manier het licht kan manipuleren, dus “uit” en “aan” kunt zetten, liggen toepassingen als optische chips en miniatuurlasers in het verschiet.

In hoofdstuk 6 hebben we experimenten uitgevoerd om te zien of we de levensduur van de kleurstofmoleculen inderdaad konden zien veranderen. Door de levensduren in de fotonische kristallen te vergelijken met de levensduur in een standaard systeem, hoopten we een verschil te zien. Inderdaad hebben we in onze metingen voor het eerst verschillen gevonden in levensduren tussen kleurstofmoleculen in een fotonisch kristal en in een standaard systeem. Bovendien hebben we geleerd dat veel andere factoren een belangrijke rol spelen, bijvoorbeeld de concentratie van de kleurstofmoleculen in het kristal. Bij hogere concentraties zien we dat er langere levensduren zijn dan bij lagere concentraties. Dit komt omdat bij hogere concentraties het uitgezonden licht door één kleurstofmolecuul weer opgenomen kan worden door een ander kleurstofmolecuul, waardoor het lijkt alsof de kleurstof langer in de aangeslagen toestand blijft. Ook is de breedte van het spectrum van de kleurstof erg belangrijk. Wanneer het spectrum van een kleurstof te breed is, zal het moeilijk zijn om een levensduureffect waar te nemen. De fotonische bandkloof moet dan namelijk breder zijn dan het spectrum en dat is meestal moeilijk te realiseren. Een andere belangrijke factor bleek de diameter van de bolletjes. Hoewel het te verwachten is dat de diameter van de bolletjes de voortplanting van licht beïnvloedt (dit hangt immers samen met de periodiciteit in het kristal en dus de golflengte van weerkaatst licht), verwachtten we niet dat de bolletjes afzonderlijk de levensduur van het licht zouden beïnvloeden. Ons vermoeden is dat ieder bolletje op zich, dus niet persé gerangschikt in een rooster, de levensduur

kan beïnvloeden. Omdat dit slechts een vermoeden is, zullen er in de toekomst nog vele berekingen en experimenten uitgevoerd moeten worden.

Tot nu toe is het niemand nog gelukt, ook ons niet, om een fotonische bandkloof te creëren. Oorzaken waarom dit nog niet gelukt is, zijn onder andere dat de kristallen vaak niet groot genoeg zijn en nooit helemaal perfect zijn; ze bevatten veelal kleine scheurtjes of misvormde luchtballen die ontstaan zijn tijdens het fabricage proces. Hoewel de fotonische bandkloof er in praktijk nog niet is, leren we van onze experimenten heel veel; de oplossingen van de problemen die we nu tegenkomen zijn zeer nuttig voor toekomstig onderzoek. Bovendien lijken onze resultaten nu al interessant voor industriële onderzoekers.

Dit boekje is geschreven vanuit een chemisch perspectief. De nadruk ligt op het synthetiseren en karakteriseren van de fotonische kristallen. Hoewel synthese doen erg leuk is, is het minstens even leuk om te meten (=weten) of datgene wat je gemaakt hebt daadwerkelijk doet wat je ervan verwacht had. Reflectiviteit, emissie en levensduurmetingen aan de gesynthetiseerde kristallen, allemaal (optisch) fysische experimenten, zijn in dit boekje beschreven op een manier hoe ik dit ervaren heb en hopelijk daardoor ook voor veel chemici begrijpelijk.