

SUMMARY

In this thesis the properties of light in complex dielectrics are described, with the two general topics of “modification of spontaneous emission” and “Anderson localization of light”. The first part focuses on the spontaneous emission rate of an excited atom in a dielectric host with variable refractive index, with the aim to identify which local-field correction applies to spontaneous emission. The second part deals with the propagation of visible light in a medium with extremely strong scattering, close to the Anderson localization transition. Both spontaneous emission and scattering of light originate from the complex dynamic optical polarizability, as is shown in chapter 2. This chapter serves as a concise tutorial on the interaction of light with complex dielectrics, in the course of which emphasis is put on the microscopic origin of the macroscopic dielectric function. Several non-standard derivations of the dielectric function, or equivalently the refractive index, including local-field corrections are presented. The local-field correction captures the modification of the local electric field at the site of an atom, or polarizable dipole, in the dielectric due to the surrounding dipoles. A connection is made to the propagation of light in mixtures of dielectrics. Various effective medium theories – like the Lorentz-Lorenz, Maxwell Garnett, and Bruggeman theory – for the average dielectric constant are presented. Scattering of light by such mixtures is shown to be related to the quasi-static dielectric function.

In chapter 3, the spontaneous emission of an impurity atom in an otherwise homogeneous dielectric is considered. Local-field corrections modify the spontaneous emission rate. However, until recently it was unclear which correction should apply. Using the Onsager-Böttcher approach, and identifying substitutional and interstitial impurities, the well-known empty-cavity and Lorentz local-field factors are obtained, respectively. For fluids, the substitutional case is predicted to occur prevalently.

In chapter 4, the criteria for selecting a suitable luminescent system, that is the radiating molecule plus dielectric host, to study local-field effects on spontaneous emission are discussed, resulting in the choice for europium complexes dissolved in alcohols with varying refractive indices. The luminescence quantum efficiency plays an important role in comparing the experimental results to the theory of chapter 3, and is hence considered in more detail. Experimental results are presented on $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in (deuterated) methanol, and on $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in a series of (deuterated) alcohols and mixtures hereof. The hfc-complex turns out to be chemically unstable in

methanol, whereas Eu(fod)_3 is stable in alcohols, making the latter more suitable. Unfortunately, small variations in the local environment of Eu(fod)_3 complex upon changing the host (alcohol), blur most of the local-field effect on spontaneous emission.

Experiments on the spontaneous emission rate of Eu(fod)_3 in dense supercritical CO_2 are presented in chapter 5. The advantage of taking a supercritical gas as the dielectric host, instead of a series of alcohols, is in the variation of the refractive index by only varying the pressure of the gas, which leaves the type of molecules of the host unchanged. The refractive index ranges from 1.00 to 1.27 by increasing the pressure up to 1100 bar. Accordingly, the spontaneous emission rate changes. Local-field effects on spontaneous emission are clearly observed in these experiments. The empty-cavity model is found to apply, settling the discussion on which local-field correction applies to spontaneous emission.

In chapter 6, the method of preparation and the optical transmission properties of new type of strongly scattering material, macroporous gallium phosphide, are reported. A photo-assisted electrochemical etching technique was exploited to fabricate macropores in single crystalline GaP with variable porosity. GaP is ideal for making a strongly photonic material for visible light, as it has a large refractive index of 3.3 and is transparent for sub-bandgap light, that is for wavelengths longer than 550 nm. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction experiments confirm that the material consists of three dimensional, interconnected random networks with pore sizes of about 150 nanometers. Optical transmission measurements demonstrate that the non-absorbing, disordered structures strongly scatter light. The photonic strength is controlled by filling the pores with liquids of different refractive index, allowing to investigate the importance of refractive index contrast for the scattering efficiency in the interesting regime of strong scattering. Macroporous GaP filled with air has the highest scattering efficiency for visible light reported to date.

In chapter 7, measurements are described on enhanced backscattering of light off the GaP networks. The most strongly scattering material, photoanodically etched GaP, features anomalous rounding of the top of the backscatter cone. The phenomenon cannot be attributed to finite sample size or absorption and is most likely the onset of Anderson localization of visible light. A simple model of enhanced backscattering incorporating the scaling theory of localization is presented; a comparison to the measurements is made.

SAMENVATTING

De omslag van dit proefschrift laat een zonsopgang aan een Canadees meer zien. Het zonlicht baant zich een weg door de mist die tussen de bomen aan de overkant van het meer hangt. Mist is een verzameling van heel veel kleine waterdruppeltjes, die ieder het licht van de zon verstrooien. Met verstrooien wordt bedoeld dat een deel van het licht dat bij het druppeltje aankomt wordt weerkaatst of afgebogen in een willekeurige richting. Als de mist maar dik genoeg is, dan wordt het licht meerdere keren achter elkaar verstrooid alvorens het ons oog bereikt. Dit wordt meervoudige verstrooiing genoemd, en heeft als resultaat dat het zonlicht *diffuus*, zonder voorkeursrichting, uit de wolk komt. Licht in mist is een goed voorbeeld van “licht in complexe diëlectrica”, het onderwerp van dit proefschrift.

Een diëlectricum bestaat uit atomen en/of moleculen en is meestal transparant, oftewel het absorbeert geen licht. De snelheid waarmee het licht door zo’n diëlectrisch medium reist is lager dan in vacuum, daar waar geen atomen zijn. Deze vertraging van het licht wordt beschreven door de *brekingsindex*, die de verhouding van de lichtsnelheid in vacuum ten opzichte van die snelheid in het medium aangeeft. Verschillende diëlectrica kunnen verschillende brekingsindices hebben, afhankelijk van het type atomen (moleculen) waaruit ze bestaan en hun dichtheid. De atomaire oorsprong van de brekingsindex wordt nader toegelicht in hoofdstuk 2.

Met complex wordt bedoeld samengesteld, omvattend. Dat wil zeggen dat een complex diëlectricum is samengesteld uit twee of meerdere diëlectrica. De mistbank is daarvan een voorbeeld, bestaande uit de diëlectrica lucht en water, waarvan de brekingsindices verschillend zijn. Juist dit verschil in brekingsindex zorgt ervoor dat licht verstrooid wordt in mist.

In dit proefschrift worden twee onderwerpen die te maken hebben met het gedrag van licht in complexe diëlectrica behandeld: verandering van spontane emissie en Anderson localisatie van licht.

Wat is spontane emissie? Atomen en moleculen kunnen licht absorberen. Ze slaan dan tijdelijk energie uit het lichtveld op om die eventueel later weer in de vorm van licht uit te zenden. Hoe lang het duurt voordat het atoom zijn teveel aan energie weer uitzendt berust op toeval en gebeurt spontaan. Dit verschijnsel wordt dan ook spontane emissie genoemd. Wel is het zo dat ieder atoom zijn eigen karakteristieken heeft. Dit houdt in dat zowel de kleur, oftewel de golflengte, van het spontaan geëmitteerde licht hoort bij het soort atoom, alsook de *gemiddelde* tijd die het duurt tussen het tijdstip van absorptie en emissie. Deze gemiddelde tijd noemt

men de spontane emissie levensduur en kan variëren van zo'n één-miljardste seconde (1 nanoseconde) tot wel enkele minuten. Zoals gezegd is deze levensduur karakteristiek voor een atoom, maar dat wil niet zeggen dat deze niet beïnvloed kan worden. Bijvoorbeeld de levensduur van hetzelfde molecuul in vacuum of in een diëlectricum is al verschillend. De verandering van de spontane emissie levensduur van een atoom in een diëlectricum met gegeven brekingsindex wordt voorspeld door de theorie beschreven in hoofdstuk 3.

De experimenten om deze theorie te toetsen worden uiteen gezet in de hoofdstukken 4 en 5. Een probleem in dit soort experimenten is dat wanneer het atoom energie van het lichtveld heeft geabsorbeerd, het niet altijd zo is dat deze energie ook weer als licht uitgezonden wordt. Het is ook mogelijk dat de opgeslagen energie wordt omgezet in warmte, hetgeen de vergelijking van experiment en theorie een stuk lastiger maakt. Het is dus zaak een combinatie van stralend atoom en diëlectricum te vinden waarin al het geabsorbeerde licht ook weer uitgezonden wordt. In de metingen beschreven in hoofdstuk 4 is het stralend atoom europium en het diëlectrische medium een serie van verschillende soorten alcoholen met variërende brekingsindex. Europium wordt veel gebruikt in tv's en tl-buizen voor het rode licht dat het uitzendt. In dit experiment is het europium atoom ingepakt in een kleine, moleculaire kooi. Dit heet een europium complex. De kooi moet het europium atoom beschermen tegen ongewenste invloeden van het diëlectricum. Het blijkt dat de spontane emissie levensduur van dit europium complex in alcohol niet alleen afhangt van de brekingsindex, maar dat het type alcohol toch ook een rol speelt. Een vergelijking van experiment en theorie was dan ook niet haalbaar. Het was dus nodig een nieuwe methode te bedenken waarmee het mogelijk is de brekingsindex van het diëlectricum te veranderen zonder dat het type molecuul waaruit het diëlectricum bestaat verandert. Het resulteerde in de keuze voor hetzelfde europium complex in nu een dicht gas van koolstof dioxide (CO_2) moleculen als diëlectricum, onder variërende druk. Bij hogere druk is de dichtheid van de CO_2 moleculen hoger en dus ook de brekingsindex, terwijl het soort molecuul onveranderd blijft. De typische stralende levensduur van europium is rond één-duizendste van een seconde (1 milliseconde), en bleek korter te worden naarmate de brekingsindex van het omringende dichte CO_2 gas groter werd. Deze keer kon de vergelijking van experiment en theorie wel gemaakt worden: de spontane emissie levensduur van een atoom in een diëlectricum wordt uitstekend beschreven door de theorie van hoofdstuk 3.

Het tweede deel van het proefschrift gaat over de voorplanting van licht in zeer sterk verstrooiende materialen. De verstrooiingssterkte wordt gekarakteriseerd door de *verstrooiings vrije weglengte*. Deze geeft de gemiddelde afstand aan die het licht aflegt tussen twee verstrooiingen in. In een mistbank zoals te zien op de omslag is

die afstand zo'n tiental meters. Maar wat gebeurt er als het complexe diëlectricum zo sterk strooit dat de verstrooiings vrije weglengte ongeveer één-miljoenste meter (1 micrometer) is, vergelijkbaar met de golflengte van zichtbaar licht? Aan het eind van de vijftiger jaren heeft P.W. Anderson al voorspeld dat golven, en dus ook licht, in een zo'n sterk verstrooiend medium opgesloten worden. Dit verschijnsel noemt men dan ook Anderson localisatie. In deze nieuwe toestand kan licht niet meer voortplanten, hetgeen uit fundamenteel oogpunt zeer interessant is voor natuurkundigen. Maar het bereiken van deze toestand is niet eenvoudig, want het sterk verstrooiende materiaal mag het licht niet absorberen. Wanneer een mengsel van twee transparante diëlectrica zodanig gestructureerd is dat de brekingsindex willekeurig varieert op lengteschalen die vergelijkbaar zijn met de golflengte van het licht, dan strooit dit mengsel het sterkst. Maar om zéér sterke verstrooiing te verkrijgen moet de variatie in de brekingsindex ook nog groot zijn.

In hoofdstuk 6 worden de optische eigenschappen beschreven van een nieuw soort zeer sterk licht verstrooiend materiaal: poreus galliumfosfide (GaP). Dit materiaal is een wanordelijke spons van luchtporiën in GaP; de poriën hebben een afmeting van zo'n 0,15 micrometer, vergelijkbaar met de golflengte van zichtbaar licht. Het is gemaakt via een nieuwe electrochemische etsmethode. GaP heeft een hoge brekingsindex (3,3) en is transparant voor rood licht. Poreus GaP is dan ook het sterkst verstrooiende materiaal voor zichtbaar licht tot nu toe. Het voordeel van een poreus materiaal is dat dit zich, zoals een spons, laat volzuigen met een vloeistof. Deze eigenschap wordt gebruikt om het belang van de grootte van de variatie van de brekingsindex voor de sterkte van verstrooiing aan te tonen. De optische eigenschappen van met vloeistof gevuld poreus GaP zijn anders dan wanneer het materiaal met lucht is gevuld, omdat de variatie in de brekingsindex door de vloeistof wordt verlaagd. Het gevolg is dat het materiaal minder efficiënt licht verstrooit. De invloed van de variatie in de brekingsindex op de sterkte van verstrooiing blijkt veel groter te zijn dan tot nu toe aan de hand van theorieën werd aangenomen. De metingen aan licht dat door het poreuze materiaal is heen gekomen, vertonen geen kenmerken van Anderson localisatie, maar laten wel zien dat deze materialen zeer sterk verstrooien. De verstrooiings vrije weglengte is in poreus GaP minder dan 0,2 micrometer.

In plaats van naar het licht te kijken dat zich een weg door het verstrooiende materiaal heeft heen gebaand (transmissie), is het ook mogelijk metingen te doen aan het licht dat juist terug verstrooid wordt (reflectie). Zeer preciese metingen, zoals die beschreven staan in hoofdstuk 7, van de gereflecteerde licht intensiteit voor verschillende richtingen ten op zichte van het inkomende licht bundel geven aanvullende informatie over de verstrooiings eigenschappen. Deze metingen bevestigen dat poreus GaP zeer sterk licht verstrooit, en wijzen bovendien in de richting van Anderson localisatie van zichtbaar licht.