

# **Anwendung von Flüssigkristallen für abstimmbare photonische Kristalle**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Paderborn genehmigte

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Physiker

**Guido Mertens**

Paderborn 2004

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 2000 bis zum Oktober 2004 im Fachgebiet der physikalischen Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften (vormals Fachbereich 13, Chemie und Chemietechnik) der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-S. Kitzerow.

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-S. Kitzerow
2. Gutachter: Prof. Dr. R. B. Wehrspohn

## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.-S. Kitzerow für die interessante Aufgabenstellung und die intensive Betreuung, die ich während meiner gesamten Promotionszeit erfahren habe.

Herrn Prof. Dr. R. B. Wehrspohn danke ich für die Übernahme des Korreferats, und für die exzellente Kooperation während seiner Zeit beim Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle/Saale.

Herrn Prof. Dr. H. C. Marsmann danke ich für sein großes Engagement bei den vielen Deuterium-NMR Messungen.

Meinem langjährigen Laborpartner Jochen Strauß danke ich für seine große Hilfsbereitschaft und sein stets offenes Ohr.

Herrn Dr. Röder danke ich für seine Hilfe bei chemischen Fragestellungen und für die Betreuung unserer Auszubildenden, die für mich „die Kugeln gekocht“ haben.

Dr. J. Schilling, Dr. S. Schweizer und S. Matthias vom MPI Halle/Saale danke ich für die Herstellung von makroporösem Silizium.

Allen Mitarbeitern der physikalischen Chemie danke ich für die problemlose Integration von „dem Physiker“, und für die hervorragende Atmosphäre im Kollegium während und nach der Arbeitszeit.

Ich bedanke mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieses Projekts im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Photonische Kristalle“.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen</b>   | <b>9</b>  |
| 2.1      | Photonische Kristalle . . . . .                                     | 9         |
| 2.1.1    | Grundkonzepte und Dimensionalität . . . . .                         | 9         |
| 2.1.2    | Eigenwertgleichungen und Eigenfunktionen . . . . .                  | 10        |
| 2.1.3    | Eindimensionale photonische Kristalle . . . . .                     | 13        |
| 2.1.4    | Zweidimensionale photonische Kristalle . . . . .                    | 14        |
| 2.1.5    | Dreidimensionale photonische Kristalle . . . . .                    | 17        |
| 2.2      | Flüssigkristalle . . . . .  | 21        |
| 2.2.1    | Allgemeines . . . . .   | 21        |
| 2.2.2    | Flüssigkristalle in elektrischen und magnetischen Feldern . . . . . | 24        |
| 2.2.3    | Elastische Eigenschaften von Flüssigkristallen . . . . .            | 25        |
| <b>3</b> | <b>Herstellung von Kolloidkristallen</b>                            | <b>29</b> |
| 3.1      | Kolloidkristalle aus Poly(methylmethacrylat) . . . . .              | 29        |
| 3.2      | Invertierte Kolloidkristalle aus Zinnsulfid . . . . .               | 33        |
| <b>4</b> | <b>Infiltration von Flüssigkristallen in photonische Kristalle</b>  | <b>35</b> |
| 4.1      | Flüssigkristall in Kolloidkristallen . . . . .                      | 35        |
| 4.2      | Flüssigkristall in makroporösem Silizium . . . . .                  | 35        |
| <b>5</b> | <b>Verwendete Proben und Substanzen</b>                             | <b>39</b> |
| 5.1      | Kolloidkristalle . . . . .  | 39        |
| 5.1.1    | Kolloidkristalle aus Polymeren . . . . .                            | 39        |
| 5.1.2    | Invertierte Kolloidkristalle aus Zinnsulfid . . . . .               | 40        |
| 5.2      | Makroporöses Silizium . . . . .                                     | 40        |
| 5.2.1    | 2–D Strukturen . . . . .  | 40        |
| 5.2.2    | 3–D Strukturen . . . . .  | 40        |
| 5.3      | Flüssigkristalle . . . . .  | 41        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>6</b> | <b>Experimente</b>  | <b>45</b>  |
| 6.1      | Beugungsexperimente an photonischen Kristallen . . . . .  | 45         |
| 6.1.1    | Bildung von Kossellinien . . . . .  | 45         |
| 6.2      | Untersuchung von Kolloidkristallen im sichtbaren Spektralbereich . . . . .                          | 48         |
| 6.2.1    | Temperaturabhängiges Schalten von Kolloidkristallen . . . . .                                       | 48         |
| 6.2.2    | Elektrisches Schalten von Kolloidkristallen . . . . .   | 48         |
| 6.2.3    | Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich . . . . .   | 48         |
| 6.3      | Untersuchung von makroporösem Silizium im infraroten Spektralbereich . . . . .                      | 51         |
| 6.3.1    | Temperaturabhängiges Schalten von 3D makroporösem Silizium . . . . .                                | 51         |
| 6.3.2    | Temperaturabhängiges Schalten von 2D makroporösem Silizium . . . . .                                | 51         |
| 6.3.3    | Infrarot-Spektroskopie . . . . .  | 54         |
| 6.4      | Deuterium-NMR-Messungen an 2D und 3D makroporösem Silizium . . . . .                                | 56         |
| 6.4.1    | Bestimmung der Orientierungsfernordnung von Flüssigkristallen mit Deuterium-NMR . . . . .           | 56         |
| 6.4.2    | Theoretische Berechnung von Direktorfeldern zur Interpretation der Deuterium-NMR-Spektren . . . . . | 60         |
| <b>7</b> | <b>Ergebnisse</b>   | <b>63</b>  |
| 7.1      | Ergebnisse der Beugungsexperimente . . . . .  | 63         |
| 7.2      | Temperaturabhängiges Schalten von Kolloidkristallen . . . . .                                       | 66         |
| 7.2.1    | Kolloidkristalle aus PMMA . . . . .   | 66         |
| 7.2.2    | Kolloidkristalle aus Zinnsulfid . . . . .   | 69         |
| 7.3      | Elektrisches Schalten von Kolloidkristallen . . . . .   | 73         |
| 7.4      | Temperaturabhängiges Schalten in 3D makroporösem Silizium . . . . .                                 | 78         |
| 7.5      | Temperaturabhängiges Schalten in 2D makroporösem Silizium . . . . .                                 | 86         |
| 7.6      | Deuterium-NMR-Experimente in makroporösem Silizium . . . . .  | 89         |
| 7.6.1    | 2D-Strukturen . . . . .   | 89         |
| 7.6.2    | 3D-Strukturen . . . . .   | 96         |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>101</b> |
| <b>9</b> | <b>Anhang</b>   | <b>103</b> |
| 9.1      | Bestimmung der Brechungsindizes von Flüssigkristallen . . . . .                                     | 103        |
| 9.2      | Bragg-Beugung . . . . .   | 105        |
| 9.3      | Abkürzungen . . . . .   | 107        |
| 9.4      | Symbole . . . . .   | 108        |
| 9.5      | Veröffentlichungen . . . . .  | 109        |
| 9.6      | Posterpräsentationen . . . . .  | 109        |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>111</b> |

# 1 Einleitung

In den vergangenen Jahrhunderten haben Forscher in der Optik, einem elementaren Teilgebiet der Physik, immer wieder für aufsehenerregende Entdeckungen gesorgt. Beginnend mit der Beschreibung des Lichts als Welle durch Huygens waren die optischen Technologien nicht aufzuhalten. Digitalkameras, Compact Discs, Flüssigkristalldisplays und Laserpointer gehören zu unserem Alltag. Datenübertragungen geschehen nicht mehr mit Hilfe von Kupferdrähten sondern über ein Netz von Glasfaserkabeln, welches die Erde umspannt und gigantische Datenmengen mit Lichtgeschwindigkeit transportiert. Ausserdem bildet die optische Spektroskopie die Basis für die experimentelle Forschung in allen naturwissenschaftlichen Bereichen.

In den letzten 10 Jahren hat sich der Begriff „Photonik“ in der physikalischen Forschung durchgesetzt. Es handelt sich dabei um einen Komplex von Wissensgebieten, die sich mit Informationsübertragung und -verarbeitung mittels Licht befassen. Die Forschung an „photonischen Kristallen“ ist ein wichtiger Bestandteil der Photonik. Bei photonischen Kristallen handelt sich um periodische Strukturen mit Gitterkonstanten im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Derartige Strukturen, die einen ausreichenden dielektrischen Kontrast aufweisen, besitzen photonische Bandlücken, so dass die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in einem bestimmten Intervall von Frequenzen verboten ist [1, 2]. Das Auftreten einer Bandlücke für Photonen in Photonischen Kristallen stellt ein Analogon zur Energielücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband von Elektronen in einem Halbleiter dar. Daraus ergibt sich die Grundlage für potentielle Anwendungen im Bereich der optischen Signalverarbeitung. Ausserdem eignen sich Photonische Kristalle zum Beispiel sehr gut als Wellenleiter, Frequenzfilter, Kollimatoren und Superprismen [3].

Für potentielle Anwendungen muss ein photonischer Kristall abstimmbar sein. Für die Herstellung eines Frequenzfilters müssen beispielsweise die Strukturen auf wenige Angström genau gefertigt werden, da sonst die gewünschte ausgekoppelte Wellenlänge um mehrere Mikrometer verfehlt wird. Dies ist jedoch mit einem hohen Aufwand verbunden oder bisher technisch unmöglich. Der photonische Kristall muss daher abstimmbar sein, um die für ihn bestimmten Anforderungen zu erfüllen. Darüber hinaus ist in aktiven optischen Bauelementen ein thermisch, elektrisch oder magnetisch induziertes Schalten der dielektrischen Eigenschaften erforderlich.

Flüssigkristalle als Teil des photonischen Kristalls sollten sich für diese Aufgabe gut eignen, da sie eine hohe Anisotropie der Brechungsindizes besitzen. Flüssigkristalle besitzen doppelbrechende Eigenschaften, welche stark von der Temperatur abhängen. Die optische Achse von Flüssigkristallen lässt sich durch das Anlegen eines äußeren magnetischen oder elektrischen Feldes umorientieren. Da die optischen Eigenschaften eines photonischen Kristalls essentiell von den Brechungsindizes der beteiligten Materialien abhängen, ist es prinzipiell möglich, diese in einem flüssigkristall-haltigen photonischen Kristall durch die Veränderung der Temperatur [4] oder durch äußere Felder [7] zu beeinflussen.

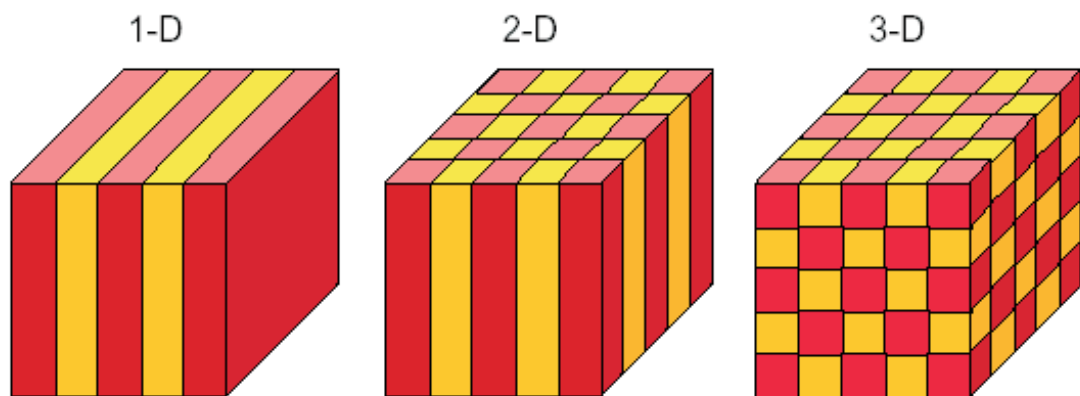
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit periodischen, heterogenen Nanostrukturen, deren eine Komponente ein Flüssigkristall ist. Die realen Möglichkeiten und Grenzen dieses Effektes wurden im Rahmen dieser Arbeit an zwei Systemen untersucht. Einerseits wurden Kolloidkristalle (künstliche Opale) mit einem Flüssigkristall infiltriert und charakterisiert, andererseits wurden mikrofabrizierte Strukturen aus Silizium verwendet. Neben der spektroskopischen und elektrooptischen Charakterisierung wurden Beugungsexperimente mit konvergentem Licht durchgeführt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Photonische Kristalle

#### 2.1.1 Grundkonzepte und Dimensionalität

Strukturen, die eine periodische Modulation des Brechungsindex mit einer Gitterkonstante in der Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht besitzen, können eine photonische Bandlücke aufweisen, das heißt einen bestimmten Energiebereich in dem die Ausbreitung von Lichtwellen verboten ist [1, 2]. Dies stellt ein Analogon zur Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband für Elektronen in einem Halbleiter dar. Es ist zweckmäßig, eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D) und dreidimensionale (3D) photonische Kristalle zu unterscheiden (Abb. 2.1). Eine Schichtfolge von zwei Materialien stellt einen 1D photonischen Kristall dar. Bei 2D photonischen Kristallen existiert eine Brechungsindexmodulation in der Ebene, und bei 3D photonischen Kristallen eine periodische Modulation in allen drei Raumrichtungen. Treffen elektromagnetische Strahlen auf einen photonischen Kri-



**Abbildung 2.1:** Beispiele für ein-, zwei- und dreidimensionale photonische Kristalle [12].

stall, werden sie gestreut. Strahlen mit deutlich größeren Wellenlängen als die Gitterkonstante des photonischen Kristalls spüren nur ein Medium mit einem effektiven Brechungsindex. Ist die eingestrahlte Wellenlänge jedoch vergleichbar oder kleiner als die Gitterkonstante, so tritt

Bragg–Beugung auf. Ist der dielektrische Kontrast genügend hoch, so beschränkt sich dieses Beugungsverhalten nicht nur auf singuläre Frequenzen, sondern dominiert das optische Verhalten in Frequenzintervallen (photonische Stopbänder) und noch weitere Phänomene, z.B. eine ungewöhnliche Dispersion oder eine extrem geringe Gruppengeschwindigkeit treten in Erscheinung.

### 2.1.2 Eigenwertgleichungen und Eigenfunktionen

Um die Dispersionsrelation  $\omega(k)$  zu erhalten, geht man zunächst von den Maxwellgleichungen aus:

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (2.4)$$

Für künftige Rechnungen werden folgende Vereinfachungen und Zusammenhänge angenommen [23]:

1. Wir beschäftigen uns ausschließlich mit optisch nichtmagnetischen Materialien:  $\mu = 1$
2. Die Materialien sind optisch isotrop:  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{D}$
3. Es existiert keine Absorption. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  ist real, und in dem betrachteten Bereich gibt es keine Frequenzabhängigkeit:  $\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \approx \epsilon(\mathbf{r})$
4. Es existieren keine freien Ladungsträger und keine Lichtquellen:  $\rho = 0$ ;  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$

Die Maxwellgleichungen werden zur Berechnung komplexer ebener Wellen mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und der Frequenz  $\omega$  verwendet:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r})e^{i\omega t} = \mathbf{h}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t} = \mathbf{e}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

$\mathbf{H}$  und  $\mathbf{E}$  stehen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Es handelt sich demnach um eine Transversalwelle. Die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  und das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  stehen in der Beziehung  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})$ . Die magnetische Flussdichte und die magnetische Feldstärke stehen in einer ähnlichen Beziehung, jedoch ist bei den meisten Materialien, die von Interesse sind,

die magnetische Permeabilität eins. Daraus folgt  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ . Hierdurch vereinfachen sich die Maxwellgleichungen (2.2) und (2.4) wie folgt:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + i\omega\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) - i\omega\epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad (2.8)$$

Die Rotationsgleichung (2.8) wird durch  $\epsilon(\mathbf{r})$  geteilt und man lässt auf die Gleichung eine Rotation von links wirken, löst Gleichung (2.7) nach  $\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r})$  auf und setzt diese in Gleichung (2.8) ein. So erhält man:

$$\nabla \times \left\{ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right\} = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Bei Gl (2.9) handelt es sich um ein Eigenwertproblem, welches aus der Quantenmechanik bekannt ist, und es ist meist günstiger, die Operatorschreibweise zu benutzen:

$$\bar{\Theta} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Der Operator  $\bar{\Theta}$  beschreibt den Kristallaufbau. Nur die Eigenvektoren  $\mathbf{H}$ , welche die Gleichung (2.10) erfüllen, beschreiben elektromagnetische Wellen, die sich im Kristall ausbreiten können. Alle anderen Vektoren sind verboten. Mit der Lösung der Eigenwertgleichung kann bestimmt werden, wie die Gesamtwellenform, welche im Kristall erlaubt ist, aussieht. Über Symmetrieeoperatoren können Symmetrieeigenschaften, das heißt das ungefähre Aussehen der Welle, bestimmt werden.

In einem Kristall existiert eine diskrete Translationssymmetrie:

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

Mit  $\mathbf{R} = l\mathbf{a}$ , wobei  $\mathbf{a}$  ein primitiver Gittervektor ist. Hieraus folgt für den Ansatz von Gleichung (2.5)

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k} + m\mathbf{b}) \quad (2.12)$$

mit  $\mathbf{b}$  als primitiven reziproken Gittervektor. Daraus ergibt sich, dass man nur die erste Brillouinzone betrachten muss. In der Festkörperphysik wird meist das Bloch'sche Theorem benutzt. Es handelt sich dabei eigentlich nur um eine Näherung, aber es erklärt sehr gut die physikalischen Sachverhalte für periodisch aufgebaute Strukturen:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

mit  $\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + l\mathbf{a})$  und  $n$  für den Bandindex. Einsetzen von Gleichung (2.13) in Gleichung (2.9) ergibt folgende Gleichung:

$$\nabla \times \left\{ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right\} = \frac{\omega(k)^2}{c^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Wendet man die Rotationen in Gleichung (2.14) auf  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  an und teilt anschließend durch  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  so erhält Gleichung (2.14) die folgende Form:

$$(i\mathbf{k} + \nabla) \times \left\{ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} (i\mathbf{k} + \nabla) \times \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right\} = \frac{\omega(k)^2}{c^2} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Es gibt nun einen neuen hermiteschen Operator  $\bar{\Theta}_{\mathbf{k}}$  der auf  $\mathbf{u}$  wirkt:

$$\bar{\Theta}_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\omega(k)^2}{c^2} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Um die Eigenfunktionen eines Kristalls zu berechnen, muss man die passende Blochfunktion für das ausgesuchte System konstruieren und die Eigenwertgleichung lösen. Da  $\epsilon(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  Gitterperiodisch sind, können sie in eine Fourierreihe entwickelt werden:

$$\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{u}_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} = \sum_{\mathbf{G}} \zeta_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.18)$$

$\mathbf{G}$  stellt einen reziproken Gittervektor dar,  $\zeta_{\mathbf{G}}$  und  $\mathbf{u}_{\mathbf{G}}$  sind die Fourierkoeffizienten für  $\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})}$  und  $\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Streng genommen besitzen Fourierreihen unendlich viele Glieder. Man verwendet jedoch nur eine bestimmte Anzahl  $N$  von Gliedern, und zwar so viele, wie notwendig sind, um den periodischen Verlauf von  $\epsilon(\mathbf{r})$  ausreichend gut darzustellen. Besitzt der photonische Kristall einen hohen Brechungsindexkontrast mit scharfen Stufen, dann benötigt man relativ viele Glieder der Fourierreihe. Die Ansätze (2.17) und (2.18) werden in Gleichung (2.16) eingesetzt. Nach einem Koeffizientenvergleich erhält man ein  $N$ -dimensionales homogenes Gleichungssystem mit  $N$  Eigenwerten  $\omega_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{k})$ . Für alle  $\mathbf{k}$ -Vektoren werden die zugehörigen  $\omega_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{k})$  bestimmt. Diese Werte können in ein Diagramm eingetragen werden, wenn man einen bestimmten Pfad für die  $\mathbf{k}$ -Werte innerhalb der ersten Brillouinzone wählt. Üblicherweise werden diese Diagramme in normierter Form dargestellt. Auf der Ordinate werden die normierten Frequenzen in  $\frac{\omega a}{2\pi c}$  dargestellt. Für ein konstantes  $n$  bilden die Eigenwerte  $\omega_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{k})$  Bänder aus, so dass man diese Diagramme mit den Banddiagrammen aus der Halbleiterphysik vergleichen kann. Hier entspricht dieses Banddiagramm einer Dispersionsrelation für elektromagnetische Wellen in der Kristallstruktur. Diese Methode wird auch „Methode der ebenen Wellen“ genannt, da die Glieder der Fourierreihe ebene Wellen beschreiben.

Aufgrund der normierten Darstellung für die Frequenzen in Banddiagrammen muss man auf eine Besonderheit hinweisen: Die Grundgleichungen sind skalierbar. Das bedeutet, dass es bei der Berechnung einer Dispersionsrelation nur auf den Brechungsindexkontrast und auf die Porosität der photonischen Kristalle ankommt. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es möglich, einige physikalische Effekte, die für den Mikrowellenbereich bereits bekannt sind, auf kleinere photonische Strukturen zu übertragen. Bei einigen Berechnungen funktioniert diese beliebige

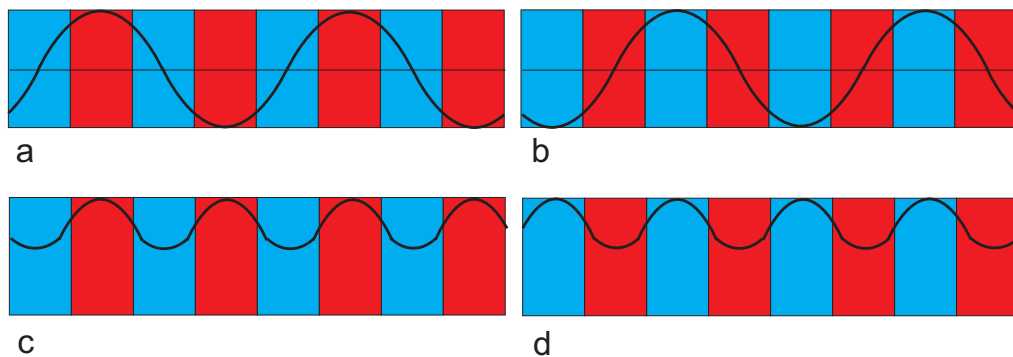
Skalierbarkeit jedoch nicht. Wenn es beispielsweise um Emitter oder um nichtlineare Materialien innerhalb der Struktur geht, muss man die Gitterkonstanten mit einbeziehen. Nur so können alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

### 2.1.3 Eindimensionale photonische Kristalle

1-Dimensionale photonische Kristalle besitzen eine periodische Schichtstruktur und stellen das einfachste Beispiel für photonische Kristalle dar. Der Brechungsindex verändert sich periodisch in nur einer Raumrichtung. Derartige Strukturen sind als Bragg-Reflektoren bereits länger bekannt. Diese können sehr präzise gefertigt werden und sind zum Beispiel in der Lasertechnik von großem Nutzen. Zur Begründung für die Existenz einer photonischen Bandlücke kann man die Bragg-Bedingung heranziehen:

$$m \cdot \lambda = 2d \quad \forall m \in \mathbb{N} \quad (2.19)$$

Ist die doppelte Gitterperiode  $2d$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda = \lambda_0/n$ , so wird die Lichtwelle innerhalb des photonischen Kristalls reflektiert, und es kommt zur konstruktiven Interferenz. Ist die Bragg-Bedingung für  $m = 1$  erfüllt ( $\mathbf{k} = \pi/d$ ), entsteht eine stehende Welle (Abb. 2.2). Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:



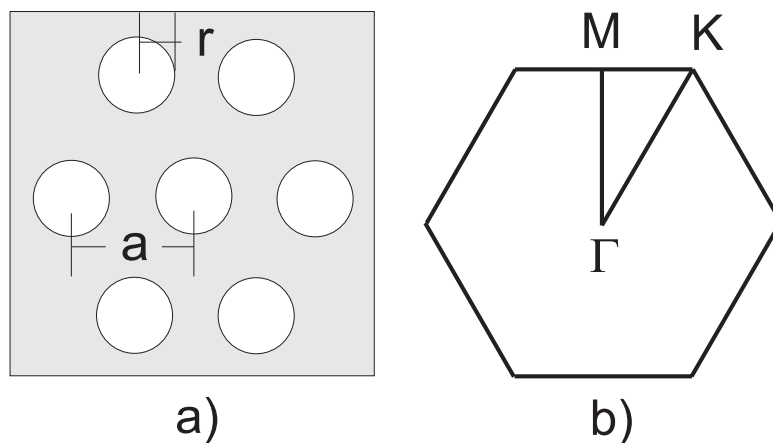
**Abbildung 2.2:** Darstellung des Prinzips der zwei stehenden Wellen. a) und b) zeigt die elektrische Feldverteilung der beiden Moden an den Bandkanten. c) und d) zeigt die Intensitäten für die Feldverteilungen. Die Farben rot und blau stellen Bereiche mit unterschiedlichem Brechungsindex dar.

Die Schwingungsbäuche befinden sich entweder in den Schichten mit hohem oder niedrigem Brechungsindex. Somit ist die Intensität der einen Welle im Bereich des hohen Brechungsindex höher, und die andere Welle hat eine höhere Intensität in den Bereichen mit niedrigem Brechungsindex. Daraus folgt, dass diese beiden stehenden Wellen unterschiedliche Frequenzen besitzen. Die Welle, die eine größere Intensität im Medium mit dem niedrigen Brechungsindex besitzt, hat eine höhere Frequenz als die Welle, deren Intensitätsmaxima sich im Gebiet mit dem hohem Brechungsindex befinden. Zwischen diesen beiden Frequenzen können keine

elektromagnetischen Wellen im photonischen Kristall propagieren. Dort existiert eine Bandlücke.

### 2.1.4 Zweidimensionale photonische Kristalle

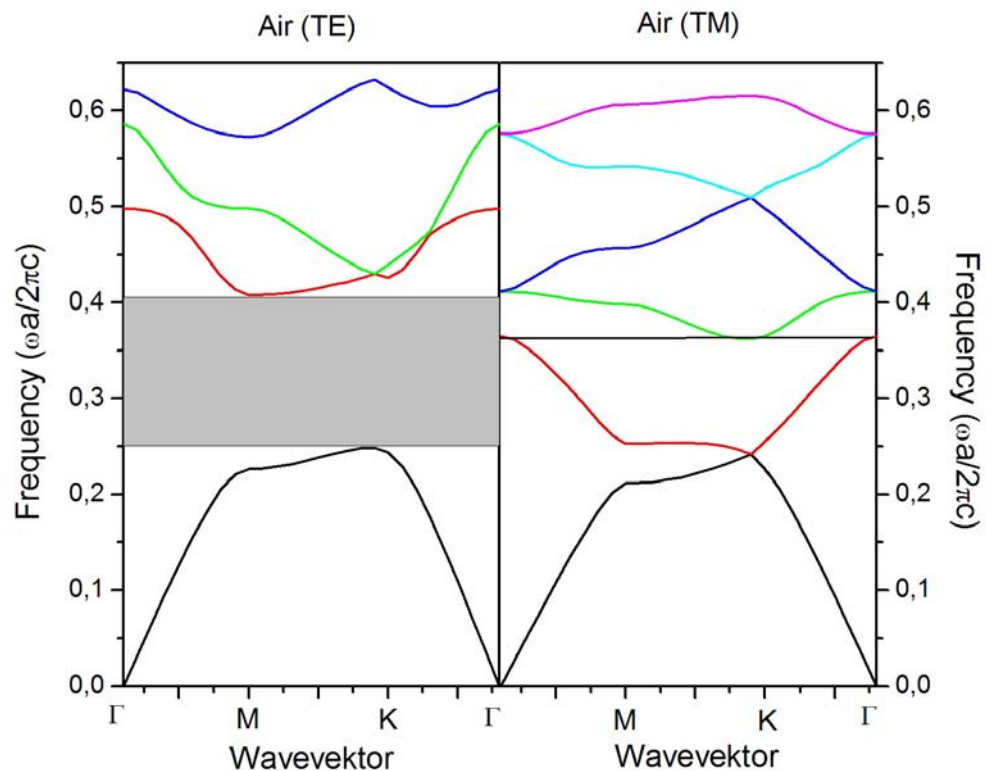
Wenn man mehrere gleichartige Stäbe mit einem Brechungsindex  $n_1$  parallel zueinander periodisch anordnet und wenn die Umgebung einen von  $n_1$  verschiedenen Brechungsindex besitzt, so kann es zu einer photonischen Bandlücke in der Ebene kommen. Dabei muss man die Polarisationszustände des eingestrahnten Lichts berücksichtigen. Man spricht von einer TE-Polarisation (transversal elektrisch) oder H-Polarisation, wenn das oszillierende elektrische Feld senkrecht zur Längsachse der Stäbe liegt, von einer TM-Polarisation (transversal magnetisch) oder E-Polarisation, wenn das oszillierende magnetische Feld senkrecht zur Längsachse der Stäbe liegt. In der Bandstruktur eines photonischen Kristalls werden immer beide Po-



**Abbildung 2.3:** Darstellung eines 2D hexagonalen Porengitters und b) k-Vektoren in der 1. Brillouin-Zone.

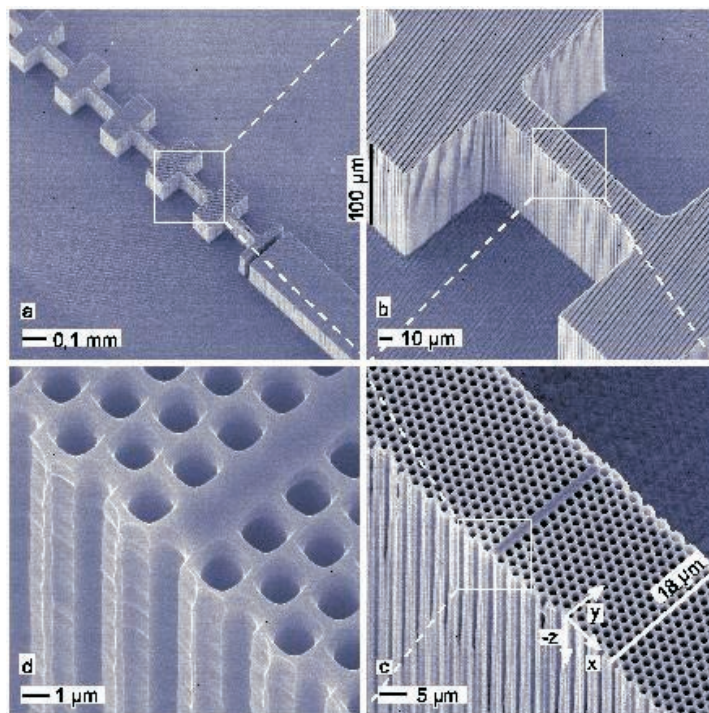
larisationszustände betrachtet, da sie beide eigene Bandstrukturen besitzen, die Bandlücken beinhalten können. Eine vollständige Bandlücke tritt nur auf, wenn sich die Bandlücken von beiden Polarisationszuständen in einem Spektralbereich überlappen.

Nicht nur der Polarisationszustand, sondern auch die Einstrahlrichtung auf den Kristall muss bei spektral aufgelösten Reflexions- oder Transmissions-Messungen berücksichtigt werden. In Abbildung 2.3 ist ein hexagonales Porengitter mit der zugehörigen 1. Brillouin-Zone dargestellt. Messungen werden meist in  $\Gamma - M$ - oder in  $\Gamma - K$ -Richtung durchgeführt. Abbildung 2.4 zeigt eine Bandstruktur eines zweidimensionalen photonischen Kristalls mit hexagonaler Symmetrie. Beispiele für 2-dimensionale photonische Kristalle sind poröses Silizium (Abb.



**Abbildung 2.4:** Bandstruktur eines zweidimensionalen photonischen Kristalls mit hexagonaler Symmetrie. Die Struktur besteht aus Luftporen in einem Dielektrikum mit einem Brechungsindex von  $n = 3,4$ . Das  $r/a$ -Verhältnis beträgt 0,4. Die Bandstruktur wurde mit dem Programm MIT Photonic Bands berechnet [40].

2.5) oder poröses Aluminiumoxid. Dabei werden in einen Silizium- oder Aluminium-Wafer periodisch angeordnete Poren geätzt. Nach einer lithographischen Vorstrukturierung der Oberfläche kann dieser Ätzvorgang entweder nasschemisch oder über ein Ionenstrahlätzverfahren erfolgen. Mit lithographischen Methoden lassen sich in diese Strukturen gut Defekte einfügen, so dass es möglich ist, Wellenleiterstrukturen und Strahlteiler in die photonischen Kristalle einzubauen.



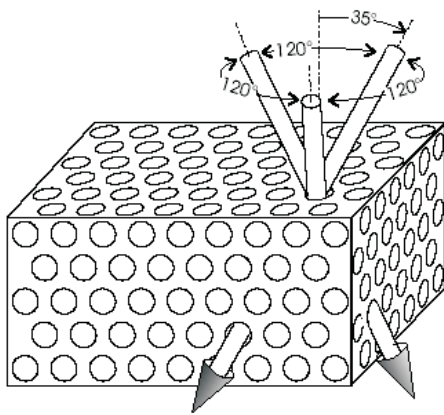
**Abbildung 2.5:** REM–Aufnahme eines breitenmodulierten Streifens von makroporösem Silizium. Durch das Auslassen von einigen Poren wurde hier eine Wellenleiterstruktur eingebaut [13].

### 2.1.5 Dreidimensionale photonische Kristalle

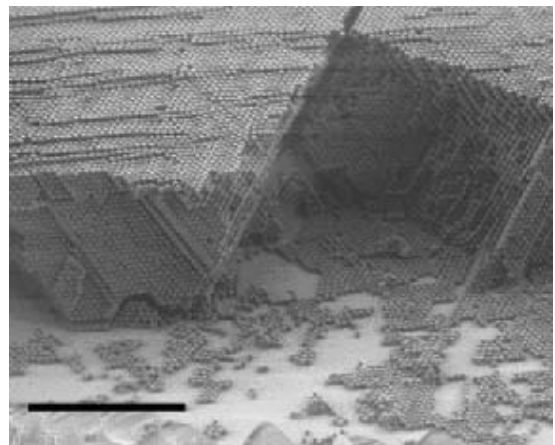
Es gibt unterschiedliche 3–dimensionale photonische Kristalle. Einige davon werden in diesem Kapitel vorgestellt.

#### Yablonovite

Die erste Struktur, für die eine vollständige Bandlücke berechnet wurde, war die Yablonovite–Struktur [15] (Abb. 2.6). Hierbei werden an definierten Stellen in drei verschiedenen Richtungen Löcher in ein dielektrisches Material gebohrt. Der Winkel zwischen den Bohrrichtungen beträgt  $120^\circ$ . Das Resultat ist eine Diamantstruktur. Yablonovitch stellte diese Struktur her [16] und konnte eine vollständige photonische Bandlücke nachweisen, welche jedoch im Mikrowellenbereich lag, da die Gitterkonstante relativ groß war.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung einer Yablonovite–Struktur [15]. An ihr wurde erstmals eine vollständige photonische Bandlücke nachgewiesen [16].



**Abbildung 2.7:** REM–Aufnahme von einem Kolloidkristall. Der Kristall besitzt eine fcc–Gitterstruktur [17].

#### Kolloidkristalle

Kolloidkristalle oder auch „künstliche Opale“ (Abb. 2.7) sind einfach herzustellen. Sie bestehen aus monodispersen Kugeln, welche einen Durchmesser von ca.  $50\text{ nm}$  bis  $1000\text{ nm}$  Durchmesser haben. Die Kugeln werden in Lösung auf einem glatten Substrat oder einem dem Kugeldurchmesser entsprechenden strukturierten Substrat (Templat) aufgebracht und getrocknet. Auf einer unbehandelten, glatten Oberfläche bilden die Kugeln durch Selbstorganisation ein kubisch flächenzentriertes Gitter (face centered cubic, fcc) und wachsen senkrecht

zur Substratoberfläche in (1,1,1)–Richtung [21, 22]. Kolloidkristalle reflektieren Licht nach dem Bragg’schen Gesetz:

$$\lambda^{vak} = 2n_{eff}d_{hkl} \quad (2.20)$$

Gleichung (2.20) entspricht Gleichung (2.19), wobei  $d_{hkl}$  die Schichtabstände im Kristall mit den Miller–Indizes ( $hkl$ ) bezeichnet. Für einen kubischen Kristall mit der Gitterkonstanten  $a$  gilt:

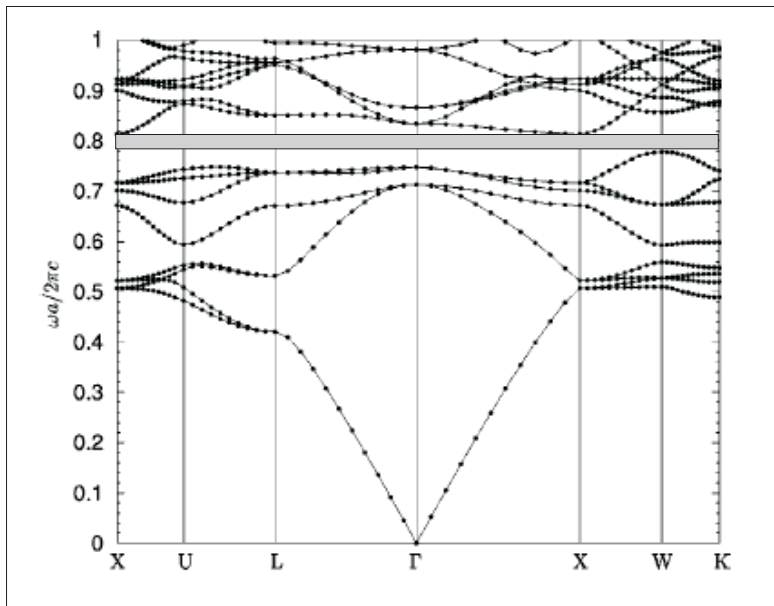
$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (2.21)$$

Der effektive Brechungsindex  $n_{eff}$  berechnet sich näherungsweise wie folgt [18]:

$$n_{eff} = \left( \sum f_i n_i^2 \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

Dabei ist die Summe über alle Materialien des heterogenen Systems zu bilden. Die Größe  $f_i$  bezeichnet den Füllfaktor des jeweiligen Materials mit dem Brechungsindex  $n_i$ . Es gibt unterschiedliche Materialien, aus denen die Kugeln bestehen können. Sehr gebräuchlich sind Kugeln aus  $\text{SiO}_2$ . Aber auch Polymerkugeln, zum Beispiel aus Poly(methylmethacrylat) (PMMA), werden benutzt.

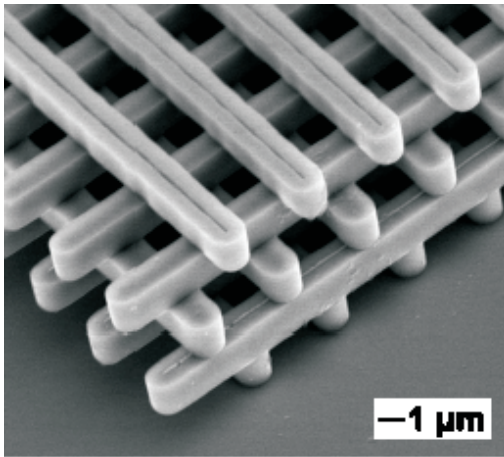
Es ist möglich, Kolloidkristalle zu invertieren. Die Räume zwischen den Kugeln werden mit einem Material gefüllt und die Kugeln werden anschließend herausgelöst. Invertierte Opale mit einer fcc–Struktur besitzen bei ausreichend hohem Brechungsindexkontrast  $\Delta n$  eine vollständige Bandlücke in allen Raumrichtungen [19](Abb. 2.8).



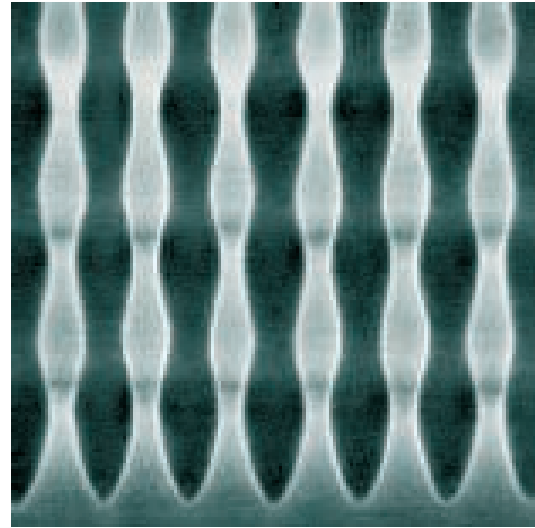
**Abbildung 2.8:** Bandstruktur eines Kolloidkristalls aus Luftkugeln in einer Siliziummatrix [19].

### Wood–pile–Struktur

Die Wood–pile–Struktur (Abb. 2.9) besteht aus mikroskopisch kleinen Stäben, meist aus Silizium, die in einer Schichtstruktur gestapelt sind. Die Herstellung einer derartigen Struktur ist bislang sehr aufwändig, wenn auch das Einbringen von Defekten, z.B. durch Weglassen eines Stäbchens, vergleichsweise einfach ist.



**Abbildung 2.9:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines photonischen Kristalls mit einer Wood–pile–Struktur [20].



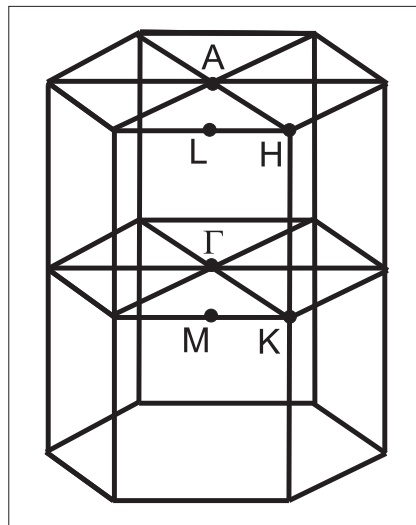
**Abbildung 2.10:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch einen photonischen Kristall aus porösem Silizium mit moduliertem Poren [25].

### Makroporöses Silizium mit modulierten Poren

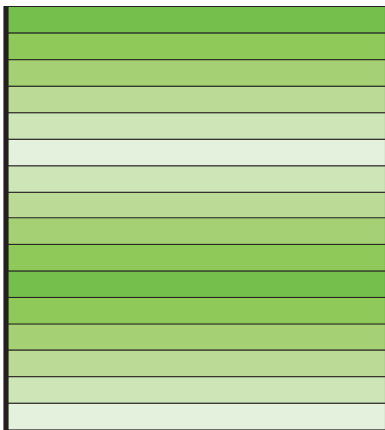
Eine weitere 3D–Struktur kann man mit makroporösem Silizium mit periodisch moduliertem Porendurchmesser realisieren (Abb. 2.10). Die erste Brillouin–Zone wird vom 2D–Kristall auf den 3D–Kristall erweitert (Abb. 2.11). Diese Strukturen besitzen eine Bandlücke entlang der  $\Gamma - A$ –Richtung, also entlang der Porenachse. Zur Erklärung dieser Bandlücke ist es ausreichend, den eindimensionalen Fall zu betrachten: Zerlegt man den photonischen Kristall in  $\Gamma - A$ –Richtung in Schichten, so erhält man für jede Schicht eine effektive Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_{eff}$ ), die sich aus der Maxwell–Garnett Relation berechnen lässt [27]:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_{Si}} = \frac{f_{air}(\epsilon_{air} - \epsilon_{Si})}{\epsilon_{air} + 2\epsilon_{Si}} \quad (2.23)$$

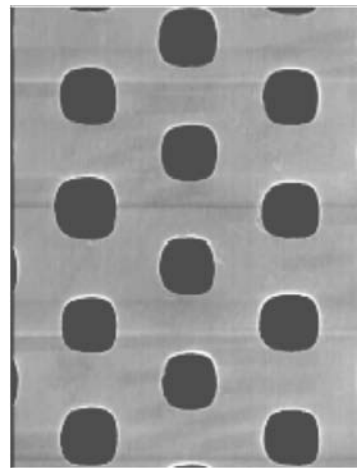
Aus dieser Betrachtung heraus resultiert eine eindimensionale periodische Multilayerstruktur (Abb. 2.12), welche einem Bragg–Reflektor ähnelt. Die Poren in den modulierten Strukturen besitzen jedoch keinen perfekt kreisförmigen Querschnitt. Es handelt sich vielmehr um Quadrate mit abgerundeten Ecken (Abb. 2.13). Dies hat zur Folge, dass die ursprüngliche sechs-



**Abbildung 2.11:** Erste Brillouin-Zone eines hexagonalen Kristallgitters mit seinen Hochsymmetriepunkten [25].



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung einer Multilayerstruktur, auf die der photonische Kristall mit Porenmodulation reduziert wurde. Jeder Farbton symbolisiert ein  $\epsilon_{eff}$ , welches sich aus der Maxwell-Garnett Relation berechnet.



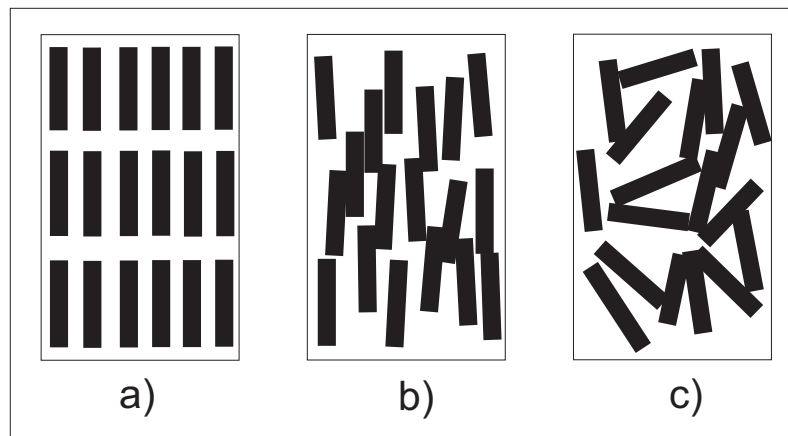
**Abbildung 2.13:** SEM-Aufnahme von makroporösem Silizium mit Porenmodulation in der Aufsicht. Die Poren besitzen einen quadratischen Querschnitt mit abgerundeten Ecken.

zählige Symmetrie auf eine zweizählige Symmetrie reduziert wird. Das bedeutet für spektroskopische Untersuchungen, dass die Bandlücke entlang der Porenachse abhängig vom Polarisationszustand der einfallenden Strahlung ist [25]. In den noch folgenden Ausführungen bezeichnet die „Polarisationsrichtung  $0^\circ$ “ ein oszillierendes elektrisches Feld in  $\Gamma - K$ -Richtung und bei der „Polarisationsrichtung  $90^\circ$ “ liegt das oszillierende elektrische Feld des Lichts in der  $\Gamma - M$ -Richtung.

## 2.2 Flüssigkristalle

### 2.2.1 Allgemeines

Flüssigkristalle vereinen typische Eigenschaften von Flüssigkeiten und von Festkörperkristallen miteinander. Sie besitzen sowohl anisotrope als auch viskose Eigenschaften. Flüssigkristallphasen werden aus Molekülen gebildet, die entweder eine ausgeprägte Stabform (kalamitische Flüssigkristalle) oder Scheibenform besitzen (diskotische Flüssigkristalle). Da die Ordnung der Flüssigkristallphasen zwischen der einer Flüssigkeit und der eines Kristalls liegt, nennt man die flüssigkristallinen Phasen auch „Mesophasen“. In Abbildung 2.14 ist eine flüs-



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung der Zustände: a) kristallin, b) flüssigkristallin und c) flüssig-isotrop.

sigkristalline Phase im Vergleich zur kristallin-festen und zur isotrop-flüssigen Phase dargestellt. In der flüssigkristallinen Phase besitzen die Moleküle eine bevorzugte Orientierung. Die Maier-Saupe-Theorie [43, 44] liefert uns Informationen über die Parallelität der Moleküle. Diese kann durch den von Tsvetkov [54] eingeführten Ordnungsparameter  $S$  beschrieben werden:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (2.24)$$

Der Klammerausdruck steht für den Mittelwert, der durch gewichtete Aufsummierung über alle Winkel  $\Theta$  für die Moleküle entsteht. Bei vollständiger Ordnung ist der Wert  $S = 1$  und im isotropen Fall ist  $S = 0$  [43]. Aufgrund thermischer Schwankungen ist  $S = 1$  in der Realität nicht erreichbar. Er wird lediglich bei Extrapolation einer geeigneten Auftragung auf 0K erreicht. Die experimentellen Werte von  $S$  liegen in der Regel zwischen 0,8 und 0,4, und nehmen mit der Temperatur ab. Nach Überschreitung einer bestimmten Temperatur  $T_C$  springt der Ordnungsparameter auf den Wert  $S = 0$ . Oberhalb der Temperatur  $T_C$  ist der Flüssigkristall

flüssig–isotrop. Die Temperatur  $T_C$  wird Klärpunkt genannt.

Die potentielle Energie eines einzelnen Moleküls  $i$  in einem nematischen Flüssigkristall mit dem Ordnungsgrad  $S_i$  kann nach einer Theorie des mittleren Feldes von Maier und Saupe durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$V(\vartheta) = -A \cdot S_i \cdot V_m^{-2} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (2.25)$$

$A$  ist ein temperaturunabhängiger Materialparameter und  $V_m$  das Molvolumen [44]. Der Ansatz ist so gewählt, dass die potenzielle Energie minimal wird, wenn sich das Molekül parallel zu den Molekülen in seiner direkten Umgebung orientiert. Bei senkrechter Orientierung wird die Energie dagegen maximal. Wenn dem Molekül keine Energie zugeführt wird, so wird es sich parallel zu seinen Nachbarmolekülen ausrichten. Die Zufuhr von Energie in Form von Wärme kann diese Vorzugsrichtung verändern. Mit Hilfe der Boltzmann–Statistik erhält man näherungsweise die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades:

$$S(T) = (1 - 0,98 \cdot T_{red})^{0,22} \quad (2.26)$$

Dabei gilt für die reduzierte Temperatur  $T_{red}$ :

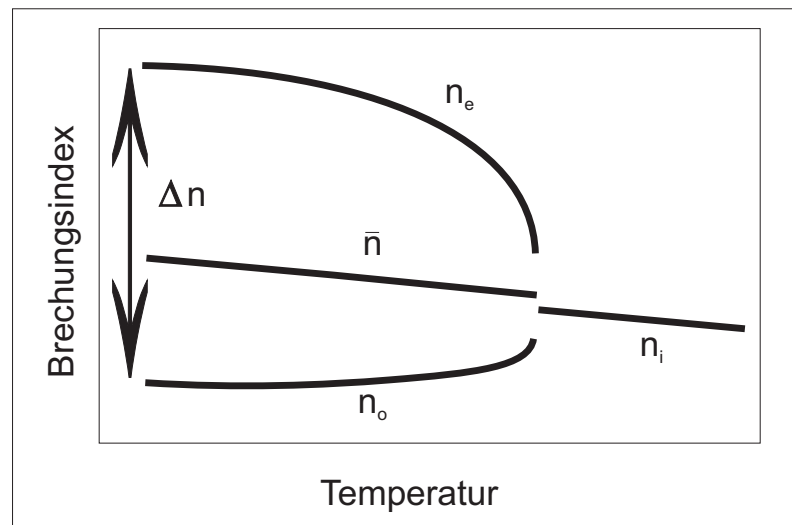
$$T_{red} = T \cdot V_m^2(T) / (T_C \cdot V_m^2(T_C)) \approx T / T_C \quad (2.27)$$

Wie bei den meisten Flüssigkeiten sinkt die Viskosität bei Flüssigkristallen bei steigender der Temperatur. Am Klärpunkt nimmt die Viskosität sehr stark ab.

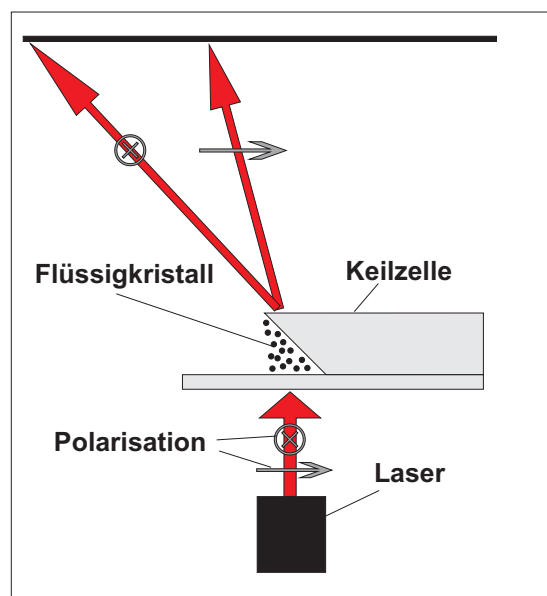
Die nematische Phase (N) ist die einfachste Flüssigkristallphase. Bei ihr ist die Orientierungsfernordnung das einzige Ordnungsprinzip. Das heißt, dass nur die Orientierung der Moleküle vorgegeben ist. Sie wird durch den Direktor  $\mathbf{n}$  gekennzeichnet. Die Schwerpunkte der Moleküle sind in der nematischen Phase statistisch verteilt (Abb. 2.17a). Nematische Flüssigkristalle sind doppelbrechend (Abb. 2.15), und besitzen eine Anisotropie des Brechungsindex im Bereich von  $\Delta n \approx 0,2$ . Zur Bestimmung der ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindizes  $n_o$  und  $n_e$  kann man eine Keilzelle verwenden (Abb. 2.16). In der Keilzelle ist der Flüssigkristall einheitlich orientiert. Strahlt man polarisiertes Licht ein, werden die Strahlen, je nach Polarisationsrichtung, verschieden stark gebrochen. Aus den Brechungswinkeln lassen sich dann die Brechungsindizes berechnen. Dazu nutzt man das Brechungsgesetz nach Sellius (s. Abschnitt 9.1). Im nematischen Zustand kann ein mittlerer Brechungsindex  $\bar{n}$  aus dem ordentlichen und dem außerordentlichen Brechungsindex berechnet werden:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1}{3} \langle n_e^2 + 2n_o^2 \rangle} \quad (2.28)$$

Der mittlere Brechungsindex in der nematischen Phase liegt am Klärpunkt ein wenig höher als der Brechungsindex in der isotropen Phase (Abb. 2.15). Dies ist auf die Volumenänderung bei der Phasenumwandlung zurückzuführen.

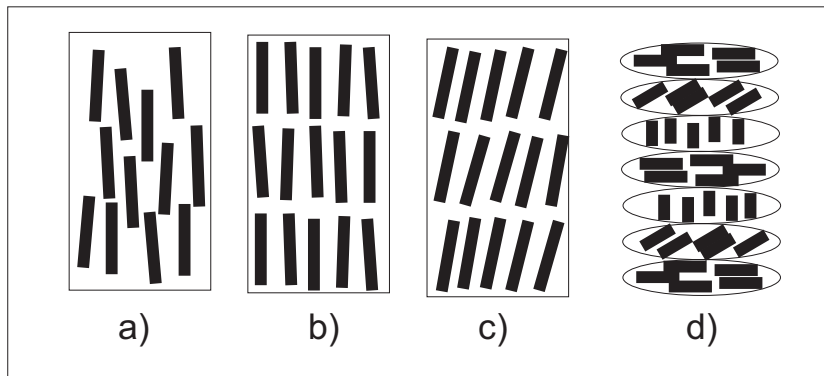


**Abbildung 2.15:** Abhängigkeit der Doppelbrechung eines nematischen Flüssigkristalls von der Temperatur (schematisch). Am Klärpunkt  $T_C$  verschwindet die Doppelbrechung, und es existiert nur noch ein isotroper Brechungsindex, welcher am Klärpunkt etwas niedriger ist, als der mittlere Brechungsindex im nematischen Zustand.



**Abbildung 2.16:** Messaufbau zur Bestimmung des ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex.

Es existieren noch weitere flüssigkristalline Phasen. Die smektischen Phasen besitzen neben einer Orientierungsfernordnung zusätzlich eine Schichtstruktur. Ist der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zur Schichtnormalen orientiert, so spricht man von einer smektischen A Phase. Sind die Moleküle zur Schichtnormalen verkippt, so erhält man eine smektische C Phase (Abb. 2.17 b-c).



**Abbildung 2.17:** Darstellung von vier unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen: a) nematische Phase, b) smektische A Phase, c) smektische C Phase, d) cholesterische Phase.

Eine cholesterische Phase kann dann auftreten, wenn der Flüssigkristall aus chiralen Molekülen besteht. Es bilden sich ebene nematische Bereiche aus, wobei der Direktor  $\mathbf{n}$  von Ebene zu Ebene verdreht ist (Abb. 2.17 d). Es entsteht eine Helixstruktur. Der Abstand zwischen zwei gleichartig orientierten Ebenen, zwischen denen sich der Azimutwinkel des Direktors genau um  $360^\circ$  ändert, wird als Ganghöhe  $p$  (engl. „pitch“). bezeichnet. In der cholesterischen Phase existiert eine periodische Variation des Brechungsindex in einer Raumrichtung. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die cholesterische Phase eine 1D-Bandlücke besitzt, allerdings nur für zirkular polarisiertes Licht, dessen Drehsinn dem Drehsinn der Helix entspricht. Man kann daher diese flüssigkristalline Phase durchaus zur Familie der photonischen Kristalle hinzuzählen.

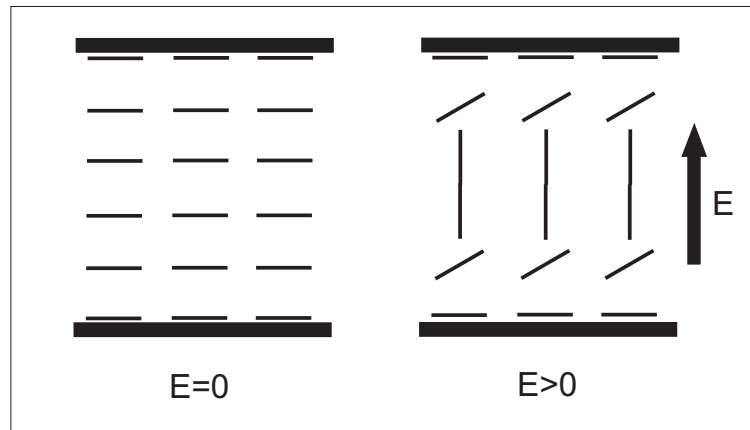
## 2.2.2 Flüssigkristalle in elektrischen und magnetischen Feldern

Die Ausrichtung des Direktors  $\mathbf{n}$  durch ein äußeres elektrisches Feld ist die Grundlage aller elektrooptischen Anwendungen. Die Kopplung des Direktors  $\mathbf{n}$  an das Feld erfolgt über die anisotropen dielektrischen Eigenschaften der Mesophase. Diese ist im wesentlichen bestimmt durch permanente Dipolmomente der Moleküle, sowie durch die unterschiedliche elektronische Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Molekülhauptachse. Die meisten calamitischen Flüssigkristalle weisen eine positive Dielektrizitätsanisotropie auf, d.h. die Dielektrizitätskonstante (DK) längs der Molekülachse ist größer als jene senkrecht dazu.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} > 0 \quad (2.29)$$

Bei ausreichend großer Feldstärke orientiert sich der Direktor  $\mathbf{n}$  bei diesen Systemen parallel zur Feldrichtung (Abb. 2.18). Daraus resultiert bei paralleler Verankerung des Direktors an den Elektroden eine Deformation des Direktorfeldes und eine Änderung des Brechungsindex

in einer Beobachtungsrichtung (Frederickz-Übergang). Entlang des Direktorfeldes sieht man den ordentlichen Brechungsindex  $n_o$  und senkrecht dazu den außerordentlichen Brechungsindex  $n_e$ . Die Schwellfeldstärke ist abhängig von der Größe der elastischen Koeffizienten des Flüssigkristalls, welche die rücktreibende Kraft beschreiben (s. Abschnitt 2.2.3). Im Magnet-



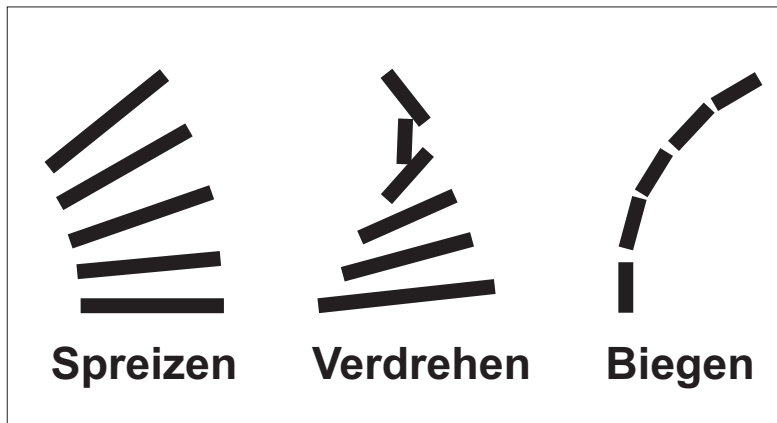
**Abbildung 2.18:** Darstellung einer Flüssigkristallzelle, in der sich ein nematischer Flüssigkristall befindet. Der Flüssigkristall ist planar an den Wänden orientiert. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes orientieren sich die Moleküle um.

feld verhalten sich nematische Flüssigkristalle ähnlich wie in elektrischen Feldern. Für typische Werte der magnetischen Anisotropie sind jedoch sehr hohe Magnetfelder notwendig, um einen nematischen Flüssigkristall im Magnetfeld umorientieren zu können (s. Abschnitt 2.2.3).

### 2.2.3 Elastische Eigenschaften von Flüssigkristallen

Viele Eigenschaften von Flüssigkristallen lassen sich erklären, indem man den Flüssigkristall als Kontinuum betrachtet. Aufgrund von Randbedingungen oder durch äußere Felder treten elastische Deformationen auf. In der Kontinuumstheorie wird vorausgesetzt, dass die elastischen Kräfte gegenüber intermolekularen Kräften klein sind. Die charakteristischen Längen der elastischen Deformationen sollten groß gegenüber den molekularen Ausdehnungen sein. Nematische Flüssigkristalle mit einheitlicher Orientierung befinden sich im Gleichgewicht und besitzen minimale freie Energie. Bei einer Deformation aufgrund von äußeren Feldern oder veränderten Randbedingungen erhöht sich die freie Energie. Die freie Energie pro Volumen hängt von drei voneinander unabhängigen elastischen Konstanten ab, die sich auf Spreizen ( $K_{11}$ ), Verdrehen ( $K_{22}$ ) und Verbiegen ( $K_{33}$ ) des Direktorfeldes beziehen (Abb. 2.19):

$$F = \frac{1}{2} \int (K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2) dV \quad (2.30)$$



**Abbildung 2.19:** Darstellung der drei Deformationsformen von Flüssigkristallen.

Dabei ist  $\mathbf{n}$  der Direktor. Die molekulare Wechselwirkung befindet sich in einer Größenordnung von 10 kJ/mol. Bei einer Molekülausdehnung von 2 nm bedeutet das, dass die elastischen Konstanten in der Größenordnung  $10^{-11}$  N liegen [53].

Wenn man ein externes elektrisches Feld an eine mit Flüssigkristall gefüllte Zelle anlegt, so muss das Feld eine gewisse Schwellfeldstärke überschreiten, um die Rückstellkräfte, die sich aufgrund der Randbedingungen ausbilden, zu überwinden. Nur dann wird sich der Direktor  $\mathbf{n}$  lokal umorientieren. Die Größenordnung der Schwellfeldstärke für eine Deformation des Direktorfeldes lässt sich näherungsweise mit folgender Formel berechnen:

$$E_0 = \frac{\pi}{d} \left( \frac{K_{ii}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

Die Schwellfeldstärke hängt demnach von der Schichtdicke der Zelle ab. Bei sehr kleinen Schichtdicken benötigt man für eine Umorientierung entsprechend hohe Feldstärken. Die hierfür notwendige elektrische Spannung ist allerdings unabhängig von der Schichtdicke  $d$ . Wenn man mit einem Magnetfeld eine Deformation erreichen will, dann gilt für die magnetische Schwellfeldstärke:

$$H_0 = \frac{\pi}{d} \left( \frac{K_{ii}}{\mu_0 \Delta \chi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.32)$$

Aufgrund der relativ schwachen magnetischen Anisotropie  $\Delta \chi \approx 1 \cdot 10^{-7}$  sind in dünnen Flüssigkristallschichten sehr hohe Magnetfelder nötig. Befindet sich beispielsweise ein nematischer Flüssigkristall zwischen zwei Glasplatten mit dem Abstand  $d = 100 \mu\text{m}$ , so erhält man nach Gleichung (2.32) eine magnetische Schwellfeldstärke von  $H \approx 280.000$  H, was einer magnetischen Flussdichte von  $\mathbf{B} \approx 0,35$  T entspricht. Da die Schwellfeldstärke umgekehrt proportional zur Schichtdicke ist, erhöht sich das benötigte Magnetfeld um eine Zehnerpotenz wenn man die Schichtdicke um eine Zehnerpotenz vermindert. Möchte man einen Schaltef-

fekt in einem photonischen Kristall durch ein Magnetfeld induzieren, so benötigt man extrem hohe Flussdichten, da es sich um sehr kleine Geometrien handelt, in denen der Flüssigkristall eingebettet ist.

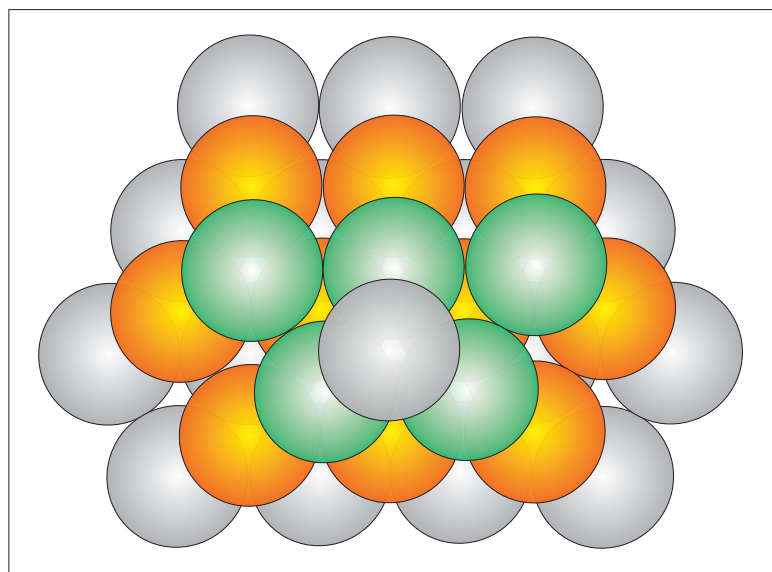
Es gibt jedoch eine Möglichkeit, die für einen messbaren Schalteffekt benötigten Magnetfelder zu verringern, indem man in den Flüssigkristall magnetische Nanopartikel dispergiert. Das Schaltverhalten verbessert sich dadurch deutlich. Diese Dispersionen nennt man ferronematische Flüssigkristalle (engl.: Ferronematics) [28]. Die Schwellfeldstärke vermindert sich durch den Einsatz von ferronematischen Flüssigkristallen um ungefähr eine Größenordnung [29].



## 3 Herstellung von Kolloidkristallen

Kolloidkristalle sind eine Variante von photonischen Materialien, bei der sich mikroskopisch kleine Kugeln durch Selbstorganisation zu photonischen Kristallen anordnen. Sie sind von großem Interesse für die Photonik, da mit geringem technologischen Aufwand photonische Kristalle hergestellt werden können. In diesem Kapitel wird beschrieben, wie Kolloidkristalle aus Polymerkugeln entstehen und wie man sie mit einem hochbrechenden Material invertiert.

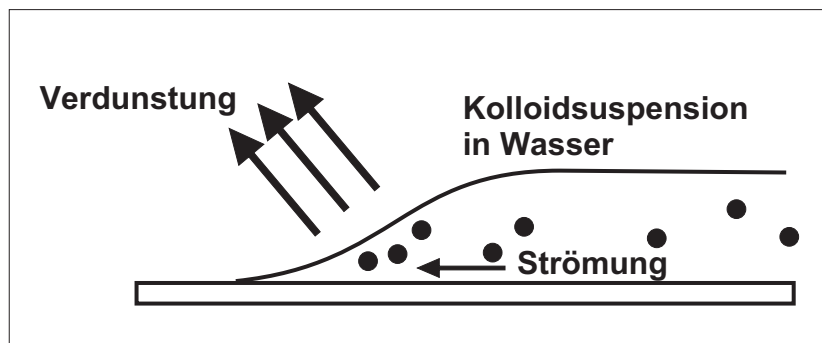
### 3.1 Kolloidkristalle aus Poly(methylmethacrylat)



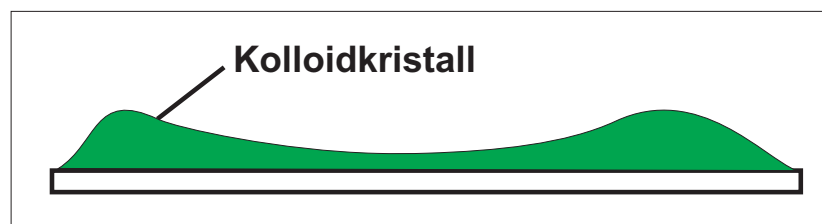
**Abbildung 3.1:** Darstellung einer kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur (fcc). Nur jede dritte Kugellage liegt direkt übereinander.

Die verwendeten Polymerkugeln wurden durch Emulsionspolymerisation hergestellt [30]. Als Monomer wurde Methylmethacrylat (MMA) benutzt, woraus monodisperse Kugeln aus Poly(methylmethacrylat) (PMMA, Plexiglas) entstehen. PMMA ist eines der wenigen Polymere, welche sich aufgrund seiner Transparenz gut für optische Anwendungen eignen.

Bei der Kristallisation von monodispersen Kugeln kann es zu verschiedenen Kristallstrukturen kommen. Die dichtesten Kugelpackungen sind die wahrscheinlichsten. Man kann sie mit einem Apfelsinenstapel vergleichen, bei der die Raumausfüllung der Kugeln 74% beträgt. Dass dieser Wert die maximal mögliche Raumausfüllung für Kugeln darstellt, wurde erst im Jahre 1998 mathematisch bewiesen. Es gibt mehrere Anordnungen von Kugellagen, bei der die maximale Raumausfüllung von 74% erreicht wird. Man geht von hexagonal angeordneten ebenen Kugellagen aus, die sich unterschiedlich übereinander stapeln. Die Abfolge ABAB entspricht der hexagonal dichtesten Kugelpackung [engl.: hexagonal closed packed (hcp)], und ist dadurch charakterisiert, dass sich jede zweite Schicht überdeckt. Bei der Abfolge ABCABC deckt sich erst wieder die vierte Kugellage mit der Ersten. Diese Abfolge entspricht der kubisch dichtesten Kugelpackung. Diese wird in der Kristallographie als kubisch flächenzentriert [engl.: face centered cubic (fcc)] bezeichnet (Abb. 3.1). Diese Abfolgen können sich außerdem mischen, so dass es zu willkürlichen Abfolgen kommt und eine willkürliche hexagonal dichteste Kugelpackung entsteht (engl.: randomly hexagonal closed packed (r-hcp)). Die thermodynamisch günstigste Abfolge ist die kubisch dichteste Packung. Sie ist daher die bevorzugte Kristallstruktur von selbstorganisierenden Kolloidkristallen. Als Ausgangsmaterial wird eine



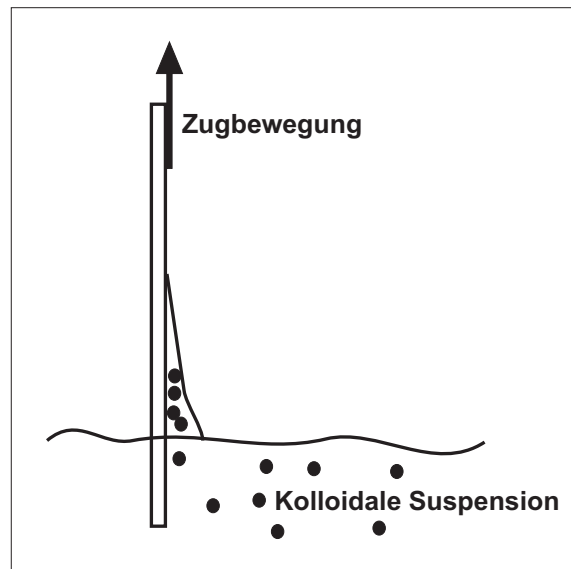
**Abbildung 3.2:** Darstellung des Wachstumsvorgangs eines Kolloidkristalls. Die Verdunstung des Wassers ist an den Rändern des auf dem Substrat aufgeträufelten Tropfens am stärksten. Dadurch kommt es zu einer gerichteten Diffusion der kolloidalen Teilchen.



**Abbildung 3.3:** Profil eines Kolloidkristalls welcher auf einem horizontalem Substrat kristallisiert ist.

Suspension aus Wasser und Polymerkugeln verwendet. Die Konzentration der Kugeln beträgt zwischen 5 bis 20%. Die Suspension wird auf eine Substratoberfläche geträufelt. Das Wasser verdunstet langsam und kontrolliert in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit (98%). Zur Kontrolle der Luftfeuchtigkeit erfolgt der Wachstumsprozess in einem Exsikkator, in dem ein Gefäß mit gesättigter  $\text{KNO}_3$ -Lösung steht. Durch die hohe Luftfeuchtigkeit ist der Prozess der Kristallisation sehr langsam und kann mehrere Tage dauern. Dies ist notwendig, damit große einkristalline Bereiche entstehen können. Aufgrund der Brown'schen Bewegung [34] finden sich die kolloidalen Teilchen selbstorganisiert zusammen und bilden dadurch große einkristalline Domänen. Bei schneller Trocknung kann es zu vielen Versetzungen in der Kristallstruktur kommen, bis hin zu Rissen und Gräben, die sich negativ auf die photonischen Eigenschaften auswirken. Die Brown'sche Bewegung kann mit Ultraschall unterstützt werden, so dass die einkristallinen Bereiche größer werden. Einen dreidimensionalen Einkristall mit mehreren Millimetern Kantenlänge herzustellen, ist nach bisherigen Erkenntnissen jedoch nicht möglich.

**Abbildung 3.4:** Darstellung des Wachstums mit vertikaler Deposition. Die Geschwindigkeit der Zugbewegung des Substrats beträgt nur wenige Millimeter pro Stunde. Man erhält dadurch einen gleichmäßig dünnen Kristallfilm mit wenigen Monolagen.



Die Verdunstung des Wassers ist an den Rändern des auf dem Substrat aufgeträufelten Tropfens am stärksten (Abb. 3.2), da dort die Oberfläche des Wassers am größten ist. Dadurch entsteht eine Strömung des Wassers in Richtung Rand. Die Kugeln werden mit dieser Strömung transportiert (gerichtete Diffusion), und setzen sich dann ab. Da die Trocknung in dieser Weise verläuft, besitzt der resultierende Kolloidkristall ein ungleichmäßiges Profil (Abb. 3.3). Um diesen Effekt zu minimieren, kann man das Substrat mit einer hydrophilen Oberfläche versehen. Nach der Behandlung der Substratoberfläche mit NaOH benetzt ein Wassertropfen einen deutlich größeren Bereich als bei einer unbehandelten Oberfläche. Dadurch wird der

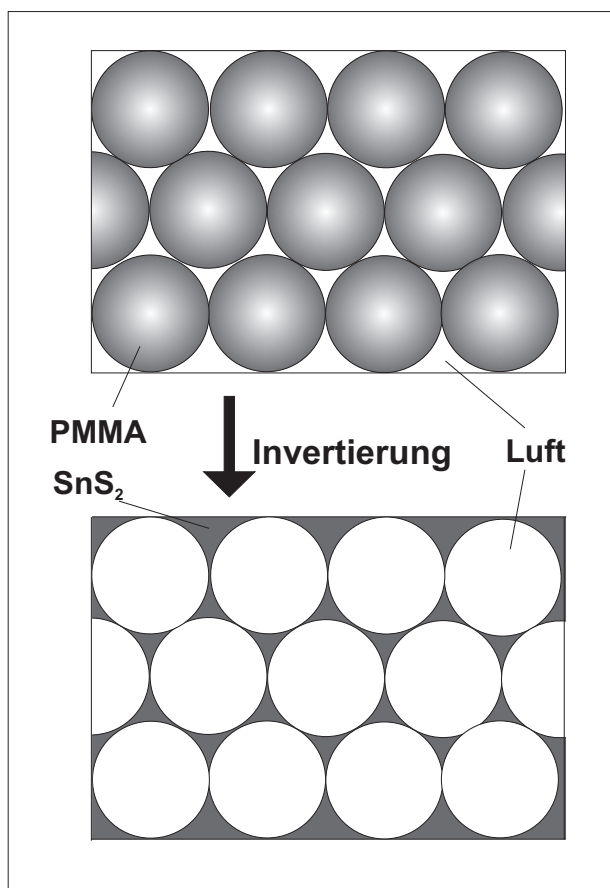
Tropfen flacher und das Profil des resultierenden Kolloidkristalls wird gleichmäßiger.

Eine weitere Methode des Kristallwachstums ist die vertikale Deposition:

Das Substrat wird dabei senkrecht in die Suspension eingetaucht und langsam ( $mm/h$ ) herausgezogen (Abb. 3.4). Dadurch entstehen Einkristalle aus wenigen definierten Monolagen über die gesamte Substratoberfläche. Diese Methode macht es möglich, Multilayerstrukturen aus Kugeln mit unterschiedlichem Durchmesser übereinander zu stapeln [31]. Eine vereinfachte Methode besteht darin, das Substrat in die Suspension einzutauchen und das Wasser im Gefäß verdunsten zu lassen. Auf dem Substrat entsteht dann ein relativ homogener Kristallfilm.

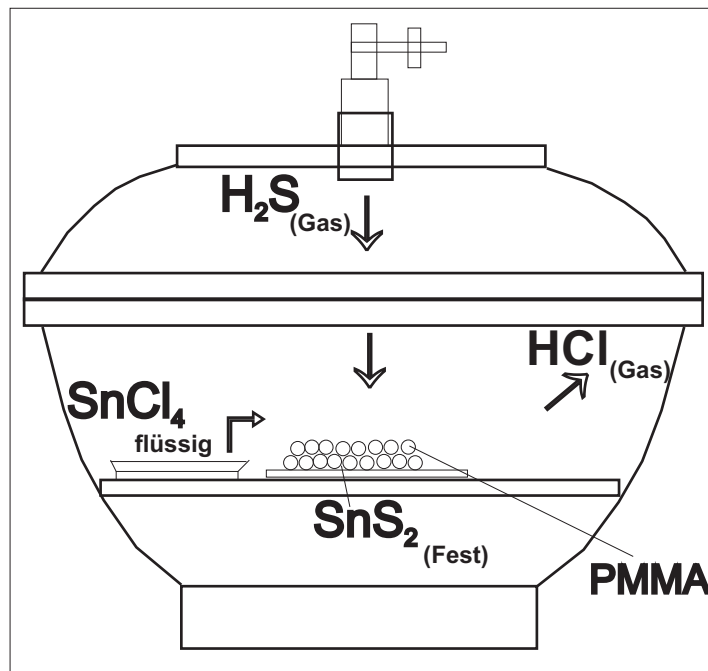
### 3.2 Invertierte Kolloidkristalle aus Zinnsulfid

Die Kolloidkristalle aus PMMA sind mit anderen Materialien invertierbar. Dazu eignen sich z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnS}_2$ . In der vorliegenden Arbeit wurde mit  $\text{SnS}_2$  gearbeitet (Abb. 3.5).  $\text{SnS}_2$  besitzt einen sehr hohen Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich. Für kristallines



**Abbildung 3.5:** Durch die Invertierung eines Kolloidkristalls aus PMMA und Luft wird die Luft durch  $\text{SnS}_2$  ersetzt und die PMMA Kugeln herausgelöst. Wo vorher PMMA war, befindet sich schließlich Luft.

Zinnsulfid liegt er bei  $n = 3,2$ . Daher ist auch nach der Infiltration mit einem Flüssigkristall ein hoher Brechungsindexkontrast gewährleistet, was für eine Bandlücke in einem photonischen Kristall notwendig ist. Die Invertierung geschieht über einen CVD-Prozess (engl.: chemical vapour deposition) [30]. Die Substrate werden mit den Kolloidkristallen in einen Exsikkator gelegt, in der eine Schale mit  $\text{SnCl}_4$  liegt. Der Exsikkator wird geschlossen und anschließend evakuiert. Danach wird er für drei Stunden tiefgekühlt. Nach der Kühlung wird der Exsikkator mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefüllt und bei Raumtemperatur einen Tag stehen gelassen. Über einen Kapillarkondensationsprozess setzt sich  $\text{SnS}_2$  in den Zwischenräumen des Kolloidkristalls als Feststoff ab (Abb. 3.6). Als weiteres Produkt entsteht  $\text{HCl}$ , welches in der Gasphase vorliegt. Die Substrate werden danach für eine halbe Stunde in ein Wasserbad gelegt. Anschließend werden die PMMA Kugeln mit Tetrahydrofuran (THF) herausgelöst. Das resultierende  $\text{SnS}_2$ -Gerüst hat



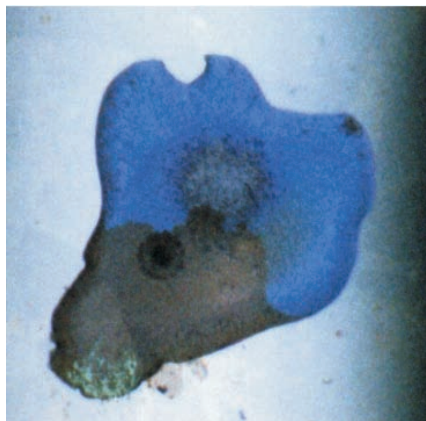
**Abbildung 3.6:** Darstellung des Invertierungsprozesses im Exsikkator:  $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS}_2 + 4\text{HCl}$ .

einen Füllfaktor zwischen 10 und 14% statt der theoretisch möglichen 26%. Der Brechungsindex für  $\text{SnS}_2$ , welches durch CVD abgeschieden wurde, liegt bei  $n = 2,6$ . Dies ist deutlich niedriger als für hochreines, monokristallines  $\text{SnS}_2$  [41].

## 4 Infiltration von Flüssigkristallen in photonische Kristalle

### 4.1 Flüssigkristall in Kolloidkristallen

Die Infiltration von Flüssigkristall in einen Kolloidkristall geschieht über Kapillarkräfte. Es reicht, einen kleinen Tropfen an den Rand des Kristalls zu bringen. Der Flüssigkristall wird in die Zwischenräume eingezogen und verdrängt die Luft nahezu vollständig. Der Flüssigkristall

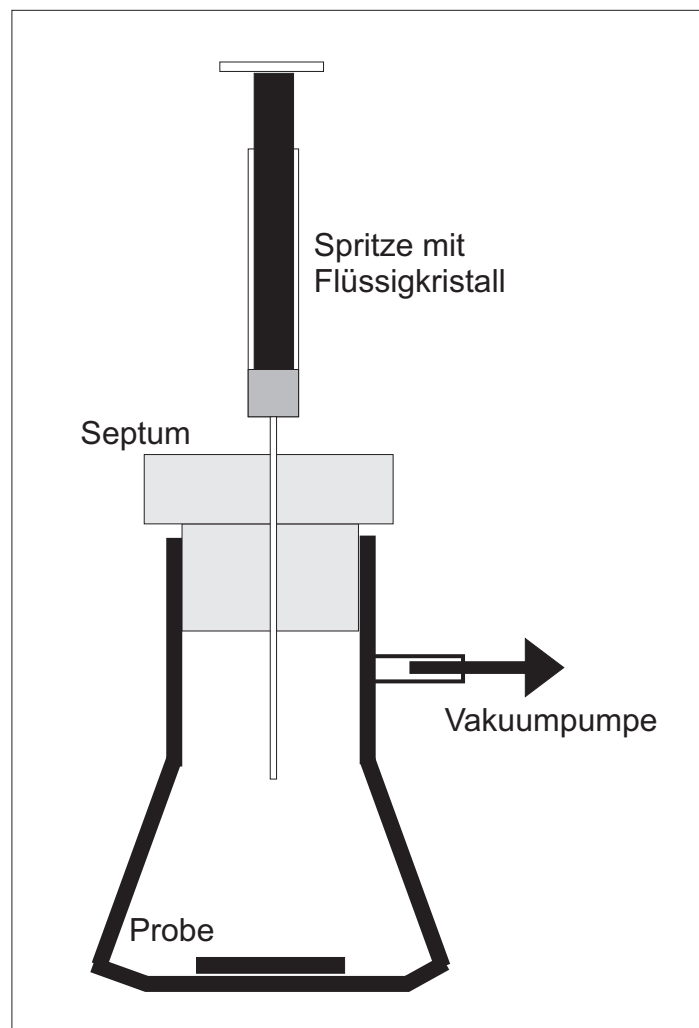


**Abbildung 4.1:** Foto eines Kolloidkristalls. Der obere Bereich ist nicht mit Flüssigkristall gefüllt. In der linken unteren Ecke wechselt aufgrund des eindringenden Flüssigkristalls die Reflexion von blau nach grün.

hat einen höheren Brechungsindex als Luft. Der effektive Brechungsindex des Kolloidkristalls, dessen Kugeln vorher noch von Luft umgeben waren, erhöht sich dadurch. Aufgrund der Braggbedingung verschiebt sich daher die Reflexionswellenlänge zu größeren Wellenlängen. Dies ist mit bloßem Auge erkennbar (Abb. 4.1).

### 4.2 Flüssigkristall in makroporösem Silizium

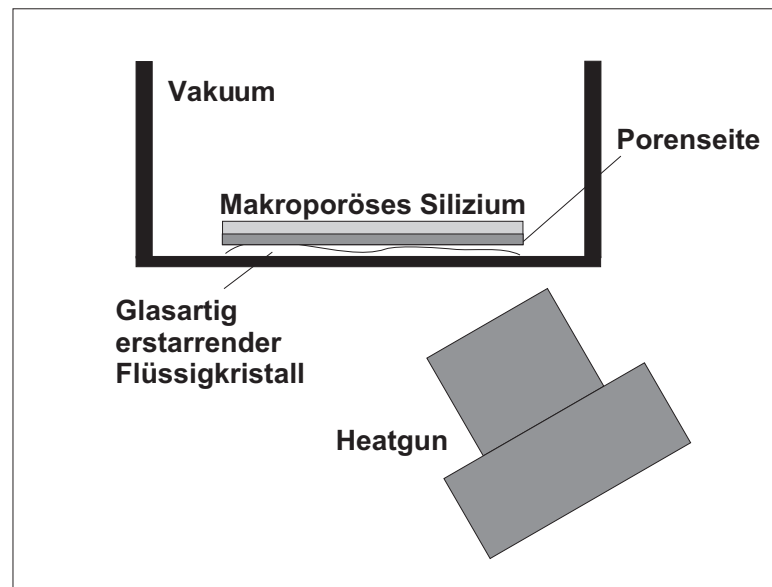
Da in porösem Silizium die Poren nicht miteinander verbunden und nur an einem Ende geöffnet sind, kann man allein durch Kapillarkräfte keine gute Füllung mit dem Flüssigkristall erreichen.



**Abbildung 4.2:** Die Infiltration von makroporösem Silizium im Vakuum. Der Flüssigkristall wird mit einer Spritze durch ein Septum in einen evakuierten Kolben eingespritzt.

Die Porenoberflächen können zwar benetzt werden, aber eine vollständige Füllung ist nur durch eine Infiltration im Vakuum erreichbar (Abb. 4.2). Die Probe wird in einen Kolben gelegt, der mit einem Saugrohr für die Vakuumpumpe ausgestattet ist. Anschließend wird der Kolben mit einem Septum verschlossen. Zur Evakuierung wurde eine Ölpumpe (Fa. Schütt) verwendet, die einen Enddruck von ca. 0,5 mbar erreicht. Der Flüssigkristall wird dann mit einer Spritze durch das Septum in den evakuierten Kolben eingespritzt, so dass die Probe vollständig benetzt ist. Nach dem Belüften des Kolbens sind die Poren nahezu vollständig gefüllt. Der restliche Flüssigkristallfilm kann mit einem Skalpell oder einem Tuch abgewischt werden. Aufgrund der hohen Kapillarkräfte bleibt der Flüssigkristall unter Normalbedingungen dauerhaft in den Poren.

Es gibt Flüssigkristalle, die sich erst bei hohen Temperaturen verflüssigen, und bei anschließendem schnellen Abkühlen unter die Glasatemperatur ihre Orientierungsfernordnung beibehalten. Will man die Poren mit einer solchen Substanz füllen, muss man etwas anders vor-



**Abbildung 4.3:** Infiltration eines glasartig erstarrenden Flüssigkristalls.

gehen. Die Substanz wird unter das zu füllende Substrat gelegt, welches mit den Poren nach unten zeigt. Anschließend wird der Rezipient evakuiert. Der Flüssigkristall wird mit einer Heatgun erhitzt, damit sich die Substanz verflüssigt. Anschließend wird der Rezipient belüftet, wodurch sich die Poren mit dem Flüssigkristall füllen (Abb. 4.3).

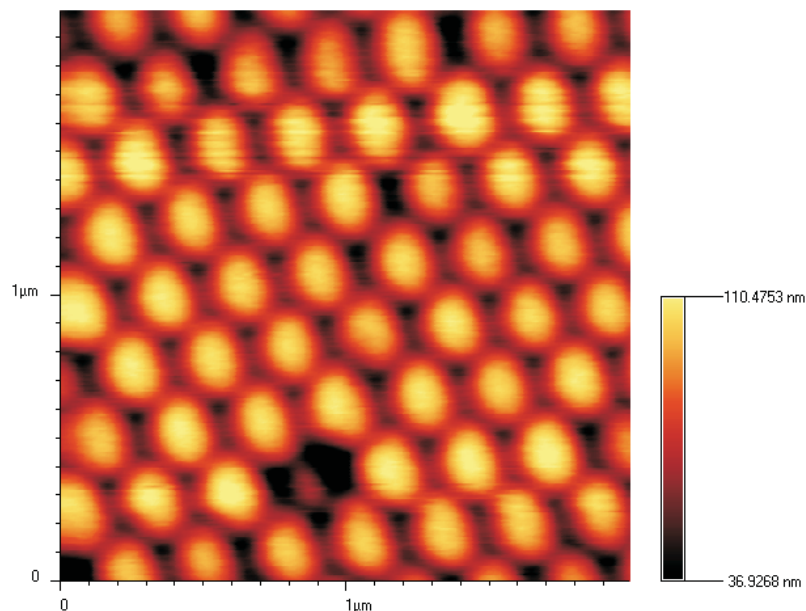


# 5 Verwendete Proben und Substanzen

## 5.1 Kolloidkristalle

### 5.1.1 Kolloidkristalle aus Polymeren

Es gibt bereits einige Arbeiten zu schaltbaren Kolloidkristallen. Jedoch benutzten die Arbeitsgruppen, die sich damit beschäftigen, ausschließlich Kugeln aus  $\text{SiO}_2$  [7]. Um neue Materialien zu erschließen, wurden in dieser Arbeit Polymerkugeln aus Poly(methylmethacrylat) (PMMA) zur Herstellung von Kolloidkristallen verwendet [30], die anschließend mit einem Flüssigkristall infiltriert wurden. In Abbildung 5.1 ist eine AFM–Aufnahme eines Kolloidkristalls aus PMMA–Teilchen mit Durchmessern von 280 nm zu sehen. Für Beugungsexperi-



**Abbildung 5.1:** AFM–Aufnahme eines Kolloidkristalls, welcher aus PMMA–Teilchen mit Durchmessern von 280 nm besteht.

mente wurden kommerziell erhältliche Polystyrol-Kugeln mit 500 nm Durchmesser von der Firma Duke Scientific und PMMA-Kugeln mit 463 nm Durchmesser verwendet.

### 5.1.2 Invertierte Kolloidkristalle aus Zinnsulfid

Zu invertierten Kolloidkristallen gab es bis zum Jahr 2002 keine Arbeiten, die ein Schaltverhalten mit Hilfe von Flüssigkristallen beinhalten. Motiviert durch die theoretischen Vorhersagen von Busch und John [19], dass sich bei einer invertierten Struktur durch die Verwendung eines Flüssigkristalls die photonische Bandlücke öffnen und vollständig schließen lässt, wurden in dieser Arbeit invertierte Kolloidkristalle aus  $\text{SnS}_2$  [30] hergestellt und mit einem Flüssigkristall gefüllt.

## 5.2 Makroporöses Silizium

### 5.2.1 2-D Strukturen

In der Nachrichtentechnik werden Wellenlängen von  $1,3\mu\text{m}$  und  $1,5\mu\text{m}$  verwendet, da bei diesen Wellenlängen die Dämpfung in der Glasfaser am niedrigsten und dadurch die Transmission besonders hoch ist. Um die Eigenschaften von photonischen Kristallen dafür nutzen zu können, benötigt man Bandlücken im infraroten Spektralbereich. In makroporösem Silizium, mit periodisch hexagonal angeordneten Poren (Abb. 2.5) sind Bandlücken bei beiden Wellenlängen bereits realisiert worden [25].

Deshalb wurden 2D-Kristalle aus Silizium untersucht, die am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle an der Saale von Jörg Schilling und Stefan Schweizer hergestellt wurden.

### 5.2.2 3-D Strukturen

Am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik werden auch Proben hergestellt, bei denen der Porendurchmesser mit der Tiefe periodisch moduliert ist (s. Abb. 2.10). Dadurch entsteht eine Bandlücke in der dritten Dimension. Desweiteren wurden Proben verwendet, die eine Störung der Modulationsperiode aufweisen [25]. Es ist bekannt, dass dadurch photonische Zustände innerhalb der Bandlücke entstehen [23, 55], die man mit einer Fabry-Perot-Resonanz vergleichen kann. Bei spektroskopischen Untersuchungen erhält man einen Resonanzpeak innerhalb der Bandlücke. Diese Struktur wurde von Sven Matthias vom MPI in Halle hergestellt.

## 5.3 Flüssigkristalle

Es wurden drei nematische Flüssigkristalle verwendet: Es handelt sich um 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB oder auch K15, Abb. 5.2), die nematische Mischung E7 (51% 5CB, 25% 7CB, 16% 8OCB, 8% 5CT) von der Firma Merck und den glasartig erstarrenden Flüssigkristall ASY10, welcher im Arbeitskreis von Prof. Picken (TU Delft) synthetisiert wurde (Abb. 5.3). 5CB hat einen Klärpunkt bei  $T_C = 34,6^\circ\text{C}$ . Bei  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen wurde 5CB benutzt,

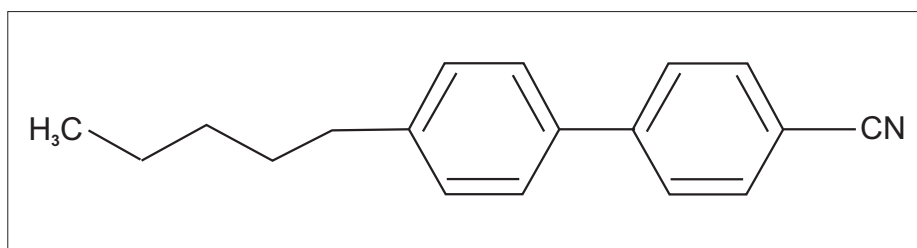


Abbildung 5.2: Strukturformel von 5CB.

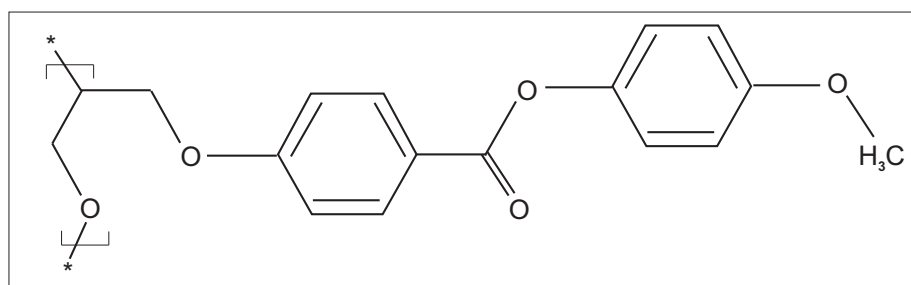


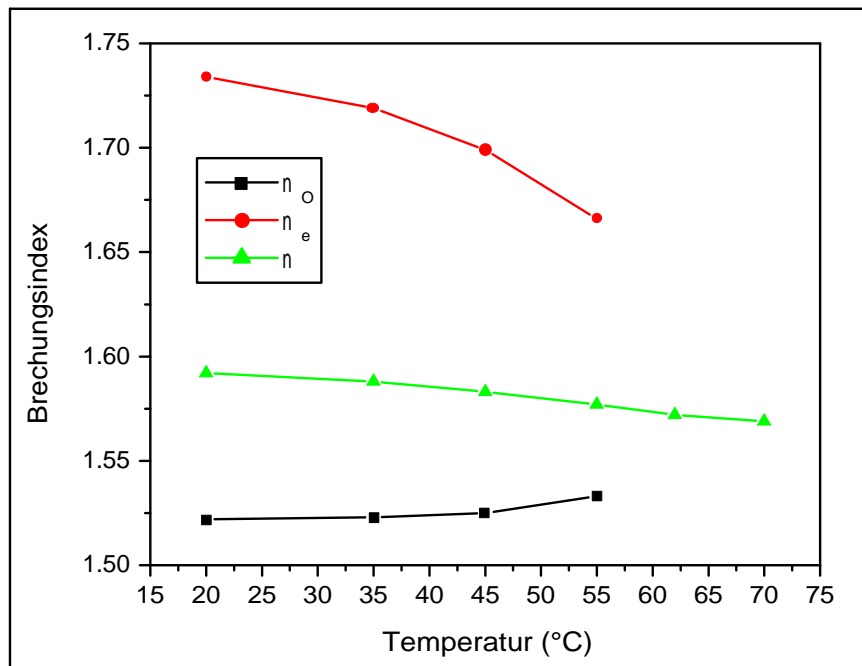
Abbildung 5.3: Strukturformel von ASY10.

welches an der ersten Position in der Alkylkette ( $\alpha$ -Position) deuteriert ist. Dieser Flüssigkristall wurde von Prof. Mary Neubert und Julie Kim von der Kent State University in Ohio synthetisiert und uns zur Verfügung gestellt. Bei E7 handelt es sich um eine Mischung, in der 5CB enthalten ist, die aber einen größeren Temperaturbereich der nematischen Phase als 5CB besitzt. E7 wird häufig in Flüssigkristallanzeigen verwendet und hat einen Klärpunkt bei  $T_C = 60,5^\circ\text{C}$ . ASY10 besitzt eine Glasübergangstemperatur bei  $T_G = 46^\circ\text{C}$  und geht bei  $T_C = 137^\circ\text{C}$  von der nematischen Phase in die isotrope Phase über. Die Brechungsindizes von E7 und ASY10 wurden temperaturabhängig mit Hilfe einer Keilzelle bei einer Wellenlänge von 633 nm bestimmt (Abb. 5.4-5.5, Tab. 5.1-5.2). Unterhalb des Klärpunktes wurde für jede Temperatur aus dem ordentlichen und dem außerordentlichen Brechungsindex der mittlere

Brechungsindex nach folgender Gleichung berechnet:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1}{3}(n_e^2 + 2n_o^2)} \quad (5.1)$$

Oberhalb des Klärpunktes ist keine Mittelung notwendig, da der Flüssigkristall in der isotropen Phase keine doppelbrechenden Eigenschaften besitzt.

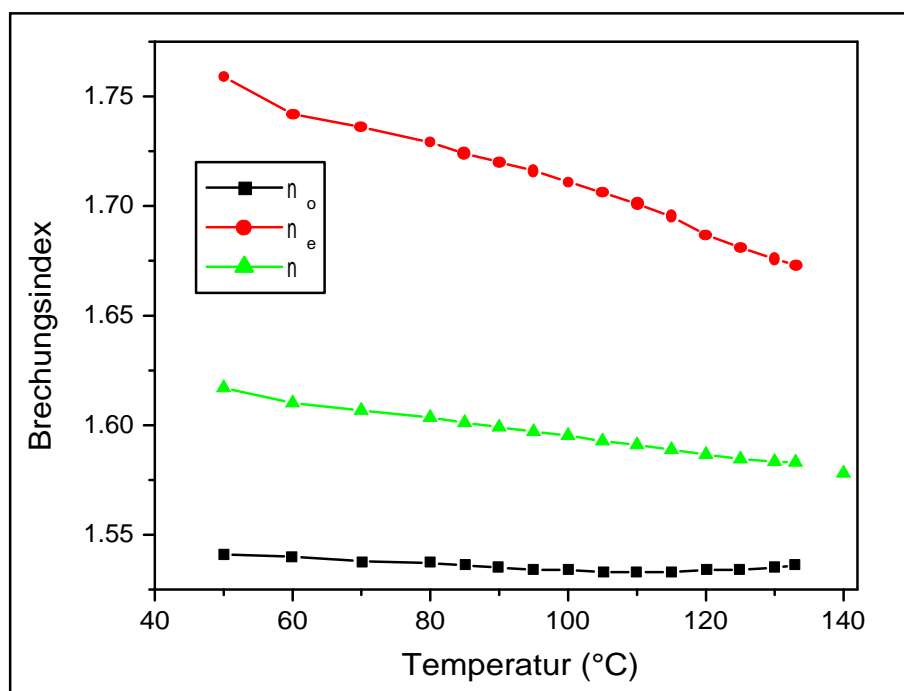


**Abbildung 5.4:** Experimentell bestimmte Werte der ordentlichen  $n_o$  und außerordentlichen  $n_e$  Brechungsindizes von E7 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die mittleren Brechungsindizes  $\bar{n}$  unterhalb des Klärpunktes wurden berechnet.

**Tabelle 5.1:** Brechungsindizes von E7 bei 633 nm:

| Temperatur (°C) | $n_o$ | $n_e$ | $\bar{n}$ |
|-----------------|-------|-------|-----------|
| 20              | 1,522 | 1,734 | 1,592     |
| 35              | 1,523 | 1,719 | 1,588     |
| 45              | 1,525 | 1,699 | 1,583     |
| 55              | 1,533 | 1,666 | 1,577     |
| 62              |       |       | 1,572     |
| 70              |       |       | 1,569     |

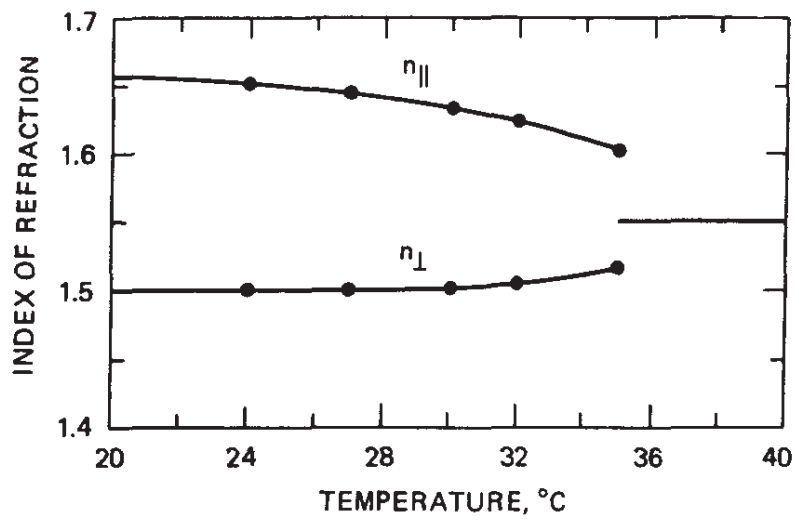
Die Werte für die Brechungsindizes von 5CB wurden der Literatur entnommen [42]. Abbildung 5.6 zeigt die temperaturabhängigen Brechungsindizes von 5CB bei einer Wellenlänge von  $4,45 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 5.5:** Experimentell bestimmte Werte der ordentlichen  $n_o$  und außerordentlichen  $n_e$  Brechungsindizes von ASY10 in Abhängigkeit von der Temperatur.

**Tabelle 5.2:** Brechungsindizes von ASY10 bei 633 nm:

| Temperatur (°C) | $n_o$ | $n_e$ | $\bar{n}$ |
|-----------------|-------|-------|-----------|
| 140             |       |       | 1,578     |
| 133             | 1,536 | 1,673 | 1,582     |
| 130             | 1,535 | 1,676 | 1,583     |
| 125             | 1,534 | 1,681 | 1,584     |
| 120             | 1,534 | 1,687 | 1,586     |
| 115             | 1,533 | 1,695 | 1,588     |
| 110             | 1,533 | 1,701 | 1,590     |
| 105             | 1,533 | 1,706 | 1,592     |
| 100             | 1,534 | 1,711 | 1,595     |
| 95              | 1,534 | 1,716 | 1,596     |
| 90              | 1,535 | 1,720 | 1,599     |
| 85              | 1,536 | 1,724 | 1,601     |
| 80              | 1,537 | 1,729 | 1,603     |
| 70              | 1,538 | 1,736 | 1,606     |
| 60              | 1,540 | 1,742 | 1,610     |
| 80              | 1,541 | 1,759 | 1,616     |



**Abbildung 5.6:** Werte der ordentlichen  $n_o$  und außerordentlichen  $n_e$  Brechungsindizes von 5CB in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Wellenlänge von  $4,45 \mu\text{m}$  [42].

# 6 Experimente

## 6.1 Beugungsexperimente an photonischen Kristallen

Kristalle, die aus Atomen zusammengesetzt sind, können mit Röntgenbeugungsexperimenten untersucht werden, um Informationen über die Symmetrie und den Kristallaufbau zu erhalten. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt im Bereich der Gitterkonstante der zu untersuchenden Kristalle. Meist werden die Bragg'sche Drehkristallmethode, die Laue- und die Debye-Scherrer-Technik verwendet. Sie alle basieren auf der Bragg-Beugung (Abschnitt 9.2). Diese Techniken können auch für photonische Kristalle verwendet werden, wenn die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung der Gitterkonstanten angepasst wird. Bei photonischen Kristallen ist das demnach Licht mit einer kleineren Wellenlänge als die Gitterkonstante. Im folgenden Abschnitt wird die Kossel-Technik beschrieben, mit der photonische Kristalle aus 2D makroporösem Silizium und getrocknete Kolloidkristalle aus monodispersen Polystyrol-Kugeln mit einem Durchmesser von 500 nm untersucht wurden.

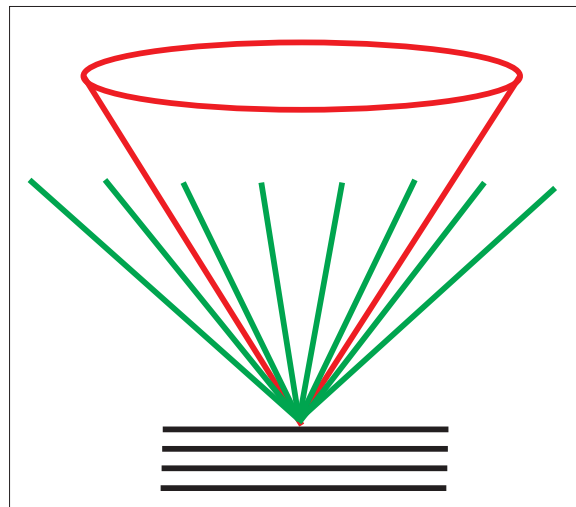
### 6.1.1 Bildung von Kossellinien

Bestrahlt man einen photonischen Kristall mit konvergentem monochromatischem Licht, so kann man in Transmission (sowie in Reflexion) ein interessantes Phänomen beobachten: unterschiedlich dunkle (helle) Kreise und Ellipsen entstehen vor einem diffus hellen (dunklen) Hintergrund. Diese Kreise und Ellipsen nennt man Kossellinien [32]. Sie bilden sich aufgrund der Bragg-Reflexionsbedingung:

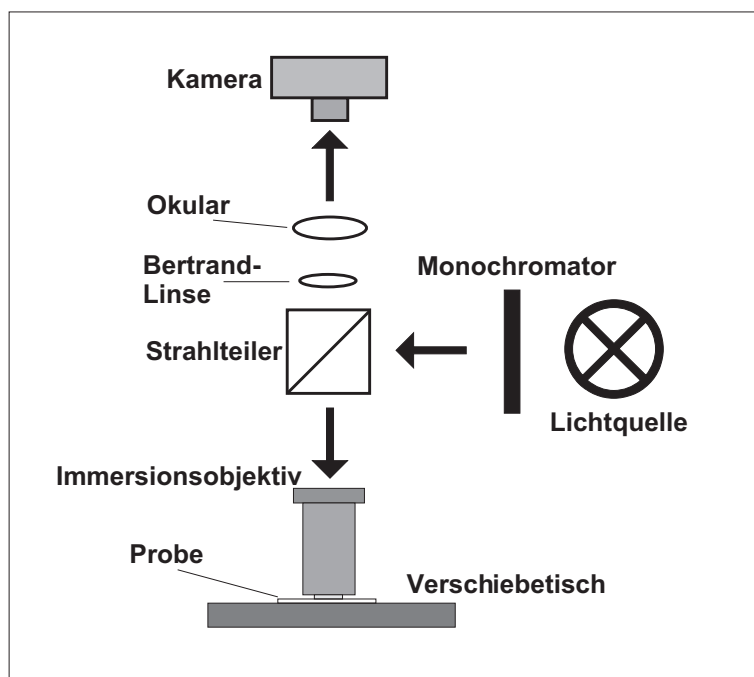
$$m \cdot \lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin \Theta \quad \forall m \in \mathbb{N} \quad (6.1)$$

Die Größe  $\lambda$  bezeichnet die Wellenlänge des Lichts,  $d_{(hkl)}$  den Netzebenenabstand mit den Miller-Indizes  $(hkl)$  und  $\Theta$  den Reflexionswinkel.

Die Existenz dieser „Gitterquelleninterferenzen“ wurden 1924 von Walter Kossel vorhergesagt. Das erste mal wurde sie 1934 beobachtet. Die theoretische Interpretation im Kontext der dynamischen Röntgeninterferenztheorie wurde 1935 durch Max von Laue [33] gegeben. Die Anordnung und die Ausdehnung der Kossellinien sind abhängig von der Gitterkonstanten,



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung zur Bildung von Kossellinien. Konvergentes Licht (grün) trifft auf die Netzebenen des Kristallgitters. In Reflexion entsteht dann ein Kosselkegel (rot).



**Abbildung 6.2:** Schematische Zeichnung einer Kosselapparatur. Durch das Einsetzen einer Bertrand-Linse entsteht aus dem orthoskopischen ein konoskopischer Strahlengang, bei dem nicht die Bildebene, sondern die Brennebene des Objektivs auf die Kamera abgebildet wird.

der Symmetrie und der Raumgruppe der photonischen Kristalle. Mit der Kosselmethode ist es möglich, diese Kristallparameter zu bestimmen. In Abbildung 6.1 ist die Bildung der Kossellinien schematisch dargestellt. Das aus allen Richtungen einfallende Licht wird gemäß der Bragg-Bedingung gestreut, so dass eine Netzebenenschar einen kreisförmigen Ring bildet. Da

in einem Kristall mehrere Netzebenen existieren, und jede Netzebenenschar, die die Braggbedingung erfüllt, einen Kosselkegel bildet, besteht ein Kosseldiagramm aus einer Vielzahl von Kreisen und Ellipsen.

Zur Aufnahme der Kosseldiagramme wurde ein Polarisationsmikroskop verwendet (Abb. 6.2), in das eine Bertrand-Linse eingebaut war, um die Brennebene des Objektivs zu betrachten (konoskopischer Strahlengang). Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, hinter der ein Interferenzfilter als Monochromator positioniert wurde. Da für die Aufnahme von Kossellinien konvergentes Licht benötigt wird, wurde ein Immersionsobjektiv mit 125-facher Vergrößerung benutzt.

## 6.2 Untersuchung von Kolloidkristallen im sichtbaren Spektralbereich

### 6.2.1 Temperaturabhängiges Schalten von Kolloidkristallen

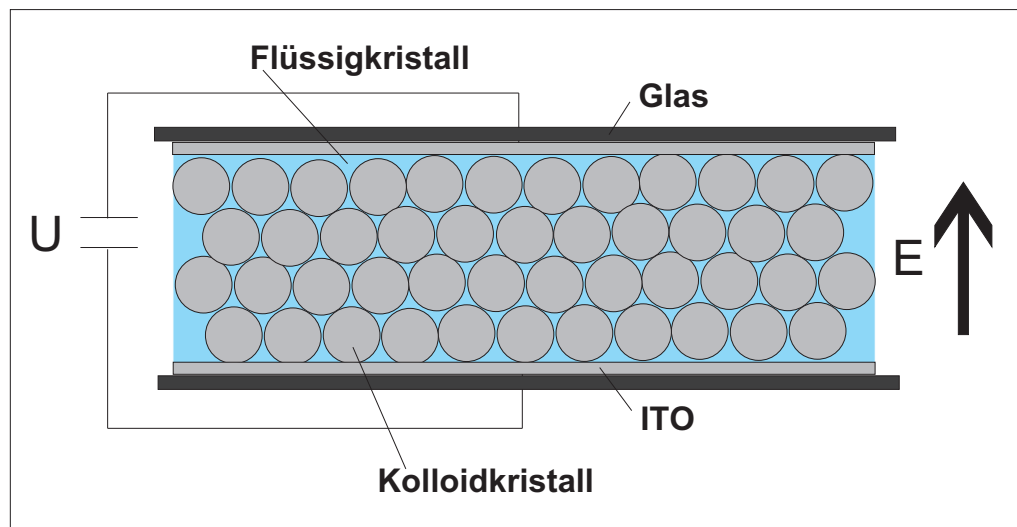
Thermotrope Flüssigkristalle haben die Eigenschaft, dass ihr Brechungsindex von der Temperatur abhängt (Abschnitt 2.2). Da die Bandlücke eines photonischen Kristalls direkt von den Brechungsindizes seiner Komponenten abhängt, ist es möglich, die Bandlücke durch Veränderung der Temperatur zu schalten, wenn der Kristall einen Flüssigkristall enthält. Es wurden Versuche an Kolloidkristallen aus Polymethymetacrylat (PMMA) und an invertierten Kolloidkristallen aus  $\text{SnS}_2$  durchgeführt. Die Kolloidkristalle aus PMMA und die invertierten Kolloidkristalle aus  $\text{SnS}_2$  wurden mit dem nematischen Flüssigkristall E7 infiltriert (s. Abschnitt 4.1). Beide Systeme zeigten Braggreflexion im Bereich des sichtbaren Lichts, welche mit dem Photospektrometer Instaspec IV der Firma LOT-Oriel in Reflexion in  $[111]$ -Richtung untersucht wurde. Die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von  $0,1^\circ\text{C}$  durch einen Mikroskopheiztisch mit einer Kontrolleinheit FP5 (Firma Mettler) eingestellt.

### 6.2.2 Elektrisches Schalten von Kolloidkristallen

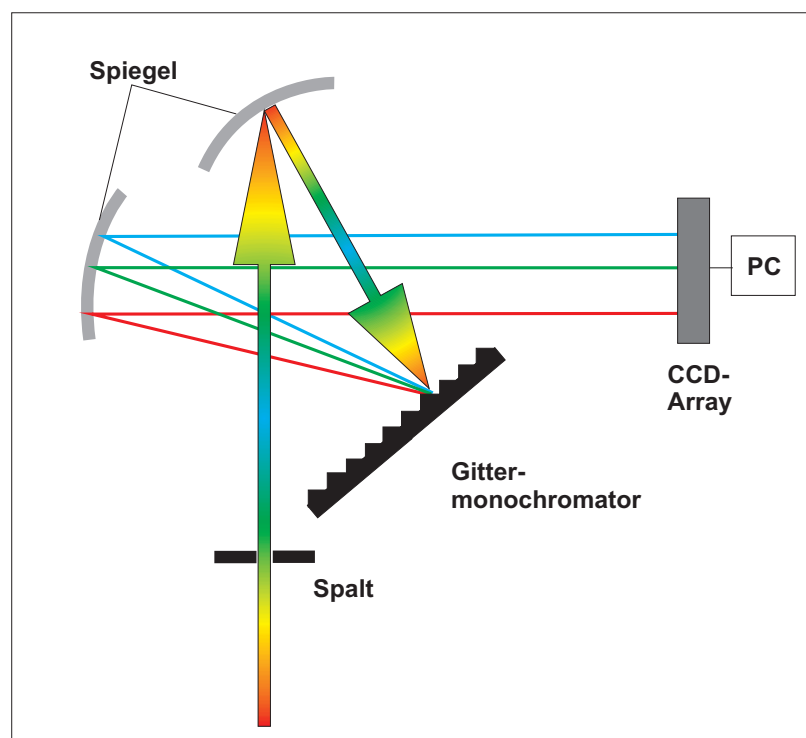
Der mit Flüssigkristall gefüllte Kolloidkristall befindet sich zwischen zwei mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glasplatten (Abb. 6.3). Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes, richten sich die Moleküle in Richtung des Feldes aus (s. Abschnitt 2.2). Durch die Änderung des Brechungsindex des Flüssigkristalls verändert sich die Bandlücke des photonischen Kristalls. Es wurden Versuche an infiltrierten Kolloidkristallen aus PMMA gemacht, welche mit E7 gefüllt waren. Messungen an invertiertem  $\text{SnS}_2$  sind nicht möglich, da es sich bei dem Material um einen polykristallinen Halbleiter handelt, welcher leitfähig ist.

### 6.2.3 Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich

Im sichtbaren Spektralbereich wurden die Proben in einem Mikroskop untersucht. Dies ermöglicht die Aufnahme von Reflexionsspektren unter einem Lotwinkel von  $0^\circ$ . Ein weiterer Vorteil des Mikroskops ist die Tatsache, dass man Spektren von sehr kleinen Bereichen im Kristall aufnehmen kann. Dies kann bei Kolloidkristallen notwendig sein, da die einkristallinen Bereiche meist sehr klein sind. Auf das Mikroskop wurde ein Photospektrometer vom Typ Oriel Instaspec IV montiert. Das Photospektrometer besteht aus einem Spalt, zwei Hohlspiegeln und einem Gittermonochromator (Abb. 6.4). Das von der Probe reflektierte Licht geht



**Abbildung 6.3:** Schematische Darstellung einer Sandwich-Zelle zum Anlegen von elektrischen Feldern. Die Glasplatten sind mit leitfähigem Indiumzinnoxid beschichtet. In der Zelle sind die Zwischenräume eines Kolloidkristalls (grau) mit einem Flüssigkristall (blau) gefüllt.

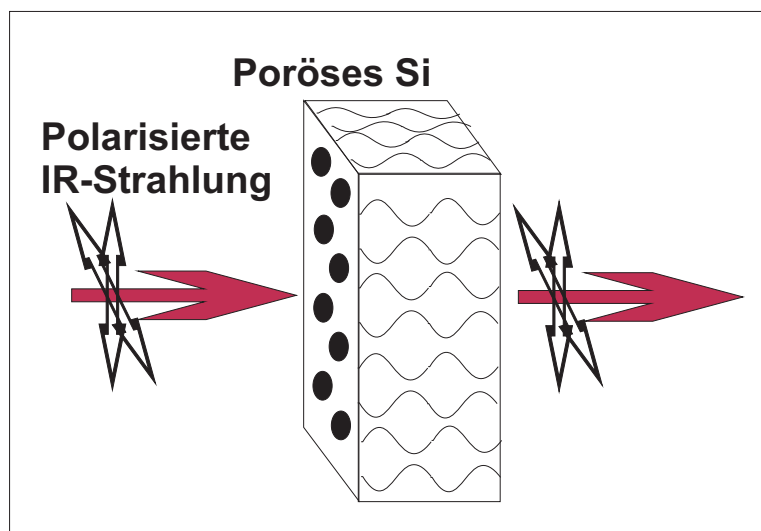


**Abbildung 6.4:** Funktionsweise eines Photospektrometers. Das Licht fällt durch den Spalt auf einen Hohlspiegel und von dort auf einen Monochromator, der das Licht spektral unterteilt. Das Spektral aufgelöste Licht wird von einem weiteren Hohlspiegel auf ein Array von CCD-Photodioden geworfen, welche die Lichtintensitäten in elektrische Signale umwandeln.

durch einen Spalt und trifft auf den ersten Hohlspiegel, welcher das Licht auf einen Gittermonochromator reflektiert. Dieser zerlegt das auftreffende Licht in seine spektralen Anteile, die von dem zweiten Hohlspiegel auf ein Array von Photodioden reflektiert werden. Die Photodioden wandeln die Lichtintensitäten der einzelnen Wellenlängen in elektrische Signale um.

## 6.3 Untersuchung von makroporösem Silizium im infraroten Spektralbereich

### 6.3.1 Temperaturabhängiges Schalten von 3D makroporösem Silizium

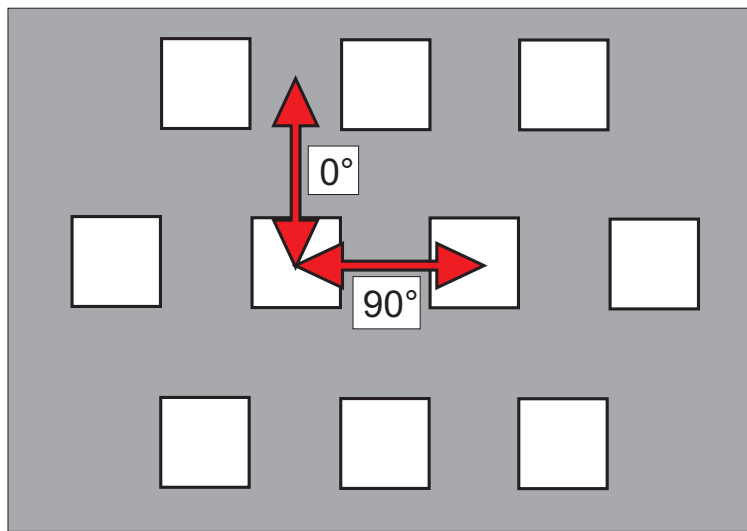


**Abbildung 6.5:** Aufnahme von Transmissionsspektren von makroporösem Silizium mit modulierten Poren. Es wird polarisationsabhängig entlang der Porenachse gemessen.

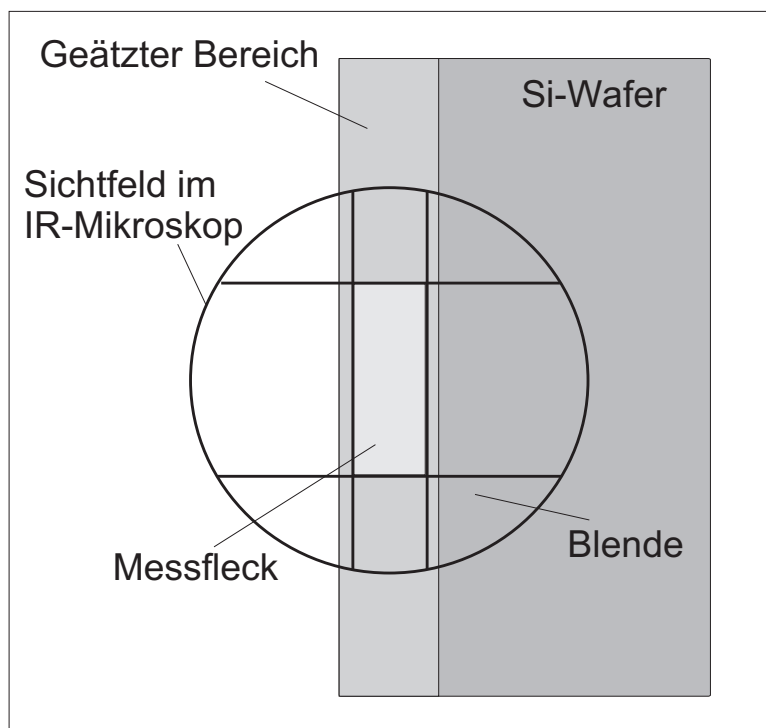
Die Spektren wurden in Transmission entlang der Porenachse aufgenommen (Abb. 6.5). Dabei wurde polarisierte IR-Strahlung verwendet. Zur Temperaturkontrolle diente ein Eisenblock, in dem ein Thermoelement und ein Thermofühler eingebettet waren. Als Kontrolleinheit diente ein TTK-Heizregler (Firma Paar).

### 6.3.2 Temperaturabhängiges Schalten von 2D makroporösem Silizium

Transmissionsmessungen 2D- und 3D-Strukturen entlang der  $\Gamma$  – K- und  $\Gamma$  – M-Richtung stellen generell ein Problem dar. Für derartige Messungen muss ein schmaler Steg aus der Probe herauspräpariert werden, dessen Kanten sehr glatt sein müssen, damit es nicht zu Oberflächenstreuungen beim Ein- oder beim Austritt der Lichtstrahlen kommt. Daher wurden Reflexionsmessungen an diesen Strukturen durchgeführt. Der photonische Kristall wurde entlang der  $\Gamma$ K Richtung gebrochen und unter Vakuum mit dem nematischen Flüssigkristall 5CB gefüllt (s. Abschnitt 4.2). Die Messung erfolgte in Reflexion mit einem Infrarot-Mikroskop

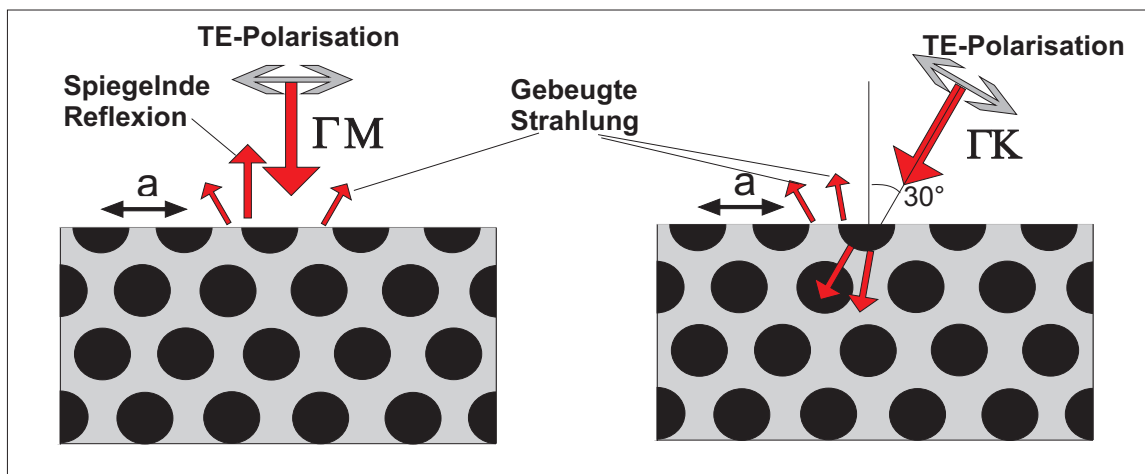


**Abbildung 6.6:** Definition der Polarisationsrichtung bei den dreidimensionalen Strukturen. Die Pfeile geben die Richtung des elektrischen Feldes an.



**Abbildung 6.7:** Schematische Darstellung des Sichtfeldes in einem IR-Mikroskop. Die schmale hellgraue Fläche symbolisiert den Bereich, der mit der IR-Strahlung bestrahlt wurde, um ein Reflexionsspektrum zu erhalten.

senkrecht zur Bruchkante in  $\Gamma M$ -Richtung mit TE-polarisierter Infrarotstrahlung. Mit der Hilfe von Blenden im Strahlengang wurde ein Ausschnitt des Sichtfeldes untersucht (Abb. 6.7). Aufgrund des Cassegrain-Objektives (s. Abschnitt 6.3.3) fällt das Licht unter einem Winkel von ca.  $30^\circ$  auf die Probe. Dies hat zur Folge, dass nicht exakt in  $\Gamma M$ -Richtung gemessen wird, sondern unter einem Winkel von  $30^\circ$ , was der  $\Gamma K$ -Richtung entspricht (Abb. 6.8). Nach Snellius sollte das Licht nach dem Auftreffen auf der Oberfläche durch Brechung in einem exakt zu berechnenden Winkel zum Lot hin abgelenkt werden. Weil die Bruchkante genau durch eine Porenreihe führt, und dadurch eine Rauigkeit im Bereich der betrachteten Wellenlängen besitzt, kommt es zu einer Beugung der einfallenden Lichtstrahlung in einer nicht exakt bestimmbar Winkelverteilung. Zusätzlich kommt es im Kristall zu einer Beugung der Lichtstrahlung in Vorwärtsrichtung (Laue-Fall). Bei Erfüllung der Braggbedingung wird das Licht in der Rückwärtsrichtung gebeugt (Bragg-Fall) und detektiert. Bei einem Lichteinfall von  $30^\circ$  wird demnach keine exakte Kristallrichtung untersucht. Die detektierten Lichtstrahlen wurden im und am Kristall mehrfach gebeugt.

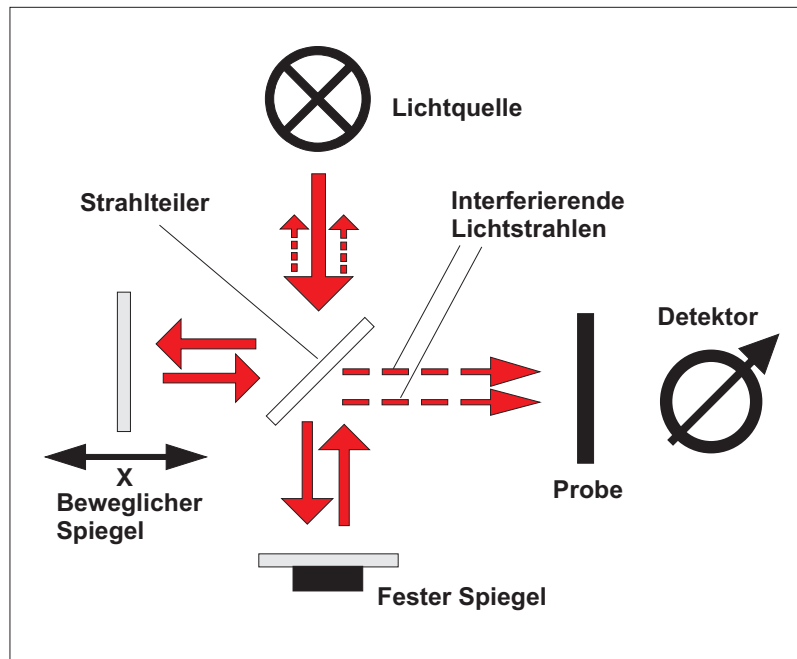


**Abbildung 6.8:** Bestrahlung eines 2D Kristalls mit hexagonaler Symmetrie mit TE-Polarisierter IR-Strahlung. Die Bruchkante liegt in der  $\Gamma K$ -Richtung. Links: In  $\Gamma M$ -Richtung. Im Spektralbereich der fundamentalen Bandlücken wird das Licht spiegelnd reflektiert. Es treten außerdem Beugungseffekte auf. Rechts: Unter einem Winkel von  $30^\circ$  zur  $\Gamma M$ -Richtung, was der  $\Gamma K$ -Richtung entsprechen würde. Nach Snellius sollte dieser Strahl in der Probe zum Lot hin abgelenkt werden. Da die Bruchkante keine glatte Oberfläche besitzt, sondern durch eine Porenreihe geht, werden diese Strahlen in einer gewissen Winkelverteilung gebeugt, und schließlich bei Erfüllung der Bragg-Bedingung reflektiert.

Da es sich bei Silizium um einen Halbleiter handelt, der in diesem Fall aufgrund seiner Dotierung leitfähig ist, ist es nicht möglich, elektrische Felder anzulegen, um eine Umorientierung der Flüssigkristallmoleüle zu erreichen und dadurch die optische Eigenschaften der Struktur zu verändern.

### 6.3.3 Infrarot–Spektroskopie

Für Untersuchungen im infraroten Spektralbereich wurde ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR–Spektrometer) benutzt. Das Kernstück des FTIR–Spektrometers ist ein Michelson–Interferometer (Abb. 6.9). Dabei trifft weißes Licht auf einen Strahlteiler. Die bei-



**Abbildung 6.9:** Darstellung eines Michelsoninterferometers als Kernstück eines FTIR–Spektrometers. Licht (rote Pfeile) wird an einem Strahlteiler geteilt und von zwei Spiegeln reflektiert, so dass der Strahlteiler ein weiteres Mal passiert wird, und die Strahlen zur Interferenz gelangen. Durch kontinuierliche Verschiebung eines Spiegels werden immer andere Wellenlängen zu konstruktiver und destruktiver Interferenz gebracht.

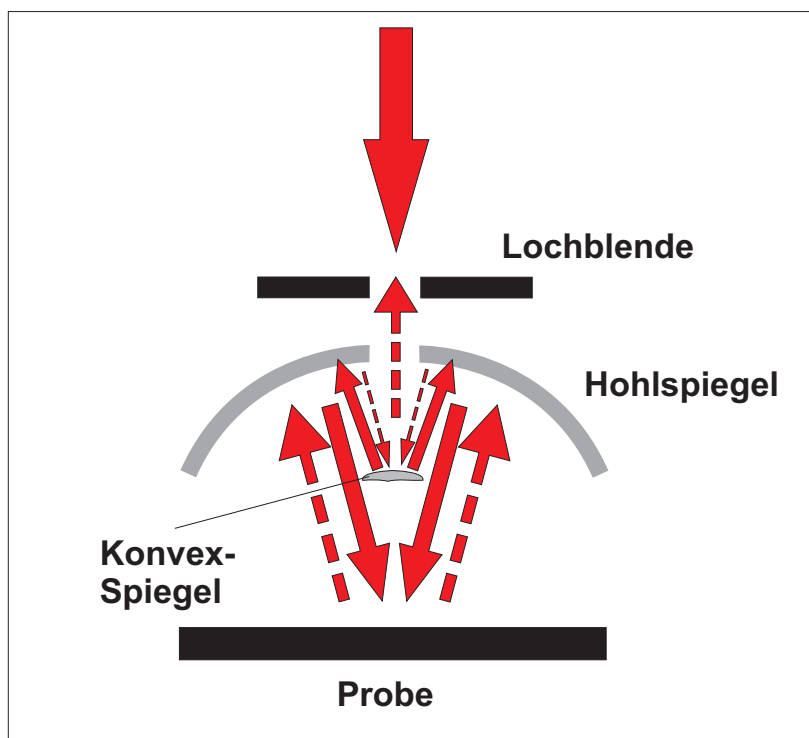
den Lichtstrahlen treffen jeweils auf einen Spiegel und werden reflektiert. Der Strahlteiler wird ein weiteres Mal passiert, und die beiden Strahlen kommen zur Interferenz. In diesem Fall ist der eine Spiegel fest montiert, während der andere beweglich ist. Bewegt man den Spiegel in eine Richtung, so erreicht man eine Weglängendifferenz  $\Delta l$  der beiden Lichtstrahlen. Wellenlängen mit  $\Delta l = m\lambda$  interferieren konstruktiv und werden verstärkt, wogegen Wellenlängen mit  $\Delta l = (m + \frac{1}{2})\lambda$  destruktiv interferieren und sich auslöschen. Bei einer ständigen Bewegung des Spiegels ändert sich  $\Delta l$  stetig, und damit werden immer andere Wellenlängen verstärkt oder ausgelöscht. Der Detektor im Spektrometer misst die Intensitäten aller ankommenden Wellenlängen integral. Man erhält dann ein Intensitätsspektrum  $I$  in Abhängigkeit von der Spiegelposition  $x$ . Betrachtet man die Interferenz der beiden Lichtstrahlen mathematisch, so ist dieses Spektrum  $I(x)$  die Fouriertransformierte des Spektrums im Frequenzraum. Durch eine Rücktransformation von  $I(x)$  mit Hilfe eines Computers erhält man schließlich das Spektrum im Frequenzraum.

## Transmissionsmessungen

Das Infrarotspektrometer ist vom Typ Equinox 55 (Firma Bruker). Für eine Transmissionsmessung wurde die Probe in den Strahlengang gebracht, in dem die Strahlen zur Interferenz gelangen. Das Probenspektrum wird anschließend durch ein Referenzspektrum, welches ohne Probe aufgenommen wurde, geteilt. Die Messungen fanden in einem Spektralbereich von  $1,5\mu\text{m}$  bis  $20\mu\text{m}$  statt. Als Lichtquelle diente ein Stab aus Siliziumcarbid (SiC), der Strahlteiler bestand aus Kaliumbromid (KBr) und der Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS).

## Reflexionsmessungen

Für Reflexionsmessungen wurde ein Infrarot-Mikroskop benutzt. Im infraroten Spektralbereich nutzt man spezielle Cassegrain-Spiegelobjektive (Abb. 6.10). Diese bestehen aus einem



**Abbildung 6.10:** Darstellung eines Cassegrain-Objektivs. Das Licht fällt durch das Loch im Hohlspiegel und wird von einem Konvexspiegel auf den Hohlspiegel reflektiert, von dort aus auf die Probe fokussiert. Von der Probe wird das Licht reflektiert, nimmt den Weg zurück durch das Objektiv und wird detektiert.

Hohlspiegel mit einem Loch in der Mitte. Durch dieses Loch fällt das Licht und wird von einem kleinen Konvexspiegel auf den Hohlspiegel reflektiert. Dieser fokussiert das Licht anschließend auf die Probe. Das Licht, welches von der Probe reflektiert wird, nimmt den gleichen Weg zurück und wird detektiert. Die Lichtstrahlen werden unter einem kleinen Öffnungs-

winkel von  $30^\circ$  auf die Probe eingestrahlt. Bei Messungen an photonischen Kristallen kann es daher zu einer leichten „Verschmierung“ der Bandkanten kommen. Als Referenz diente ein Goldspiegel. Im Unterschied zur Transmissionsmessung wurde ein mit Stickstoff gekühlter Quecksilber–Cadmium–Tellurid (MCT) Detektor benutzt.

## 6.4 Deuterium–NMR–Messungen an 2D und 3D makroporösem Silizium

Um Informationen über die Orientierungsverteilung der Flüssigkristallmoleküle in den Poren von 2D makroporösem Silizium zu bekommen, wurden die Poren mit  $\alpha$ -deuteriertem 5CB gefüllt. Der Siliziumwafer wurde in 2mm x 2mm quadratische Stücke zerschnitten und in einem NMR–Röhrchen gestapelt (Abb. 6.11).

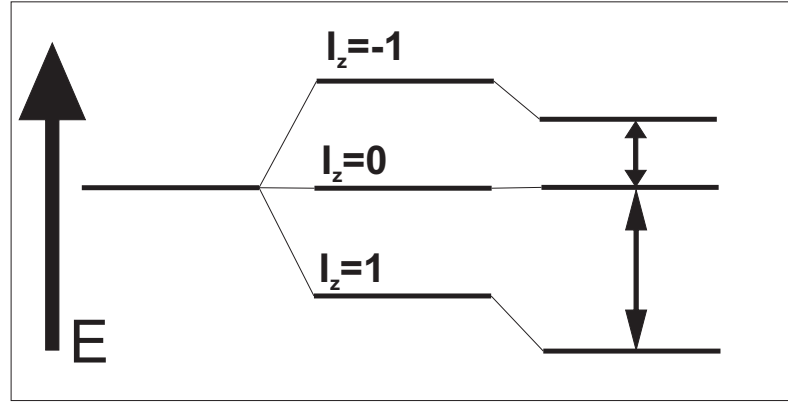


**Abbildung 6.11:** Fotografie eines NMR–Röhrchens gefüllt mit Scheiben aus photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium.

### 6.4.1 Bestimmung der Orientierungsfernordnung von Flüssigkristallen mit Deuterium–NMR

Für NMR–Experimente können Proben genutzt werden, deren Atomkerne ein magnetisches Moment besitzen. Die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld des NMR–Spektrometers führt zu äquidistanten Zeemann Energieniveaus. Eine elektromagnetische Welle im Radiofrequenzbereich induziert Übergänge zwischen diesen Energieniveaus, wenn die Frequenz identisch mit der Larmorfrequenz des Atomkerns ist. Bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T beträgt die Frequenz für Deuterium 6,5 MHz, bei 4,7 T beträgt sie ca. 30 MHz. Für Deuterium

bewirkt die Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Kerns mit dem Gradienten des elektrischen Feldes eine zusätzliche Verschiebung der Zeeman-Energieniveaus (Abb. 6.12). Das



**Abbildung 6.12:** Zusätzliche Verschiebung der Zeeman-Energieniveaus aufgrund der Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Kerns mit dem Gradienten des elektrischen Feldes.

NMR-Signal ist deshalb verbreitert oder in mehrere Linien aufgespalten. In starren, völlig einheitlich orientierten Molekülen spaltet das NMR-Signal in zwei Linien auf mit dem Abstand:

$$\Delta\nu = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{h} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta_0 - 1) \quad (6.2)$$

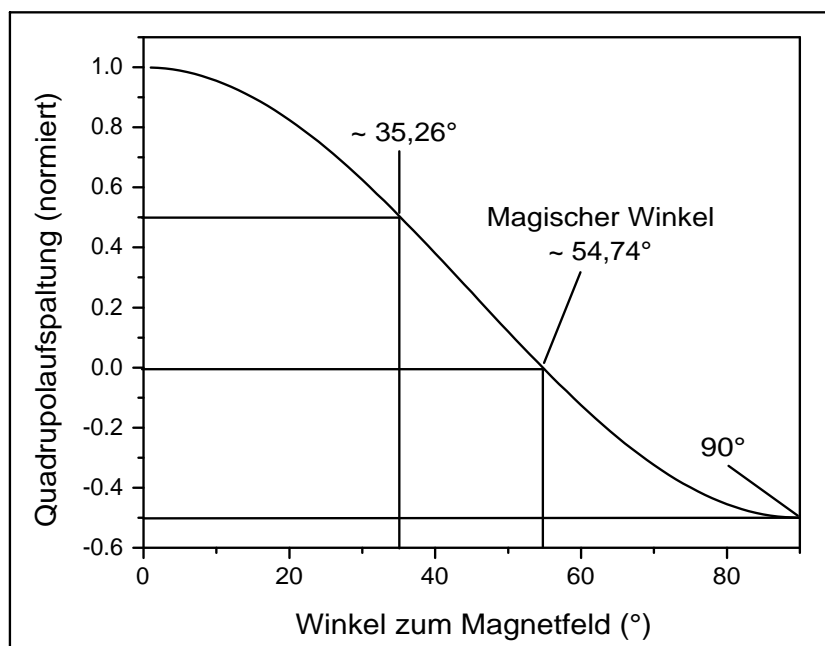
Dabei ist  $e^2 q Q / h$  die statische Quadrupolkopplungskonstante. In einer Alkylkette liegt sie beispielsweise bei 165 kHz.  $\vartheta_0$  ist der Winkel zwischen der Symmetrieachse des elektrischen Feldgradiententensors und dem externen Magnetfeld. In deuterierten Flüssigkristallen ist der elektrische Feldgradiententensor typischerweise parallel zur C–D Bindung. Aufgrund dieser Umstände ist die  $^2\text{H}$ –NMR-Spektroskopie eine elegante experimentelle Methode zur Bestimmung der Orientierungsfernordnung von Flüssigkristallen [35, 36, 37]. Man benötigt für eine derartige Messung einen Flüssigkristall, der an einer Stelle deuteriert ist. Die Aufspaltung ist abhängig von dem Winkel  $\vartheta$  der Flüssigkristallmoleküle zum permanenten Magnetfeld des NMR-Spektrometers:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2} \Delta\nu_0 (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (6.3)$$

Dabei ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen dem Direktor  $\mathbf{n}$  und dem externen Magnetfeld und

$$\Delta\nu_0 = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{h} \frac{1}{2} \left[ S \left\langle \frac{1}{2} (\cos^2 \beta - 1) \right\rangle + \frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy}) \langle \sin^2 \beta \cos 2\alpha \rangle \right]. \quad (6.4)$$

Die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen die Azimut- und Polarwinkel, welche von der Symmetrieachse des elektrischen Feldgradiententensors und der Moleküllängsachse geformt werden. Die



**Abbildung 6.13:** Normierte Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Winkel des Direktors zum Magnetfeld.

Größe  $S$  ist der Ordnungsparameter (vgl. 2.24):

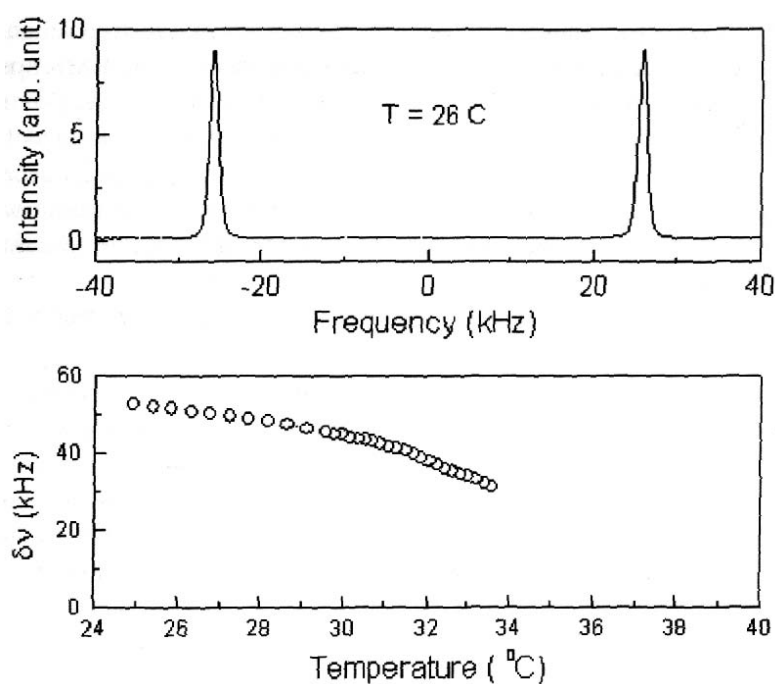
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (6.5)$$

Dabei ist  $\Theta$  der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem Direktor  $\mathbf{n}$ . ( $S_{xx} - S_{yy}$ ) bezeichnet den Ordnungsgrad der molekularen Biaxialität und beschreibt die Abweichung des Moleküls von einer perfekten zylindrischen Symmetrie. Abbildung 6.13 zeigt die normierte Quadrupolaufspaltung, die nach der Gleichung

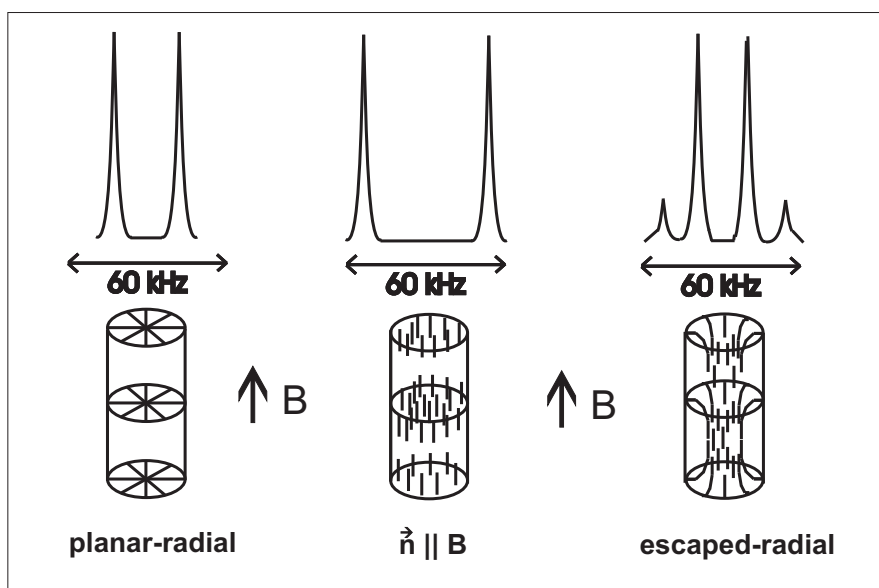
$$\Delta\nu_{\text{norm}} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad (6.6)$$

berechnet wurde. Bei  $\Theta = 0^\circ$  ist die Aufspaltung maximal. Bei  $\Theta = 90^\circ$  beträgt sie  $-1/2$ . Diese Aufspaltung ist jedoch nicht unterscheidbar von der Quadrupolaufspaltung  $+1/2$ , welche dem Winkel  $\Theta = 35,26^\circ$  zuzuordnen ist. Quadrupolaufspaltungen von 0 bis  $1/2$  lassen sich daher nicht eindeutig einem Winkel  $\Theta$  zuordnen. Ebenso ist eine einheitliche Orientierung unter dem „magischen Winkel“  $\Theta = 54,74^\circ$  nicht von einer isotropen Verteilung über alle Winkel zu unterscheiden. In beiden Fällen tritt keine Aufspaltung im  $^2\text{H}$  – NMR – Signal auf.

Abbildung 6.14 zeigt ein  $^2\text{H}$  – NMR – Signal des Flüssigkristalls 5CB, bei dem der Direktor  $\mathbf{n}$  der Flüssigkristallmoleküle in Richtung des Magnetfeldes zeigt [37]. Bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt die



**Abbildung 6.14:**  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum von dem nematischen Flüssigkristall 5CB bei vollständiger Orientierung des Direktors zum Magnetfeld (oben), und die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung (unten)[37]. Bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt die Aufspaltung  $\Delta\nu = 53$  kHz.



**Abbildung 6.15:** Beispiele für  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren mit schematischen Zeichnungen der zugehörigen Direktorfelder in zylindrischen Poren [37].

Aufspaltung  $\Delta\nu = 53$  kHz. Die Quadrupolaufspaltung nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Befindet sich der Flüssigkristall in der isotropen Phase, so verschwindet die Quadrupolaufspaltung. Die Intensitätsverteilung des  $^2\text{H}$  – NMR–Signals gibt die Verteilung der Orientierungen  $f(\vartheta)$  gemittelt über die gesamte Probe an. In Abbildung 6.15 sind einige Beispiele für Intensitätsverteilungen mit zugehörigen Direktorfeldern dargestellt. In dieser Arbeit wurden ein Bruker AMX 300 und ein Bruker AMX 500 NMR–Spektrometer mit einem permanenten Magnetfeld von 7 T bzw. 14 T benutzt. Die Larmorfrequenz von Deuteriumkernen liegt für 7 T bei 46,07 MHz und für 14 T bei 76,77 MHz.

### 6.4.2 Theoretische Berechnung von Direktorfeldern zur Interpretation der Deuterium–NMR–Spektren

Um die experimentell gemessenen  $^2\text{H}$  – NMR–Spektren zu interpretieren, wurden die Direktorfelder innerhalb der Poren mit einem Computerprogramm berechnet. Für die Berechnung wird die lokale Orientierung der Flüssigkristallmoleküle durch den Ausrichtungstensor

$$a_{\mu\nu} = \langle n_\mu n_\nu \rangle - \frac{1}{3} n_\lambda n_\lambda \delta_{\mu\nu} \quad (6.7)$$

beschrieben. Die Größen  $n_\mu$ ,  $n_\nu$  und  $n_\lambda$  sind die Komponenten des Direktors und  $\delta_{\mu\nu}$  ist der Einheitstensor. Im Gegensatz zur Beschreibung der Orientierung durch einen Vektor, den Direktor  $\mathbf{n}$ , gewährleistet die Beschreibung durch den Tensor 2. Stufe die physikalische Äquivalenz von  $\mathbf{n}$  und  $-\mathbf{n}$ . Die zugehörige Relaxationsgleichung lautet:

$$\tau(\delta a_{\mu\nu}/\delta t) - \zeta_0 \Delta a_{\mu\nu} + \Phi_{\mu\nu} - F_{\mu\nu} = 0 \quad (6.8)$$

$\zeta_0$  ist eine Korrelationslänge, die die Länge eines Moleküls beschreibt und  $\Phi_{\mu\nu} = \partial\phi/\partial a_{\mu\nu}$  ist die Ableitung eines dimensionslosen Landau–de Gennes Potenzials nach  $a_{\mu\nu}$ . Der Tensor  $F_{\mu\nu}$  beschreibt den Einfluss eines externen elektrischen oder magnetischen Feldes.

Kilian und Hess haben einen Algorithmus zur numerischen Relaxation eines in Raum ( $\delta l$ ) und Zeit ( $\delta t = \gamma_1 \delta l^2 / 2dK$ ) diskretisierten Systems entwickelt [52]. Nach einem Zeitschritt ergibt sich für den Direktor:

$$n_\mu^{\text{new}} = \lambda \{ \langle n_\mu n_\nu \rangle + [\mu_0 \chi_a \delta l^2 / (2dK)] H_\mu H_\nu \} n_\nu \quad (6.9)$$

Dabei ist  $\lambda$  ein Normierungsfaktor,  $\gamma_1$  die Rotationsviskosität,  $\chi_a$  die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität,  $d$  die Dimension ( $d = 3$ ),  $K$  ein effektiver elastischer Koeffizient und  $H_\mu$  und  $H_\nu$  sind die Komponenten eines externen Magnetfeldes. In diesem Algorithmus wird nur mit einem effektiven elastischen Koeffizienten gerechnet, anstatt die Unterschiede der drei elastischen Koeffizienten zu berücksichtigen. Dennoch kann man mit diesem Algorithmus sehr gut das Verhalten von Flüssigkristallen in kleinsten Räumen beschreiben. Zur

Berechnung der Direktorfelder wird eine festgelegte Orientierung für die Randschicht an den Porenwänden angenommen. An den übrigen Orten ist der Direktor zu Beginn der Rechnung statistisch verteilt. Nach einer endlichen Anzahl von Zeitschritten erfolgt keine Änderung des Direktorfeldes mehr. Es befindet sich dann im thermodynamischen Gleichgewicht, oder zumindest in einem metastabilen Zustand.

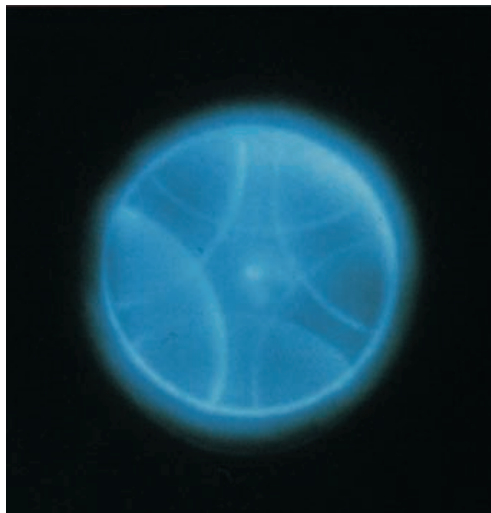
Aus den simulierten Direktorfeldern werden schließlich  $^2\text{H}$  – NMR–Spektren berechnet, um sie mit den experimentell gemessenen Spektren zu vergleichen.



# 7 Ergebnisse

## 7.1 Ergebnisse der Beugungsexperimente

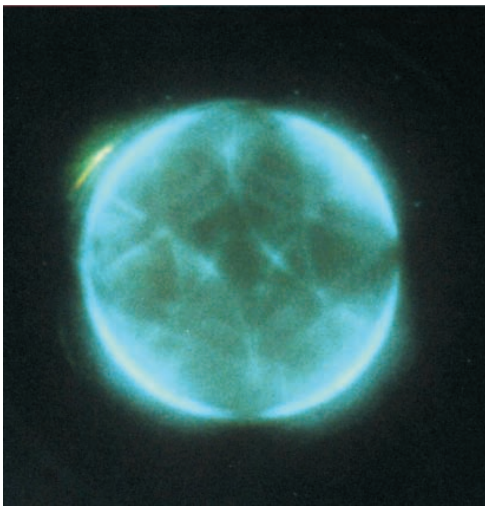
Es wurden Kosseldiagramme von verschiedenen photonischen Kristallen aufgenommen. In Abbildung 7.1 ist ein Kosseldiagramm einer 2D Silizium–Probe zu sehen, in der die Poren in sechszähliger Symmetrie zueinander angeordnet sind. Die Gitterkonstante betrug  $a = 600$  nm.



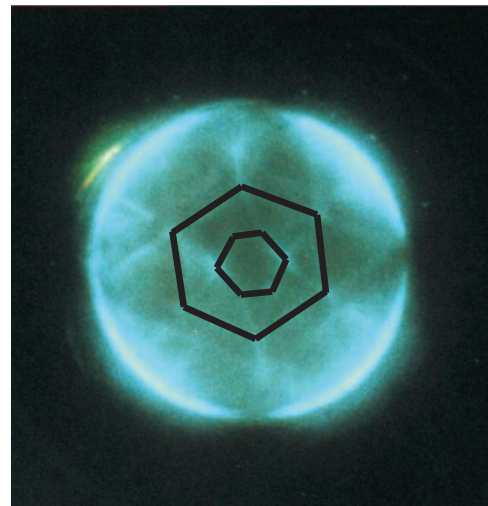
**Abbildung 7.1:** Kosseldiagramm von 2D makroporösem Silizium mit hexagonaler Symmetrie.

Die Aufnahme wurde bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 488$  nm gemacht. Wie erwartet, ist im Kosseldiagramm die sechszählige Symmetrie deutlich zu erkennen.

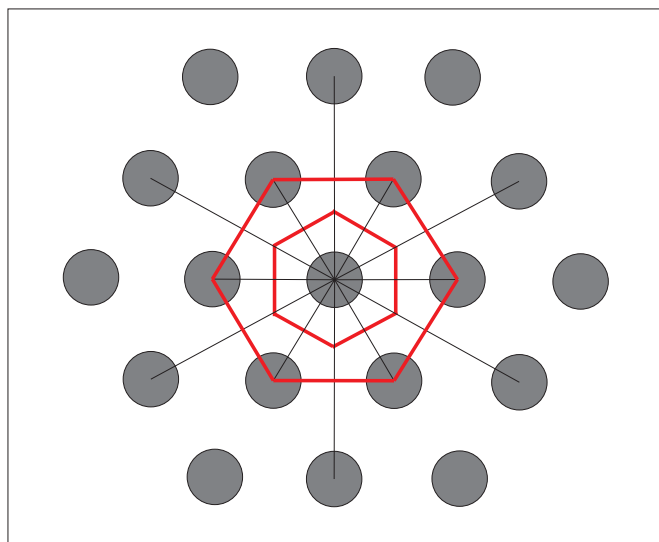
Von Kolloidkristallen wurden ebenfalls Kosseldiagramme beobachtet. Der erste Kolloidkristall bestand aus einem dünnen Film aus Polystyrolkugeln, die einen Durchmesser von 500 nm hatten. Die Kossellinien weisen eine sechszählige Symmetrie auf. Die Schnittpunkte der Kosselkegel bilden zwei Sechsecke, welche unterschiedlich groß, und um  $30^\circ$  zueinander verdreht sind (Abb. 7.2 und 7.3). Es handelt sich hierbei um Beugungsbilder der obersten Schicht des Kolloidkristalls, ähnlich dem Kosseldiagramm des 2D makroporösen Siliziums. Diese beiden Sechsecke entsprechen den Reflexen der ersten und der zweiten Brillouinzone (Abb. 7.4).



**Abbildung 7.2:** Kosseldiagramm eines Kolloidkristalls aus Polystyrolkugeln. Der Kugeldurchmesser betrug 500 nm.



**Abbildung 7.3:** Die Verbindung der Schnittpunkte der Kossellinien ergeben zwei Sechsecke, die um  $30^\circ$  zueinander verdreht sind.

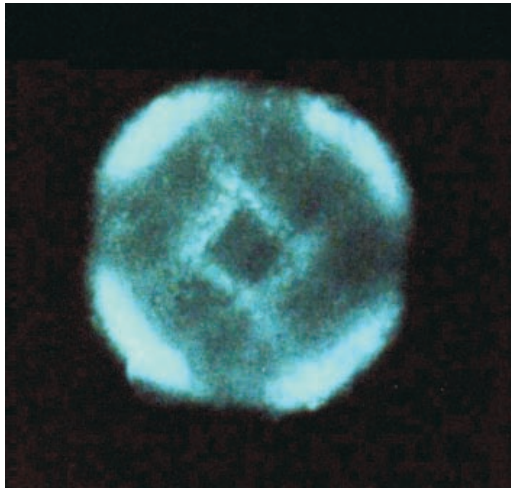


**Abbildung 7.4:** Darstellung des reziproken Gitters eines zweidimensionalen hexagonalen Kristalls mit der Konstruktion der ersten und zweiten Brillouinzone.

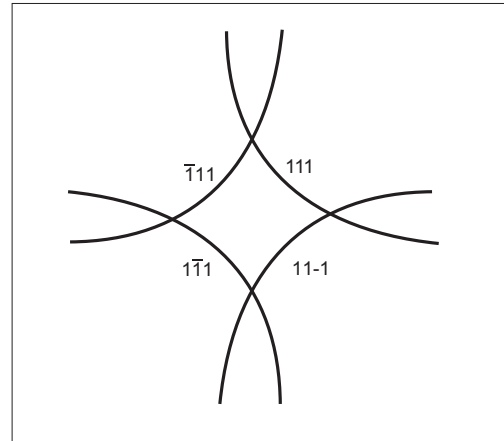
Geht man davon aus, dass es sich bei der beobachteten Schicht um die Oberfläche einer fcc-Struktur handelt, so wäre die Beobachtungsrichtung entlang der  $[111]$ -Richtung.

Der zweite Kolloidkristall bestand aus PMMA mit einem Kugeldurchmesser von 463 nm. Dieser Kristall lieferte stellenweise ein Kosseldiagramm mit 4-zähliger Symmetrie (Abb. 7.5). An diesen Stellen ist der Kolloidkristall in  $[200]$ -Richtung gewachsen. Es sind die Reflexe der Kristallebenen  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$  und  $(11\bar{1})$  zu sehen (vergl. Abb. 7.6).

Die fcc-Struktur besitzt einerseits Flächen mit einer hexagonalen Anordnung der Kugeln, und andererseits Achsen mit 4-zähliger Symmetrie. Geht man davon aus, dass Kolloidkristalle tatsächlich fcc-Strukturen bilden (s. Kapitel 3), stehen die Ergebnisse mit dieser Vermutung im Einklang.



**Abbildung 7.5:** Kosseldiagramm eines Kolloidkristalls aus PMMA-Kugeln. Der Kugeldurchmesser betrug 463 nm.

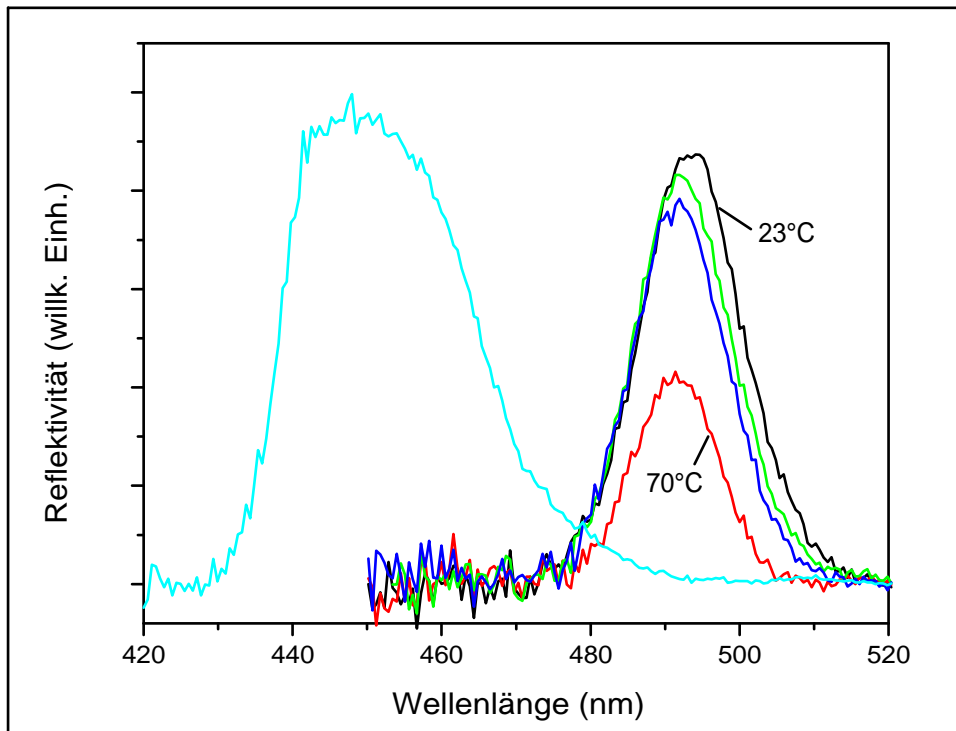


**Abbildung 7.6:** Schematische Darstellung der Kosselkegelschnitte eines fcc-Kristalls in der [200]-Richtung.

## 7.2 Temperaturabhängiges Schalten von Kolloidkristallen

### 7.2.1 Kolloidkristalle aus PMMA

Es wurde ein Kolloidkristall aus PMMA-Kugeln mit einem Durchmesser  $D = 200$  nm hergestellt. Die Kristalle besaßen eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc), deren  $[1,1,1]$ -Richtung senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist. Der Kristall zeigte einen Reflexionspeak bei  $\lambda_{111} = 448$  nm bei senkrechtem Lichteinfall (Abb. 7.7). Mit der Bragg-Bedingung



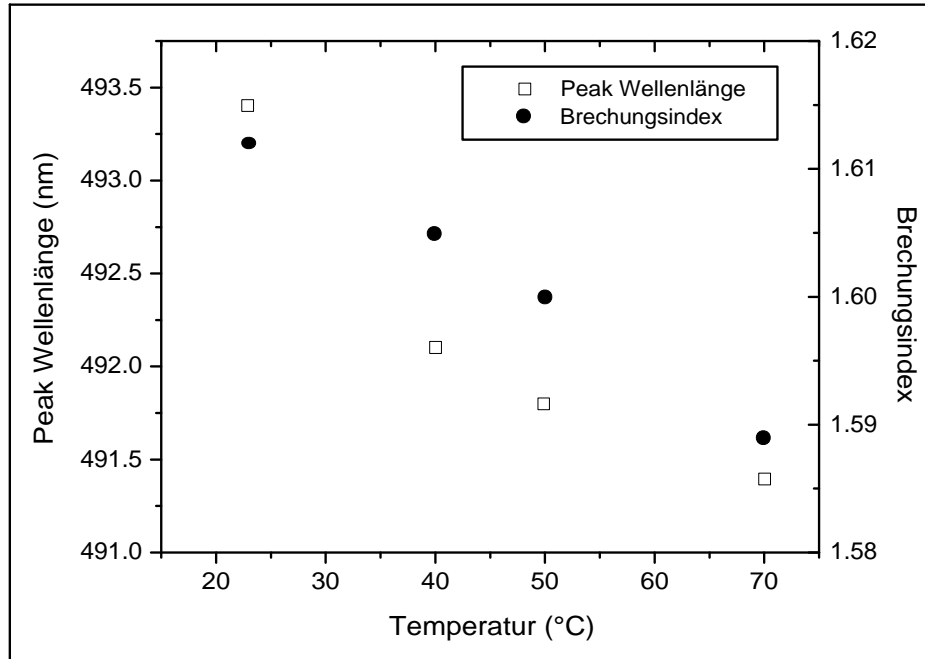
**Abbildung 7.7:** Reflexionsintensitäten eines PMMA Kolloidkristalls gefüllt mit Luft ( $\lambda=448$  nm) und mit E7 ( $\lambda=493$  nm) im Vergleich.

berechnet sich das Maximum des Reflexionspeaks wie folgt (s. Abschnitt 2.1.5):

$$\lambda = 2n_{eff}d_{hkl} \quad (7.1)$$

Der effektive Brechungsindex wird durch

$$n_{eff} = (\sum f_i n_i^2)^{1/2} \quad (7.2)$$



**Abbildung 7.8:** Temperaturabhängigkeit der Reflexionsmaxima des mit Flüssigkristall gefüllten PMMA Kolloidkristalls, und des Brechungsindex von E7. Beide Werte nehmen mit zunehmender Temperatur ab.

beschrieben. Dabei bezeichnet  $f_i$  den Volumenanteil der Komponente  $i$  in der Heterostruktur. Der Schichtabstand  $d_{hkl}$  von Schichten mit den Miller-Indizes  $(h, k, l)$  ist abhängig von der Gitterkonstanten  $a$ :

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (7.3)$$

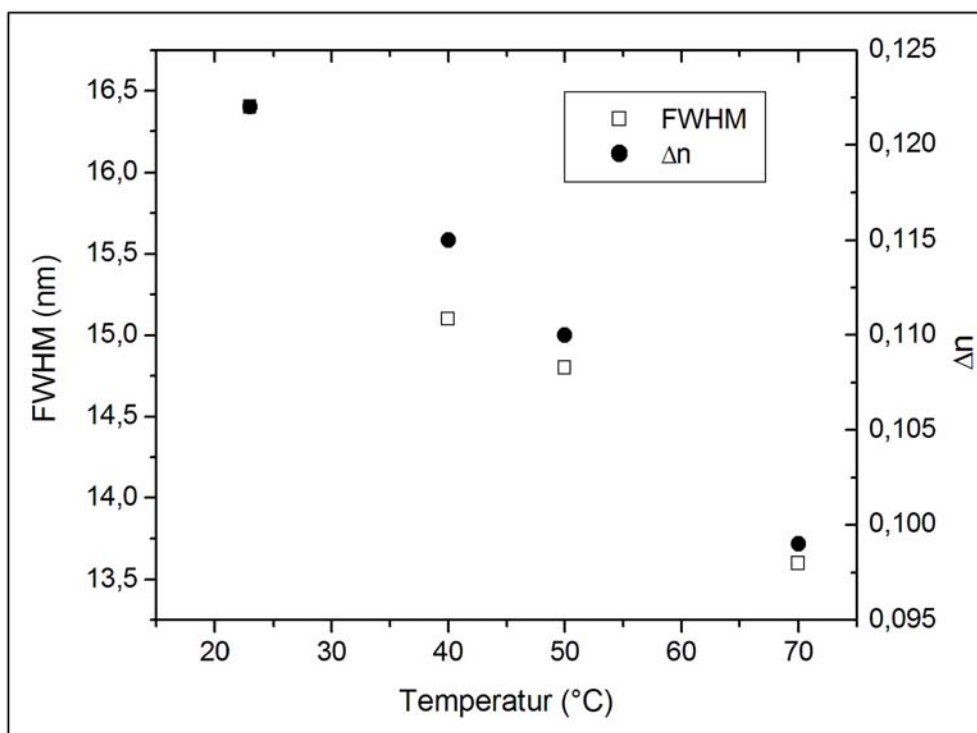
Mit  $f_{\text{PMMA}} = 0,74$ ,  $n_{\text{PMMA}} = 1,49$ ,  $f_{\text{Luft}} = 0,26$ ,  $n_{\text{Luft}} = 1$ ,  $a = D\sqrt{2}$  und  $(h, k, l) = (1, 1, 1)$  erhält man einen mittleren Brechungsindex von  $n_{\text{eff}} = 1,38$ . Mit  $\lambda_{111} = \sqrt{8/3}n_{\text{eff}}D$  und dem gemessenen Wert für den Reflexionspeak berechnet sich der Kugeldurchmesser zu  $D = 199\text{nm}$  was durch AFM-Messungen ( $D = 195\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ ) bestätigt wurde.

Nachdem die Zwischenräume mit Flüssigkristall gefüllt wurden, beobachtet man eine Rotverschiebung des  $(1,1,1)$ -Reflexionspeaks (Abb. 7.7). Bei  $23^\circ\text{C}$  war das Maximum des Reflexionspeaks bei  $\lambda_{111} = 493,4\text{nm}$ . Mit dem mittleren Brechungsindex von E7,  $n_{\text{E7}} = 1,612$ , berechnet sich ein effektiver Brechungsindex von  $n_{\text{eff}} = 1,523$  woraus sich eine etwas größere Reflexionswellenlänge bei  $\lambda_{111} = 494,3\text{nm}$  ergibt als gemessen wurde. Diese Abweichung lässt sich durch einen kleinen Volumenanteil Luft von weniger als 1% erklären.

Bei Erhöhung der Temperatur von  $23^\circ\text{C}$  auf  $70^\circ\text{C}$  ergibt sich eine leichte Blauverschiebung des Reflexionspeaks von ungefähr 2 nm (Abb. 7.8).

**Tabelle 7.1:** Temperaturabhängigkeit der Reflexionswellenlänge und des mittleren Brechungsindex des Flüssigkristalls E7:

| PMMA Kolloidkristall mit E7 |                      |                       |       |       |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|-------|-------|
| $T(^{\circ}\text{C})$       | $\lambda(\text{nm})$ | $\bar{n}_{\text{E7}}$ | $n_0$ | $n_e$ |
| 23                          | 493,4                | 1,612                 | 1,530 | 1,765 |
| 40                          | 492,1                | 1,605                 | 1,534 | 1,740 |
| 50                          | 491,8                | 1,600                 | 1,540 | 1,715 |
| 70                          | 491,4                | 1,589                 | -     | -     |

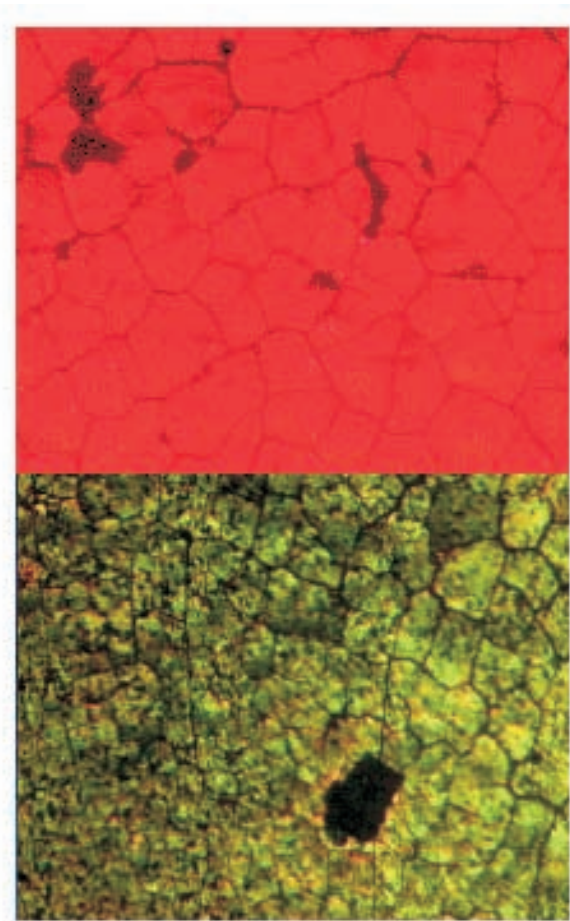


**Abbildung 7.9:** Halbwertsbreite der Reflexionsbande und Brechungsindex-Kontrast  $\Delta n = n_{\text{E7}} - n_{\text{PMMA}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

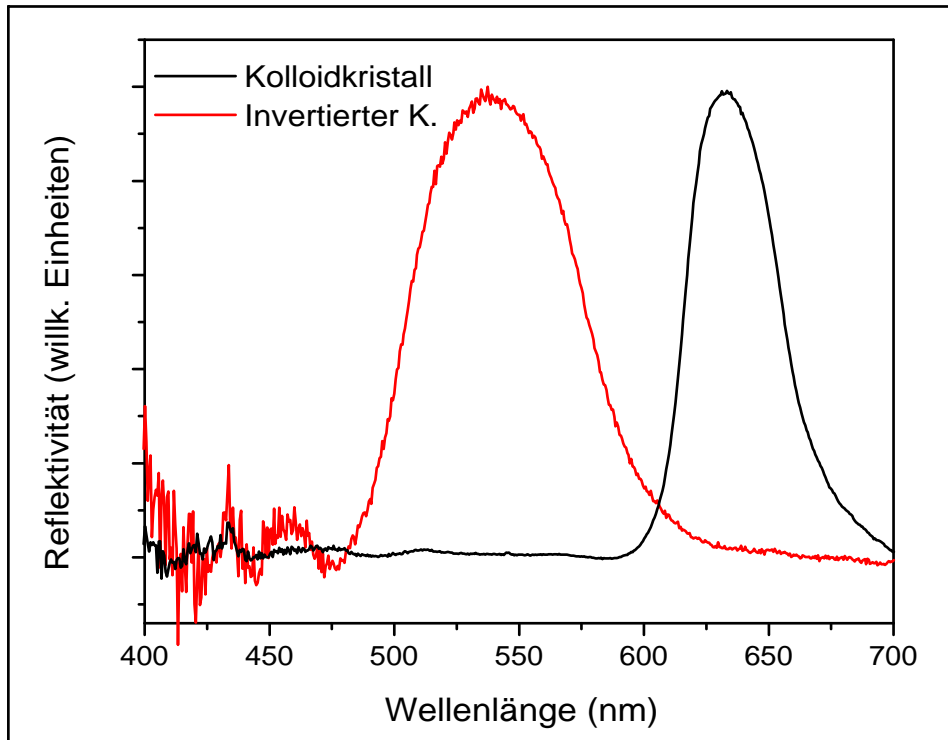
Dies stimmt mit der Annahme überein, dass durch die Abnahme des mittleren Brechungsindex des Flüssigkristalls der effektive Brechungsindex des Gesamtsystems und somit die Braggwellenlänge ebenfalls sinken (Abb. 7.8, Tab. 7.1). Aber nicht nur die Peakposition sondern auch die Breite des Reflexionspeaks nimmt mit zunehmender Temperatur ab (Abb. 7.9). Am auffälligsten ist dies oberhalb des Klärpunktes, wo der mittlere Brechungsindex im Vergleich zur nematischen Phase sprunghaft um einen kleinen Betrag abnimmt (s. Abschnitt 2.2.1). Qualitativ ist die Breite der photonischen Bandlücke direkt proportional zum Brechungsindex-Kontrast der beiden Komponenten, aus denen der photonische Kristall besteht. Demnach steht

die Abnahme der Bandbreite in Übereinstimmung mit der Abnahme der Differenz zwischen den Brechungsindizes von PMMA und dem Flüssigkristall. Dabei fällt auf, dass sich, so lange sich der Flüssigkristall im nematischen Zustand befindet, nur die Bandkante, die sich bei größeren Wellenlängen befindet, verschiebt. Es handelt sich um die Bandkante des niederenergetischen Bandes, in der die Intensität der stehenden elektromagnetischen Wellen in den Bereichen mit hohem Brechungsindex am größten ist. Dieses Band wird üblicherweise dielektrisches Band genannt. Da der Flüssigkristall einen höheren Brechungsindex als PMMA besitzt, kann man diesem Band den Namen „Flüssigkristallband“ geben. Da durch die Temperaturänderung der Brechungsindex des Flüssigkristalls verändert wurde, kommt es zu einer Verschiebung des „Flüssigkristallbandes“. Hingegen verschiebt sich die andere Bandkante nicht. Diese entspricht dem hochenergetischen Band, und wird üblicherweise Luftband genannt. Da der hier betrachtete photonische Kristall jedoch keine Luft als einen Bestandteil besitzt, handelt es sich hier um das „PMMA-Band“.

### 7.2.2 Kolloidkristalle aus Zinnsulfid



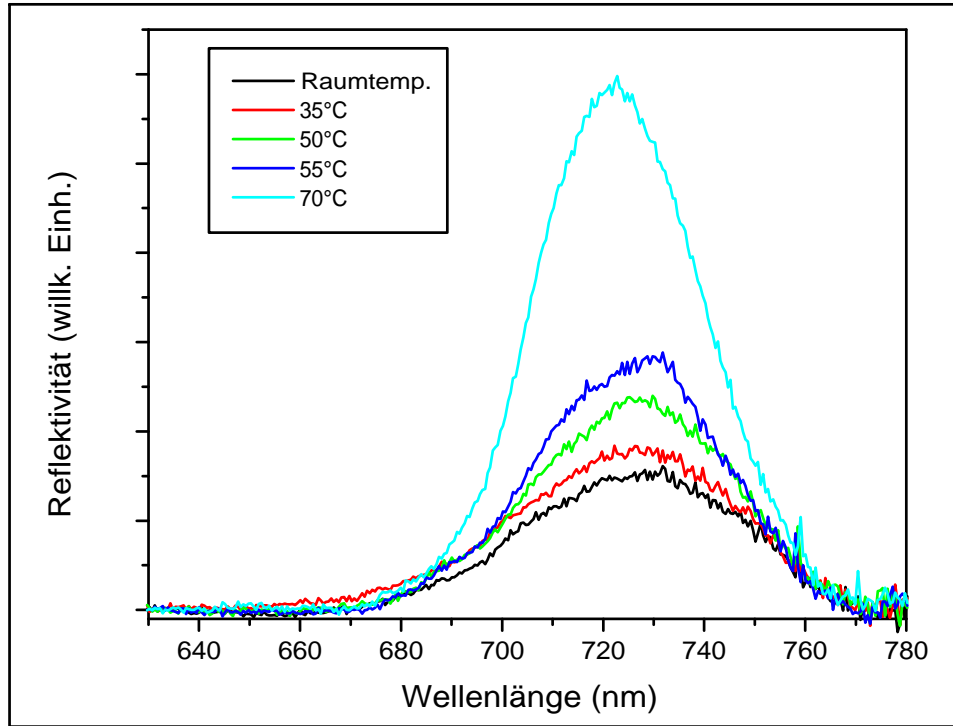
**Abbildung 7.10:** Mikroskopaufnahmen von einem PMMA Kolloidkristall aus Kugeln mit 280 nm Durchmesser (oben) und nach der Invertierung mit  $\text{SnS}_2$  (unten).



**Abbildung 7.11:** Reflexionsintensität des Templats mit Kugeln aus 280 nm Durchmesser und des invertierten Kolloidkristalls aus  $\text{SnS}_2$ .

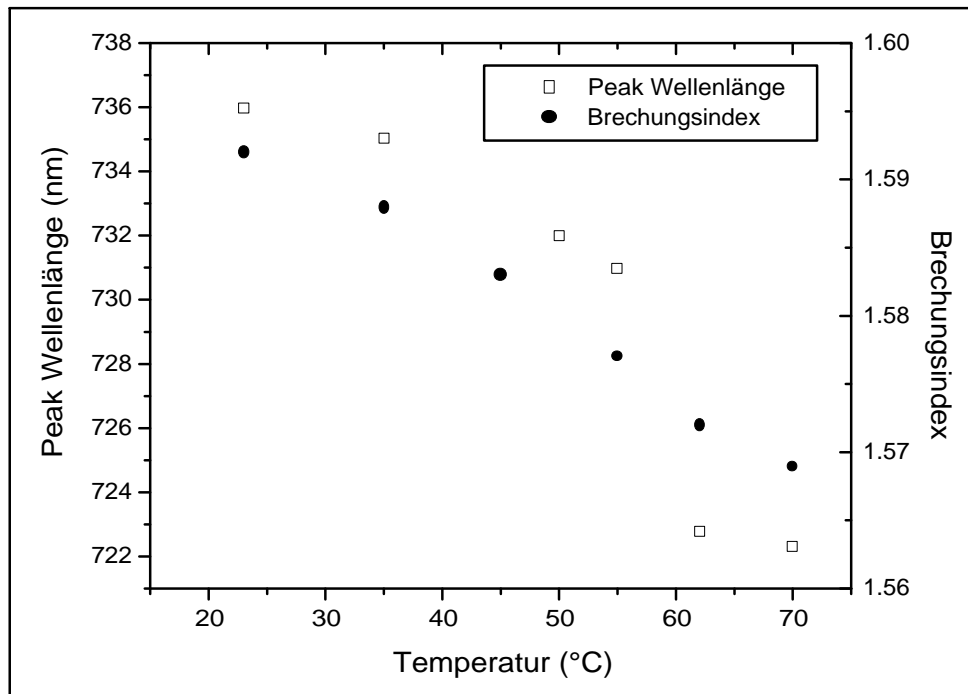
Für die Herstellung der inversen Struktur wurden größere PMMA-Kugeln als Template benutzt. Der Kolloidkristall, welcher als Templat diente, hatte einen Reflexionspeak bei  $\lambda_{111} = 632 \text{ nm}$ , woraus sich ein Kugeldurchmesser von  $D = 280 \text{ nm}$  berechnen lässt. Dieser Wert wurde durch AFM-Messungen bestätigt ( $D = 278 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ). Lichtstreuexperimente in wässriger Lösung lieferten größere Werte, die sich mit dem Quellen der Kugeln im Lösungsmittel erklären lassen. Der Gyrationradius wurde zu  $R_g = 128 \text{ nm}$  und der hydrodynamische Radius zu  $R_h = 161 \text{ nm}$  bestimmt. Das Verhältnis  $R_g/R_h = 0,79$  demonstriert die Kugelform der kolloidalen Partikel. Für eine ideale Kugel liegt das Verhältnis  $R_g/R_h$  bei 0,77. Für ein Stäbchen ist  $R_g/R_h = 2$ . Die Zwischenräume wurden mit  $\text{SnS}_2$  gefüllt und das Templat wurde herausgelöst (s. Abschnitt 3.2). Die Gitterkonstante des invertierten Kristalls wurde bei diesem Prozess etwas kleiner als die des Templats. Elektronenmikroskopie lieferte einen Abstand von  $D = 270 \text{ nm}$  zwischen den Zentren benachbarter Löcher. Diese Struktur zeigte einen Reflexionspeak bei  $\lambda_{111} = 536 \text{ nm}$  (Abb. 7.11), was einem effektiven Brechungsindex von  $n_{\text{eff}} \approx 1,22$  entspricht. In Abbildung 7.10 sind Mikroskopaufnahmen vom Templat und von der invertierten Struktur zu sehen. Der Wechsel der Braggreflexion von Rot zu Grün ist deut-

lich zu erkennen. Mit dem bekannten Brechungsindex von mit CVD abgeschiedenem, kristallinem  $\text{SnS}_2$ ,  $n_{\text{SnS}_2} = 2,6$  [41], müsste man auf einen Volumenanteil von  $\text{SnS}_2$  von weniger als 10% (statt 26%) schließen. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass das  $\text{SnS}_2$  kristallin ist. Es



**Abbildung 7.12:** Reflexionsintensitäten des gefüllten invertierten Kolloidkristalls (E7/ $\text{SnS}_2$ ). Die Reflektivität nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

wird vielmehr polykristallin sein, so dass der Brechungsindex des mit CVD abgeschiedenen  $\text{SnS}_2$  deutlich geringer ist. Ein Volumenanteil von ungefähr 15% ist wahrscheinlicher, da der invertierte Kolloidkristall mechanisch stabil ist. Bei einem Volumenanteil von nur 10% würde das Gitter in sich zusammenbrechen. Der  $\text{SnS}_2$ -Kolloidkristall blieb sogar stabil, wenn er mit Flüssigkristall gefüllt wurde. Nach der Infiltration mit E7 kam es zur erwarteten Rotverschiebung des Reflexionspeaks auf  $\lambda_{111} = 736\text{nm}$ , woraus sich ein effektiver Brechungsindex von  $n_{\text{eff}} = 1,67$  für das Gesamtsystem ergibt (Abb. 7.12). Der Reflexionspeak der gefüllten invertierten Kolloidkristalle bewegte sich bei Erhöhung der Temperatur wegen der Verminderung des mittleren Brechungsindexes, ebenfalls zu kleineren Wellenlängen (Abb. 7.13). Wegen des deutlich größeren Volumenanteils des Flüssigkristalls ist die Verschiebung des Peakmaximums ebenfalls deutlich größer. Eine Temperaturänderung von  $23^\circ\text{C}$  auf  $70^\circ\text{C}$  ergibt eine Verschiebung um 14 nm (Abb. 7.13, Tabelle 7.2).



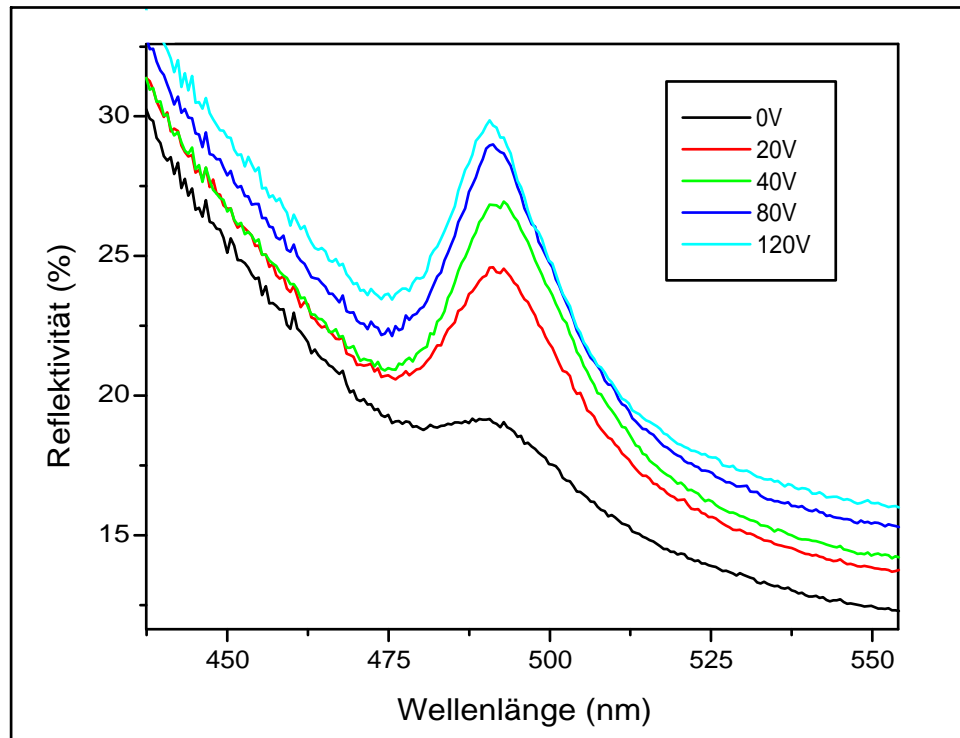
**Abbildung 7.13:** Temperaturabhängigkeit der Reflexionsmaxima des gefüllten invertierten Kolloidkristalls (E7/SnS<sub>2</sub>) und des mittleren Brechungsindex von E7.

**Tabelle 7.2:** Temperaturabhängigkeit der Reflexionswellenlänge und des mittleren Brechungsindex des Flüssigkristalls E7 für die invertierte Struktur:

| Invertierter Kolloidkristall mit E7 |                |          |
|-------------------------------------|----------------|----------|
| T(°C)                               | $\lambda$ (nm) | $n_{E7}$ |
| 23                                  | 736            | 1,592    |
| 35                                  | 735            | 1,588    |
| 50                                  | 732            | 1,583    |
| 55                                  | 731            | 1,577    |
| 62                                  | 723            | 1,572    |
| 70                                  | 722            | 1,569    |

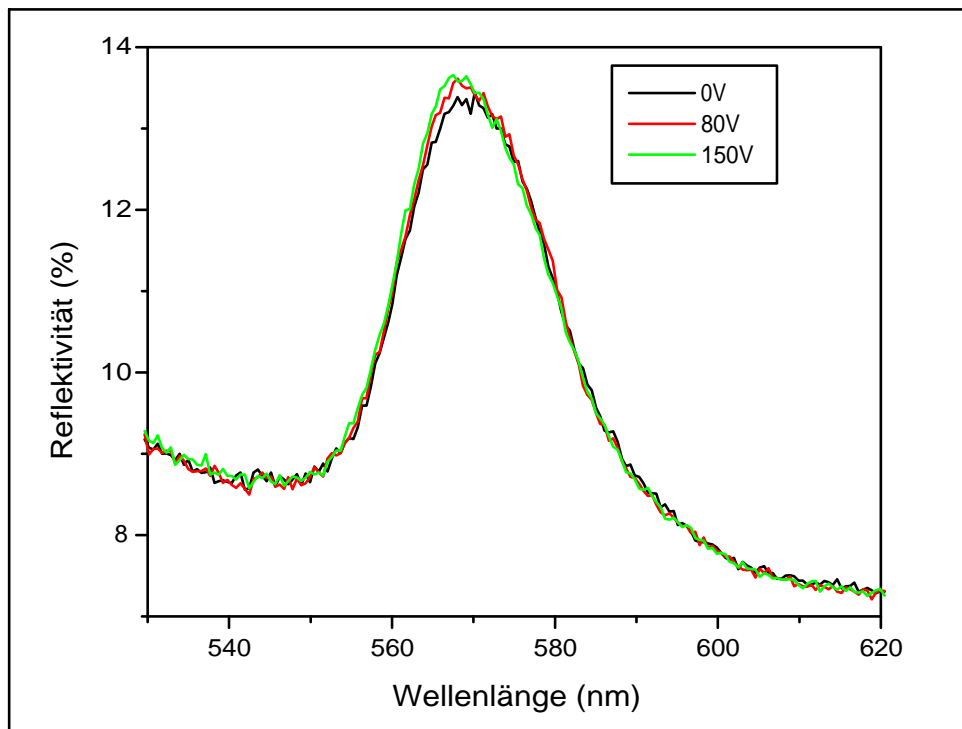
### 7.3 Elektrisches Schalten von Kolloidkristallen

Es wurden drei Kolloidkristalle aus PMMA mit verschiedenen Kugelgrößen mit E7 oder 5CB infiltriert, und die Reflexionsspektren wurden bei verschiedenen hohen Wechselspannungen mit einer Frequenz von 100 Hz gemessen. Abbildung 7.14 zeigt die Reflexionsspektren eines



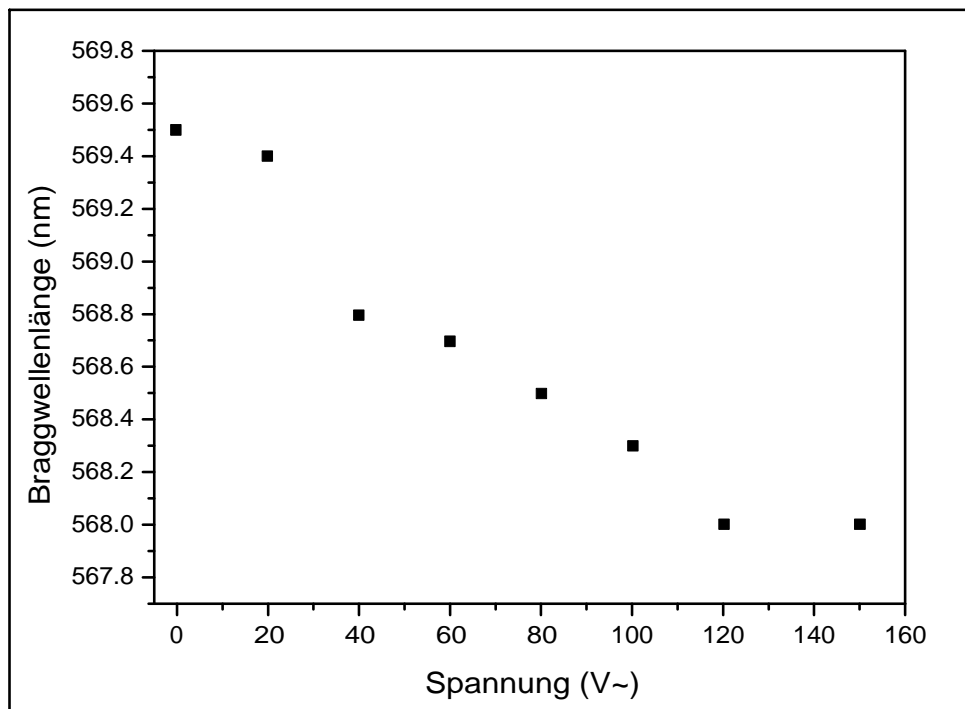
**Abbildung 7.14:** Abhängigkeit der Reflektivitäten eines gefüllten Kolloidkristalls (PMMA/E7) von der Wellenlänge für verschiedene Spannungen. Die Kugelgröße betrug 200 nm.

Kolloidkristalls bestehend aus Kugeln mit 200 nm Durchmesser, gefüllt mit E7. Die Braggwellenlänge liegt bei 491,7 nm. Beim Anlegen einer Spannung verschiebt sich das Maximum zu kleineren Wellenlängen. Dies liegt daran, dass sich der Direktor  $\mathbf{n}$  des Flüssigkristalls entlang des elektrischen Feldes orientiert. Da die Feldrichtung mit der Beobachtungsrichtung übereinstimmt, beobachten wir eine Verminderung des effektiven Brechungsindex des Flüssigkristalls, der im Fall vollständiger Orientierung mit dem ordentlichen Brechungsindex von E7 übereinstimmen sollte. Allerdings verhindern die Anbindung der Flüssigkristallmoleküle an die Oberfläche der Kugeln und die elastischen Wechselwirkungskräfte der Moleküle untereinander eine vollständige Orientierung des Direktors  $\mathbf{n}$  in Feldrichtung. Zur Kompensation der elastischen Kräfte kann man die Spannung erhöhen. Da es jedoch bei hohen Spann-

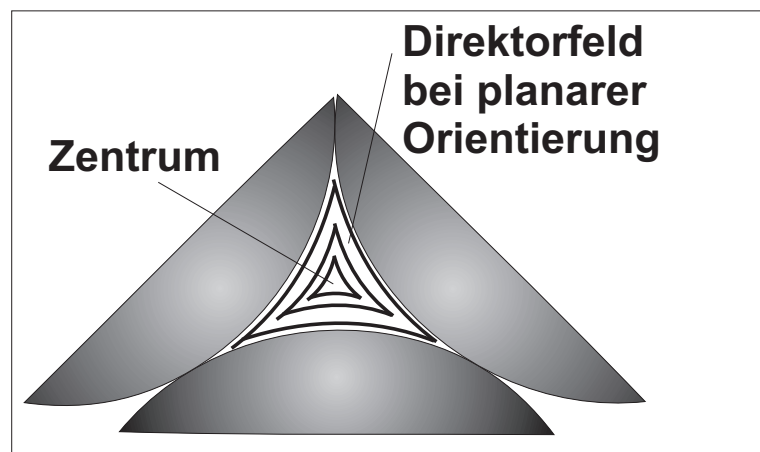


**Abbildung 7.15:** Abhängigkeit der Reflektivitäten eines gefüllten Kolloidkristalls (PMMA/E7) von der Spannung. Die Kugelgröße betrug 220 nm.

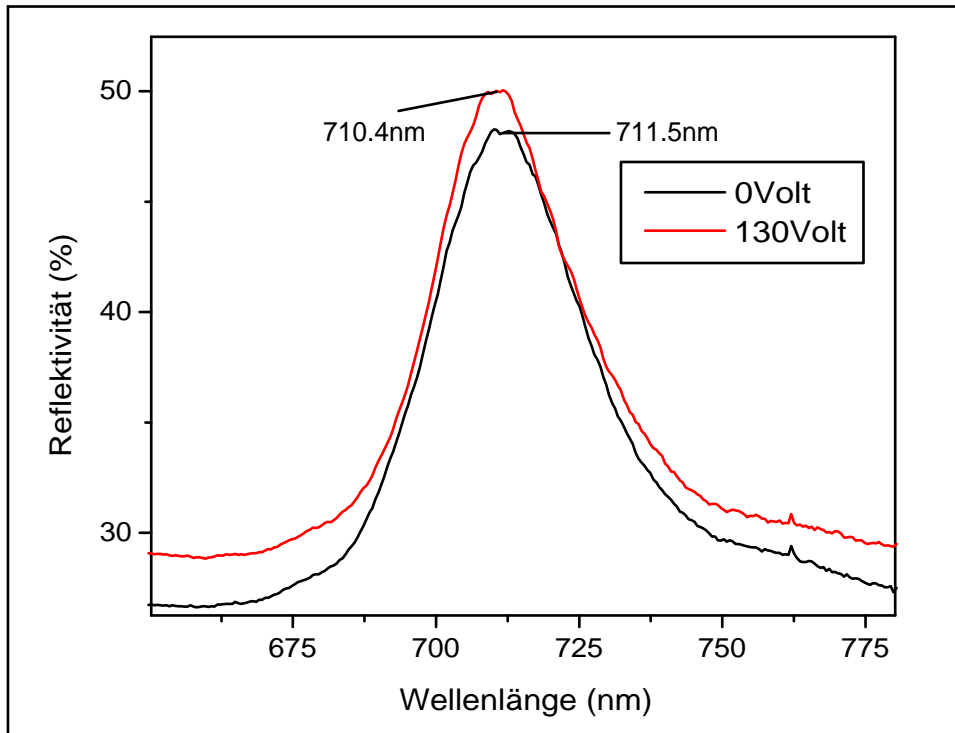
gen zu einer Zerstörung der Testzelle kommen kann, konnte die Spannung maximal bis auf 150 V erhöht werden, bevor ein elektrischer Durchbruch erfolgte. Man sieht jedoch deutlich eine Abhängigkeit der Braggwellenlänge von der Spannung. Bei einer Spannung von 120 V verschiebt sich die Braggwellenlänge um 1,1 nm zu niedrigeren Werten. Dieser Effekt ist geringer als beim Temperaturschalten (s. Abschnitt 8.2). Ein weiterer Effekt ist in Abbildung 7.14 zu sehen. Mit zunehmender Spannung erhöht sich die Reflektivität. Dies liegt daran, dass der Flüssigkristall im Mittel isotrop orientiert ist, was an der Randorientierung des Flüssigkristalls an den Kugeloberflächen liegt (Abb. 7.17). In diesem Fall wird das einfallende Licht stark diffus gestreut. Bei einer zunehmenden anisotropen Orientierung im elektrischen Feld wird das Licht weniger stark diffus gestreut, und es gelangt mehr Licht zur Detektion in das Spektrometer. Da die Lichtquelle einen geringen Anteil in dem hier untersuchten Teil des sichtbaren Spektrums besitzt, macht sich der Effekt besonders deutlich bemerkbar. Bei den folgenden Spektren fällt der Effekt deutlich geringer aus. Das Schaltverhalten im elektrischen Feld wurde mit zwei weiteren Kolloidkristallen untersucht. Beide Proben zeigten das gleiche Verhalten (Abb. 7.15 und 7.18). Die Braggreflexion verschob sich geringfügig zu kleineren Wellenlängen, und die Reflektivität nahm zu. In Abbildung 7.15 wurde ein Kolloidkristall mit



**Abbildung 7.16:** Abhängigkeit der Reflexionsmaxima des gefüllten Kolloidkristalls (PMMA(220 nm)/E7) von der Spannung.



**Abbildung 7.17:** Zweidimensionale Darstellung von einem Direktorfeld eines Flüssigkristalls in den Zwischenräumen eines Kolloidkristalls. In diesem Fall handelt es sich um eine planare Randorientierung. Im Zentrum der Kugelzwischenräume befindet sich eine Disklination, da es keine eindeutige Gleichgewichtslage für die Flüssigkristallmoleküle gibt.



**Abbildung 7.18:** Abhängigkeit der Reflektivitäten eines gefüllten Kolloidkristalls (PMMA/5CB) von der Spannung. Die Kugelgröße betrug 280 nm.

230 nm Kugeldurchmesser mit E7 gefüllt. Die Spannung wurde schrittweise bis auf 150 Volt gesteigert. Die Abhängigkeit der Braggwellenlänge von der Spannung ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Dort ist abzulesen, dass die maximale Verschiebung 1,5 nm beträgt. Außerdem wurde ein Kolloidkristall mit einem Kugeldurchmesser von 280 nm mit 5CB gefüllt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.18 zu sehen. Die Braggwellenlänge verschiebt sich in diesem Fall um 1,1 nm bei 130 Volt. Geht man davon aus, dass sich die Flüssigkristallmoleküle vollständig im elektrischen Feld orientieren, so liegen die Ergebnisse der Messungen unter den Erwartungen. Die Braggwellenlänge sollte sich im Vergleich zum feldfreien Zustand deutlich stärker verschieben. Tabelle 7.3 zeigt die theoretischen Werte für die Verschiebung im Falle vollständiger Orientierung im Vergleich mit den experimentellen Werten. Es stellt sich nun die Frage, warum die Verschiebung der Braggwellenlänge so klein ausfällt.

In Abschnitt 2.2.3 wurde die Schwellfeldstärke für eine Deformation des Direktorfeldes in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Flüssigkristalls beschrieben:

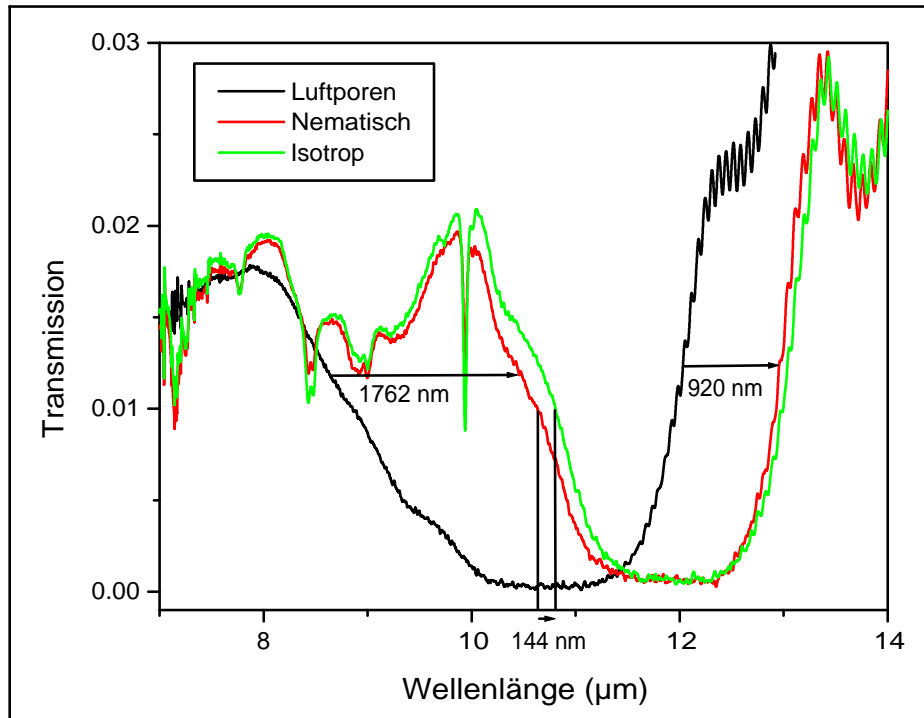
$$E_0 = \frac{\pi}{d} \left( \frac{K_{ii}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.4)$$

**Tabelle 7.3:** Theoretisch berechnete Werte für die Verschiebung der Braggwellenlänge im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten.

| Kugeldurchmesser (nm) (Füllung) | Theorie (nm) | Experiment (nm) |
|---------------------------------|--------------|-----------------|
| 200 (E7)                        | 6,5          | 1,1             |
| 230 (E7)                        | 7,0          | 1,5             |
| 280 (5CB)                       | 7,5          | 1,1             |

Betrachtet man die Ausdehnung der Tetraeder- und Oktaederlücken, in denen der Flüssigkristall zwischen den Kugeln im Kolloidkristall eingebettet ist, so kommt man zu dem Schluss, dass es sich um „Schichtdicken“ von ca. 50 nm bis 100 nm handelt. Mit  $\Delta\epsilon = 13,8$  und  $K_{ii} \approx 10^{-11} \text{N}$  für E7 und einer Schichtdicke von  $\approx 100 \text{ nm}$  erhält man für die Schwellfeldstärke  $E_0 = 9 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$ . Für Testzellen mit einer Dicke von  $30 \mu\text{m}$  benötigt man z. B. eine Spannung von ca. 270 V. Für reine Flüssigkristalle sind  $10 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$  durchaus akzeptabel, aber in den hier untersuchten heterogenen Systemen führte eine derart hohe Spannung zur Zerstörung der Testzelle. Dass es überhaupt eine Verschiebung der Braggwellenlänge gibt, obwohl die hier angelegten Spannungen niedriger sind, liegt wahrscheinlich an der Disklination im Zentrum der Kugelzwischenräume (Abb. 7.17). In diesem kleinen Bereich ist die Gleichgewichtslage für das Direktorfeld nicht eindeutig definiert, da sich die elastischen Kräfte, die von der Randorientierung des Flüssigkristalls an den Kugeloberflächen herrühren, gegenseitig aufheben. Daher ist es möglich, durch relativ kleine äußere Felder das Direktorfeld in diesem Bereich zu beeinflussen.

## 7.4 Temperaturabhängiges Schalten in 3D makroporösem Silizium



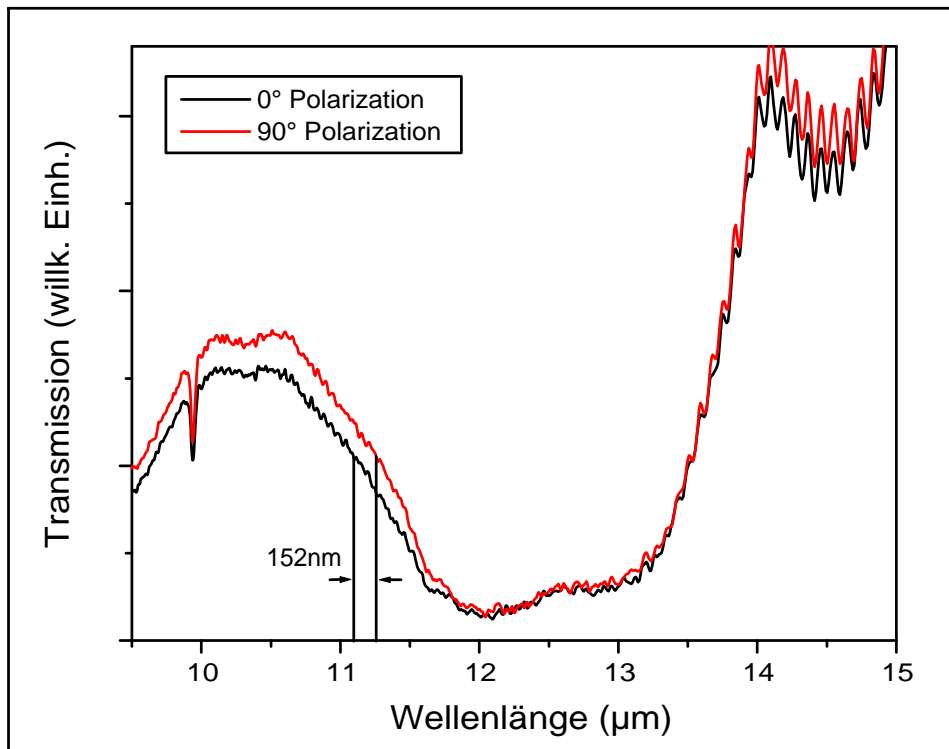
**Abbildung 7.19:** Transmissionsspektrum von porösem Silizium mit modulierten Poren: ohne Flüssigkristall (schwarz), mit nematischem Flüssigkristall (rot) und mit Flüssigkristall in der isotropen Phase (grün).

Poröses Silizium mit modulierten Poren besitzt eine Bandlücke für Licht, das sich entlang der Porenachse ausbreitet. Die erste analysierte Probe besitzt eine Modulation der Radien von  $R_{\min} \approx 0,38 \pm 0,05 \mu\text{m}$  und  $R_{\max} \approx 0,63 \pm 0,05 \mu\text{m}$  bei einer Gitterkonstante von  $a = 1,5 \mu\text{m}$  und einer Periodizität von  $p = 2,6 \mu\text{m}$ . Die Messung der Transmission parallel zur Porenachse (s. Abschnitt 5.3.1) weist auf eine Bandlücke hin, die bei  $\lambda = 10,5 \mu\text{m}$  zentriert ist. Es kommt zu einer Rotverschiebung nach der Infiltration der Poren mit dem Flüssigkristall 5CB um  $\sim 920 \text{ nm}$  an der Bandkante höherer Wellenlängen, und um  $\sim 1762 \text{ nm}$  an der Bandkante kürzerer Wellenlängen (Abb. 7.19). Die Bandlücke wird demnach schmaler, was sich, aufgrund des höheren Brechungsindex des Flüssigkristalls gegenüber Luft, mit dem geringeren dielektrischen Kontrast der beiden Komponenten des photonischen Kristalls erklären lässt. Der Grund für die Gesamtverschiebung der Bandlücke ist der größere mittlere Brechungsindex der infiltrierten Probe, der sich aus der Maxwell–Garnett Beziehung (s. Abschnitt 2.1.5 [27]) berechnen lässt.

Heizt man die Probe von der Raumtemperatur 24°C auf 40°C auf, so dass sich der Flüssigkristall schließlich in der isotropen Phase befindet, verschiebt sich die Bandlücke wiederum zu größeren Wellenlängen. Dieses Ergebnis überrascht zunächst:

Der mittlere Brechungsindex des Flüssigkristalls, und damit auch der Gesamtbrechungsindex des Systems, sollten abnehmen. Also müsste sich die Bandlücke zu kleineren Wellenlängen verschieben. Da das Gegenteil der Fall ist, muss man davon ausgehen, dass die Flüssigkristallmoleküle in der nematischen Phase hauptsächlich parallel zur Porenachse orientiert sind. Das bedeutet, dass der effektive Brechungsindex für Lichtausbreitung parallel zur Porenachse näherungsweise dem ordentlichen Brechungsindex entspricht, welcher kleiner als der mittlere Brechungsindex des Flüssigkristalls ist. Beim Aufheizen in die isotrope Phase steigt daher der Brechungsindex. Es kommt zu einer Verschiebung der „Flüssigkristallbandkante“ um  $\sim 144$  nm zu größeren Wellenlängen. Der Ausdruck „Flüssigkristallbandkante“ gilt in Anlehnung an den Ausdruck „Luftbandkante“, wie normalerweise die Bandkante bei niedrigeren Wellenlängen genannt wird. Sie korrespondiert mit den elektromagnetischen Moden, welche ihre Maxima in den mit Flüssigkristall gefüllten Regionen besitzen. Es verschiebt sich auch die Bandkante des dielektrischen Bandes. Die Verschiebung beträgt  $\sim 75$  nm. Der Grund hierfür liegt darin, dass in einer Struktur mit Porenmodulation die Eigenschaften des dielektrischen Bandes nicht ausschließlich vom Silizium abhängen. Dieser Sachverhalt wurde in Abschnitt 2.1.5 beschrieben. In diesem speziellen Fall kommt es zu einer Verschiebung beider Bandkanten, wenn sich der Brechungsindex einer Komponente ändert.

Es wurden auch polarisationsabhängige Messungen an den 3D Strukturen durchgeführt. Bei den Poren handelt es sich nicht um Zylinder mit einem exakt kreisförmigen Querschnitt, sondern vielmehr um quadratische Säulen mit abgerundeten Kanten. Damit wird die sechszählige Symmetrie auf eine zweizählige Symmetrie reduziert, und es gibt ein polarisationsabhängiges Transmissionsverhalten entlang der Porenachse (s. Abschnitt 2.1.5) [25]. Die hierfür genutzte Probe wurde vom gleichen Wafer abgebrochen, wie die Probe, die für die unpolarisierten Messungen genutzt wurde. Es scheint jedoch so, als ob der Siliziumwafer inhomogen geätzt wurde, so dass die polarisationsabhängigen Messungen von den unpolarisierten um  $0,5 \mu\text{m}$  abweichen (Abb. 7.20). Die polarisationsabhängige Verschiebung der Flüssigkristallbandkante betrug 152 nm, und war demnach größer als der Effekt beim polarisationsunabhängigen Temperaturschalten. Die nächste Messung wurde temperatur- und polarisationsabhängig durchgeführt, und mit theoretischen Berechnungen verglichen, die nach der Methode der ebenen Wellen berechnet wurden (Abb. 7.21). Als Grundlage für die theoretischen Bandstrukturechnungen dienten die o. g. Werte. Eine Periode der Pore wurde in mehrere Scheiben unterteilt. Für jede Scheibe wurde nach der Maxwell–Garnett Relation die effektive Dielektrizitätskonstante (DK) berechnet. Für Silizium wurde der Wert  $\epsilon = (3,4)^2$ , für den Flüssigkristall wurden die ordentliche DK mit  $\epsilon_N = (1,5)^2$  und die DK  $\epsilon_{\text{iso}} = (1,55)^2$  in der isotropen Phase verwen-

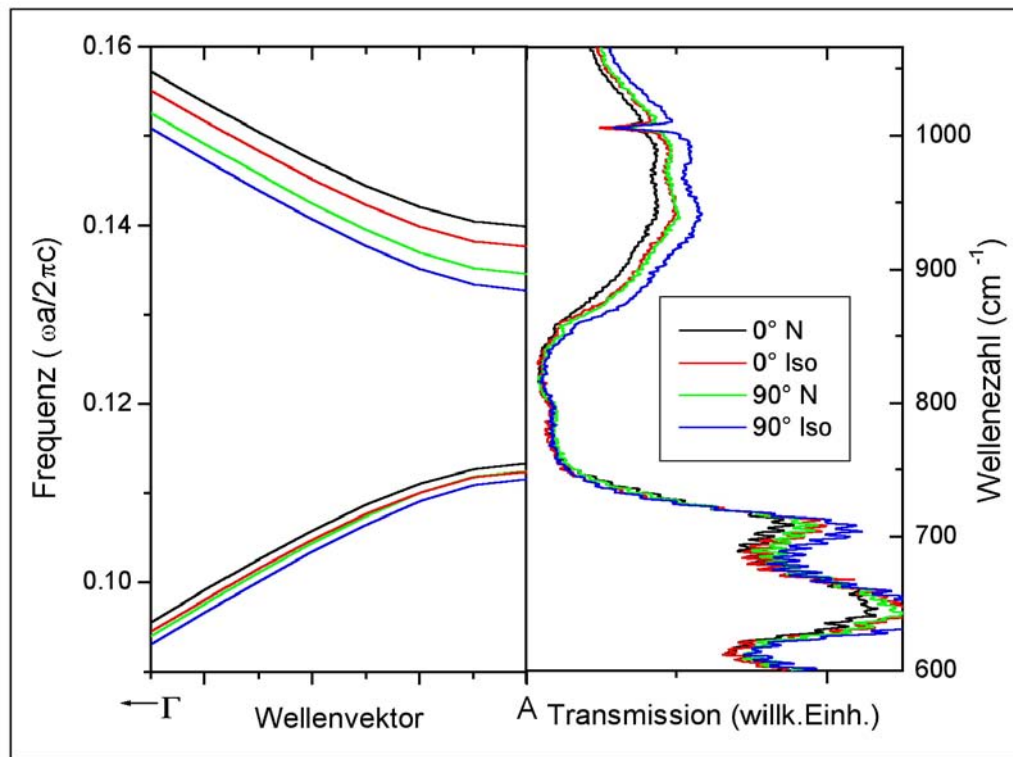


**Abbildung 7.20:** Polarisationsabhängige Transmissionsspektren von makroporösem Silizium mit modulierten Poren gefüllt mit 5CB bei Raumtemperatur. Die in der Legende dargestellten 0° und 90° beschreiben die Richtung des oszillierenden elektrischen Feldes.

**Tabelle 7.4:** Experimentelle und theoretische Werte der Flüssigkristallbandkante für unterschiedliche Polarisationen der einfallenden IR-Strahlung und unterschiedliche Flüssigkristallphasen.

| Polarisation | Flüssigkristallphase | $\lambda^{-1}$ (Experiment)(cm <sup>-1</sup> ) | $\lambda^{-1}$ (Theorie)(cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------|----------------------|--|---|
| 0°           | Nematisch            | 894  | 932   |
| 0°           | Isotrop              | 885  | 918   |
| 90°          | Nematisch            | 882  | 897   |
| 90°          | Isotrop              | 871  | 885   |

det. Theorie und Experiment weichen etwas voneinander ab, was der Wertetabelle 7.4 für die Positionen der Flüssigkristallbandkanten zu entnehmen ist. Die Abweichungen lassen sich damit erklären, dass bei den Rechnungen der Porenquerschnitt als Quadrat angenommen wurde. Da es sich jedoch in der Realität um Quadrate mit abgerundeten Ecken handelt, ist der Effekt, der sich durch die Reduktion der Symmetrie begründen lässt, nicht so stark ausgeprägt. Im Experiment bewirkt die Drehung der Polarisationssebene um 90 ° eine Verschiebung von 894

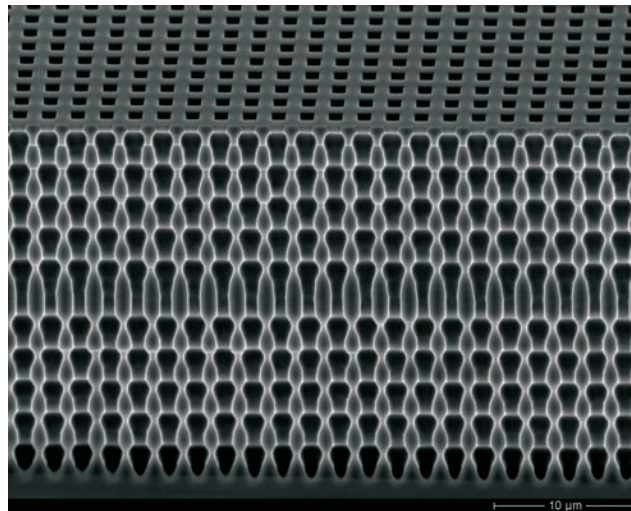


**Abbildung 7.21:** Temperatur- und polarisationsabhängige Transmissionsspektren von makroporösem Silizium mit modulierten Poren gefüllt mit 5CB. Die Bandstrukturrechnungen (links) wurden von Heinrich Matthias durchgeführt.

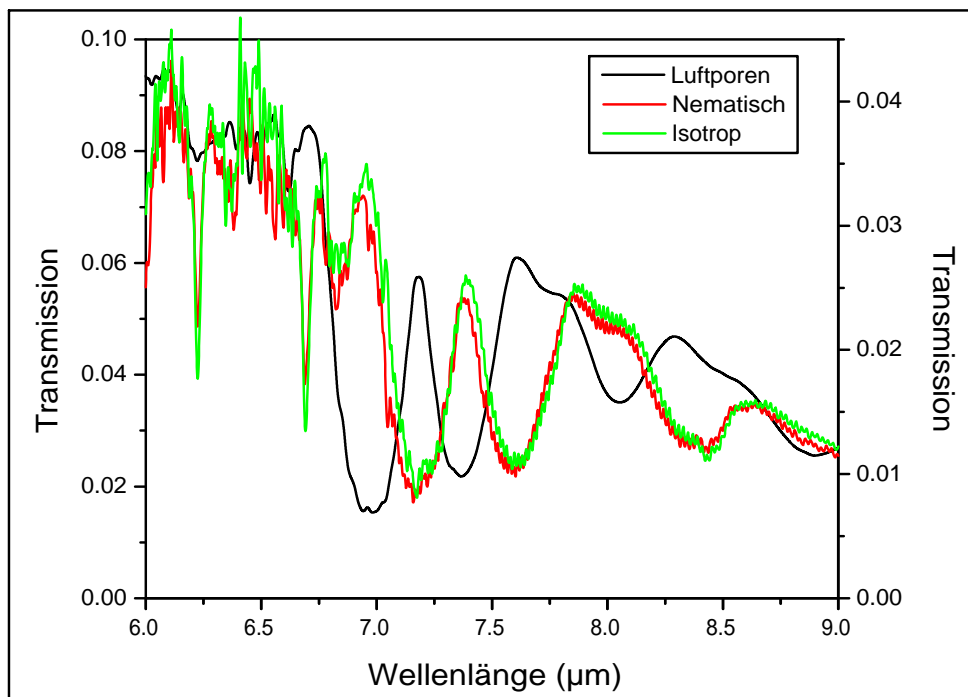
$\text{cm}^{-1}$  nach  $871 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Wellenlängenverschiebung von  $11,185 \mu\text{m}$  nach  $11,481 \mu\text{m}$  entspricht. Die Flüssigkristallbandkante wurde demnach um  $296 \text{ nm}$  verschoben.

Bei der zweiten Probe handelt es sich um 3D makroporöses Silizium mit einer Störung der Modulationsperiode. Sie besitzt 5 periodisch aufeinander folgende Modulationen des Porendurchmessers. Daran angeschlossen ist eine Defektschicht, in der der Porendurchmesser konstant gehalten wird. Darauf folgen wiederum 5 periodische Modulationen (Abb. 7.22). Die Anordnung der Poren ist bei dieser Probe quadratisch. Daher ist die Bandlücke in  $\Gamma A$ -Richtung polarisationsunabhängig.

Die Struktur besitzt eine Resonanz innerhalb der zweiten Bandlücke bei  $7,184 \mu\text{m}$ . Nach dem Füllen der Probe mit 5CB verschiebt sich der Resonanzpeak bei  $24^\circ\text{C}$  um  $191 \text{ nm}$  erwartungsgemäß zu größeren Wellenlängen nach  $7,375 \mu\text{m}$ . Durch Erhitzen der Probe auf  $40^\circ\text{C}$  kommt es wiederum zu einer Verschiebung um  $20 \text{ nm}$  auf  $7,395 \mu\text{m}$  (Abb. 7.23). Dieses Ergebnis korrespondiert mit der Annahme, dass sich der Flüssigkristall in der nematischen Phase hauptsächlich parallel zur Porenachse orientiert, so dass es durch die Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung des effektiven Brechungsindex für Lichtausbreitung in  $\Gamma A$ -Richtung kommt. Da-

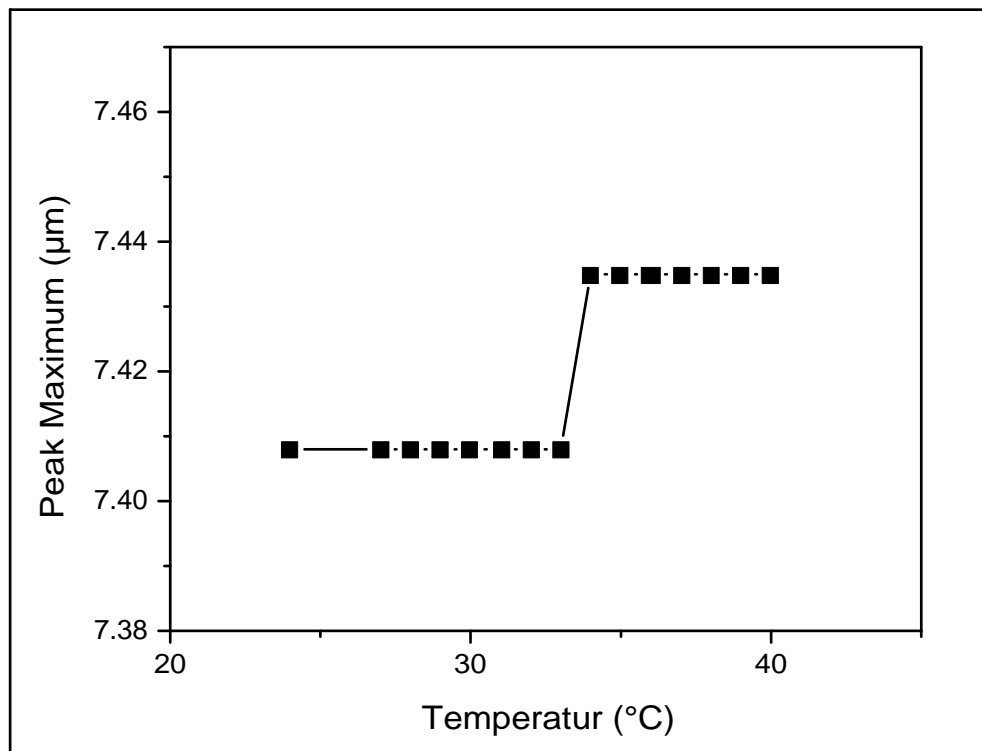


**Abbildung 7.22:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 3D makroporösem Silizium mit einer Resonanzstruktur (von Sven Matthias).



**Abbildung 7.23:** Transmissionsspektren von 3D makroporösem Silizium mit Resonanzstruktur. Die Messungen wurden ohne Flüssigkristall (schwarz), sowie mit Flüssigkristallfüllung bei 24°C (rot) und bei 40°C (grün) durchgeführt.

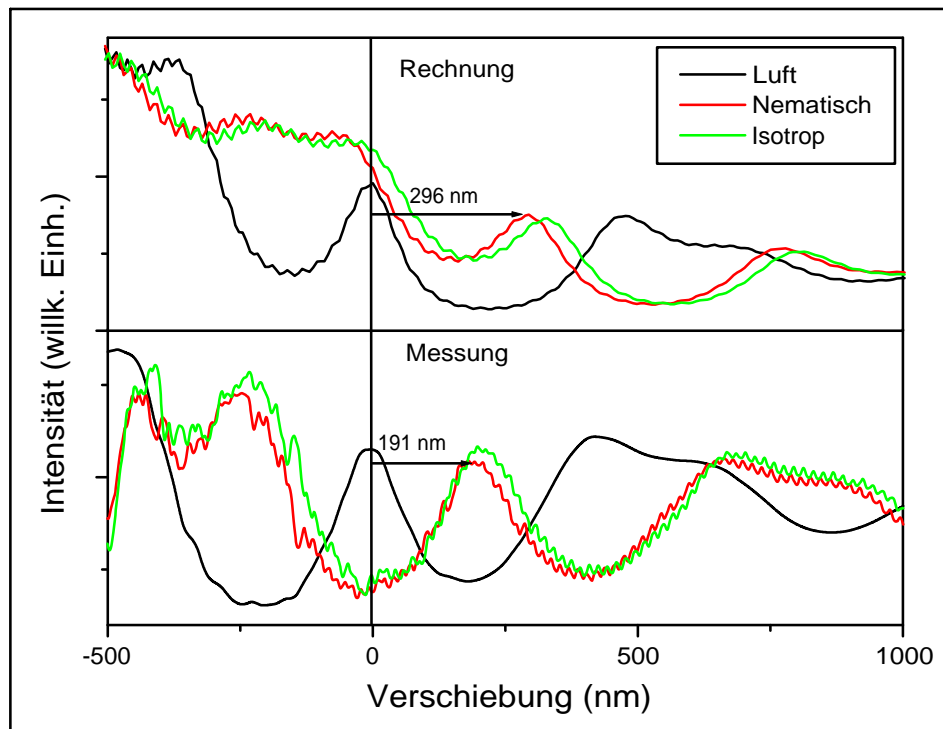
her kommt es nicht nur zu einer Verschiebung der Flüssigkristallbandkante, sondern auch zu einer Verschiebung des Resonanzsignals. Desweiteren wurde die Temperaturabhängigkeit des Resonanzsignals genauer überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass sich das Resonanzsignal erst am Klärpunkt verschiebt. Unter und über dem Klärpunkt ist die Position des Resonanzpeaks im Rahmen der Messgenauigkeit von  $\pm 1 \text{ nm}$  temperaturunabhängig (Abb. 7.24).



**Abbildung 7.24:** Maxima des Resonanzpeaks in Abhängigkeit von der Temperatur.

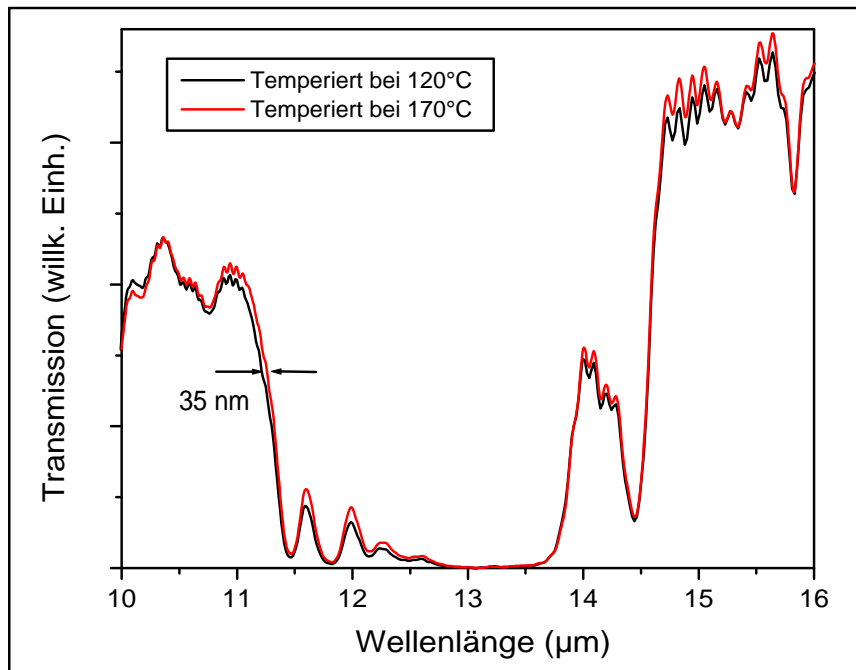
Die experimentellen Werte wurden rechnerisch mit dem von W. Theiß entwickelten Programm „Scout 98“ verglichen, welches auf einem 1D Transfer-Matrix-Formalismus basiert. Bei derartigen Berechnungen wird für die  $\Gamma$ A-Richtung des photonischen Kristalls das Problem auf ein 1D Lamellenmodell reduziert. In Abbildung 7.25 wird die Verschiebung der Resonanzpeaks betrachtet. Der Resonanzpeak für den ungefüllten photonischen Kristall verschiebt sich um 296 nm, nachdem die Struktur mit einem Dielektrikum mit einem Brechungsindex von  $n = 1,5$  gefüllt wurde, was dem ordentlichen Brechungsindex von 5CB entspricht. Bei Erhöhung dieses Brechungsindex auf  $n = 1,55$ , was dem Brechungsindex von 5CB in der isotropen Phase entspricht, kommt es erwartungsgemäß zu einer weiteren Rotverschiebung um 33 nm.

Die dritte Probe wurde mit dem glasartig erstarrenden Flüssigkristall ASY10 gefüllt. Die Po-

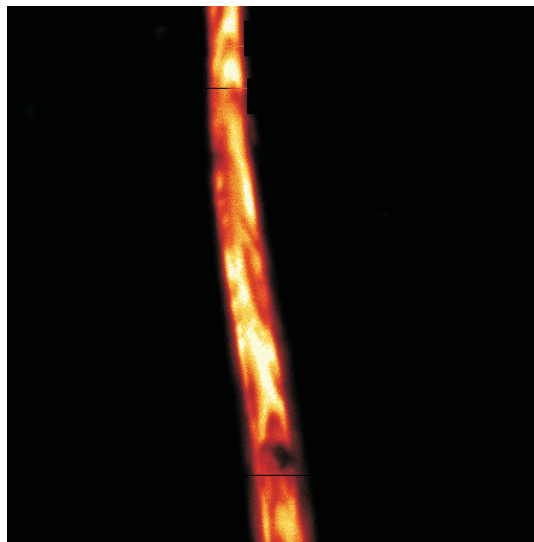


**Abbildung 7.25:** Gegenüberstellung des berechneten mit dem experimentell bestimmten Transmissionsspektrum. Zum besseren Vergleich wird nur die Verschiebung der Resonanzpeaks betrachtet.

ren besitzen eine Modulationsperiode von  $2,9 \mu\text{m}$ , haben einen minimalen Durchmesser von  $0,8 \mu\text{m}$  und einen maximalen Durchmesser von  $1,5 \mu\text{m}$ . Die Probe wurde drei Tage bei  $120^\circ\text{C}$  temperiert, damit sich eine einheitliche nematische Orientierungsfernordnung in den Poren bilden kann. Anschließend wurde die Probe schnell auf einem Metallblock abgekühlt. In Abbildung 7.26 ist die Bandlücke gut erkennbar. Nach der ersten Messung wurde die Substanz auf  $170^\circ\text{C}$  in die isotrope Phase aufgeheizt und von dieser Temperatur aus mit dem Metallblock abgekühlt. Im anschließend gemessenen Transmissionsspektrum ist an der Flüssigkristallbandkante eine leichte Verschiebung um  $35 \text{ nm}$  zu erkennen. Die Verschiebung fällt deutlich kleiner aus, als bei der Infiltration mit 5CB, obwohl die Doppelbrechung  $\Delta n$  von beiden Substanzen bei ca.  $0,15$  liegt. Die Verschiebung der Flüssigkristallbandkante sollte demnach auch ungefähr gleich sein. Die Abweichung der Verbindung vom erwarteten Verhalten liegt vermutlich daran, dass das ASY10 sich nicht so einheitlich orientiert, wie die deutlich weniger viskose Verbindung 5CB. Außerdem wurde bei anderen Experimenten gezeigt, dass ASY10 in den Poren häufig Disklinationen und Defekte (Abb. 7.27) ausbildet [50].



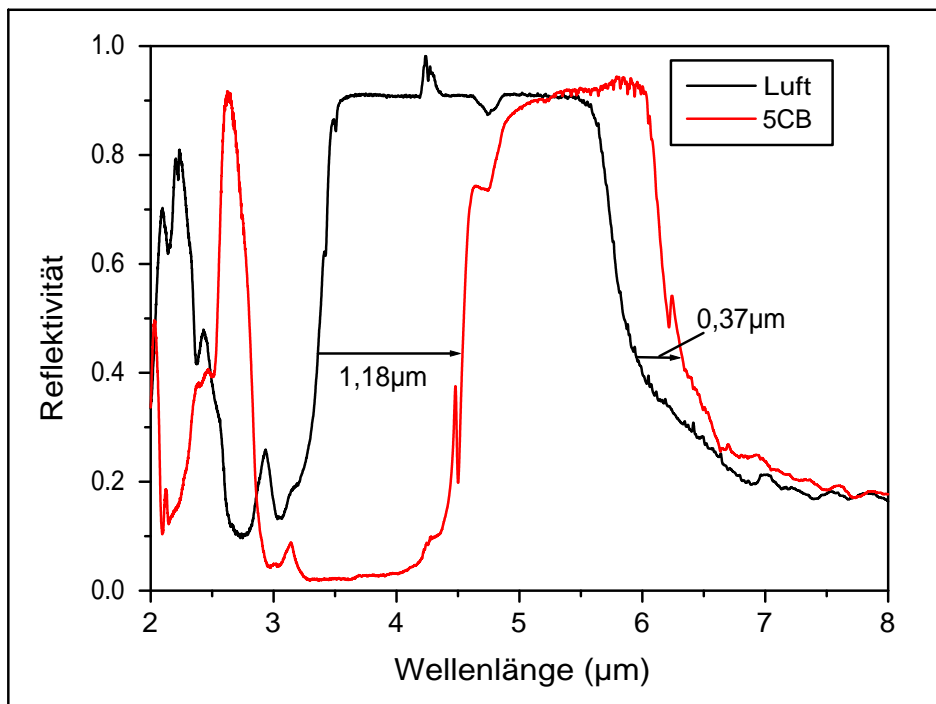
**Abbildung 7.26:** Reflexionsspektren von 3D makroporösem Silizium gefüllt mit ASY10, welche bei 120 °C und bei 170 °C temperiert wurden. Es kommt zu einer Verschiebung der Flüssigkristallbandkante um 35 nm.



**Abbildung 7.27:** Aufnahme von ASY10, welches aus makroporösem Silizium herausgelöst wurde. Die Substanz wurde mit einem Fluoreszenzfarbstoff versetzt und mit polarisiertem Licht angeregt. Daraus lässt sich lokal die Vorzugsrichtung der Moleküle bestimmen. In diesem Fall ist die Orientierung sehr uneinheitlich, und es sind viele Defekte erkennbar [50].

## 7.5 Temperaturabhängiges Schalten in 2D makroporösem Silizium

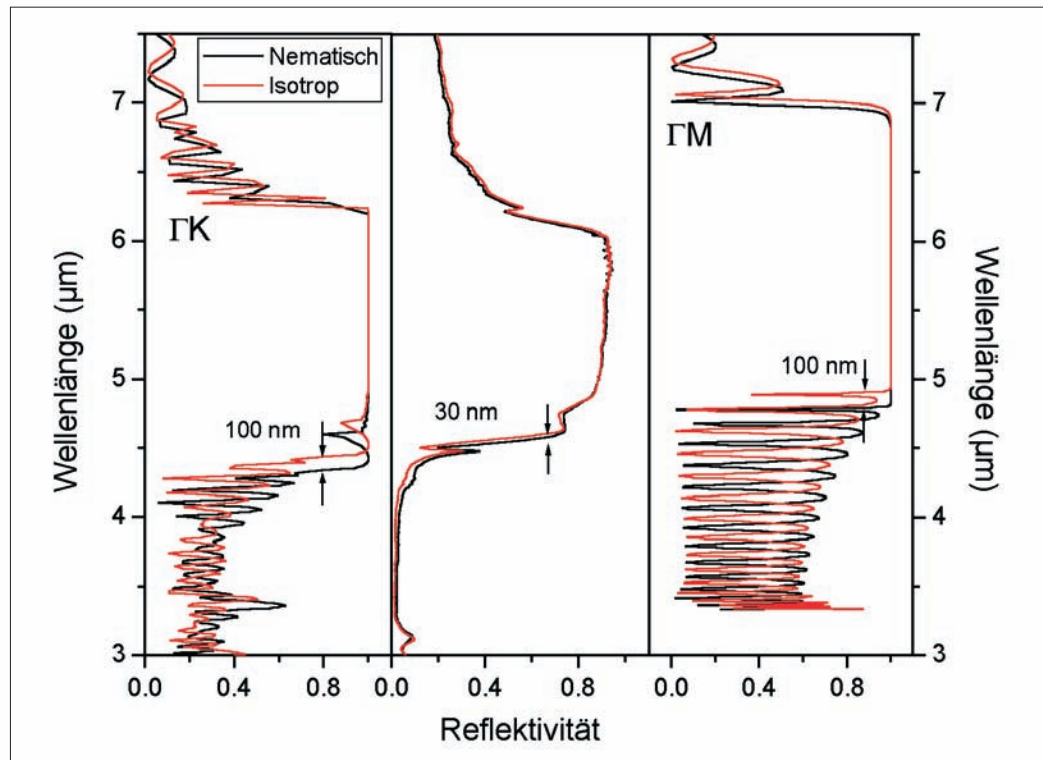
Die in diesem Abschnitt analysierte Probe besitzt eine Gitterkonstante von  $a = 1,5 \mu\text{m}$  und einen konstanten Porendurchmesser von  $d = 1,2 \mu\text{m}$ . Daraus ergibt sich ein Verhältnis  $r/a$  von 0,4. Die Messungen wurden in  $\Gamma - M$ -Richtung in der TE-Polarisation durchgeführt, wo-



**Abbildung 7.28:** Reflexionsspektren von 2D makroporösem Silizium, welches in  $\Gamma - M$ -Richtung mit TE-Polarisierter IR-Strahlung bestrahlt wurde, vor und nach der Befüllung mit 5CB.

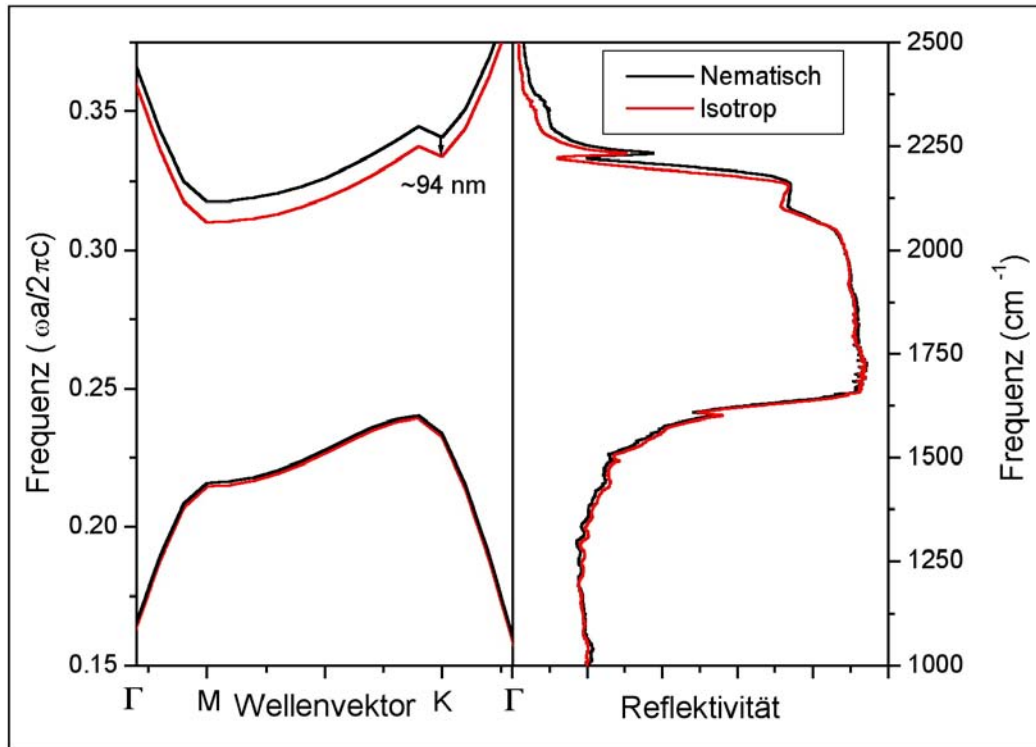
bei zu beachten ist, dass aufgrund der Casségrain-Optik unter einem gewissen Winkel auf die Probe eingestrahlt wird (s. Abschnitt 6.3.2). Nach der Infiltration mit dem Flüssigkristall 5CB verschob sich die Bandlücke erwartungsgemäß in Richtung größerer Wellenlängen. Die Luftbandkante verschiebt sich zur Flüssigkristallbandkante um  $1,18 \mu\text{m}$  und die dielektrische Bandkante um  $0,37 \mu\text{m}$  (Abb. 7.28). Nach Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf  $60^\circ\text{C}$  wurde ein Verschieben der Flüssigkristallbandkante um  $35 \text{ nm}$  in Richtung größerer Wellenlängen beobachtet. Da es sich genau wie bei den 3D-Systemen um eine Rotverschiebung handelt, muss man wieder davon ausgehen, dass die Flüssigkristallmoleküle hauptsächlich parallel zur Porenachse orientiert sind. Nur so lässt sich erklären, warum in der TE-Polarisation in der nematischen Phase ein kleinerer effektiver Brechungsindex des

Flüssigkristalls existiert als in der isotropen Phase. Die Messungen wurden mit theoretischen Berechnungen verglichen, bei denen von einem Brechungsindex von  $n_o = 1,5$  in der nematischen Phase und von  $n_{iso} = 1,55$  in der isotropen Phase ausgegangen wird. Es wurden Reflexionsspektren in  $\Gamma M$ - und  $\Gamma K$ -Richtung mit dem Programm Translight von A. Reynolds [38] berechnet (Abb. 7.29), das auf einem 2D-Transfermodell basiert, sowie Bandstrukturen mit dem MIT Photonic Bands-Programm [40] (Abb. 7.30). Die Werte für die Bandkanten sind der Tabelle 7.5 zu entnehmen. Die Simulation mit Translight ergab eine Bandkantenverschiebung



**Abbildung 7.29:** Vergleich der experimentell gemessenen Spektren (mitte) mit den Reflexionssimulationen (rechts:  $\Gamma M$ , links:  $\Gamma K$ ).

um 100nm, also fast dreimal soviel als im Experiment. Die Bandstrukturrechnung kommt mit 97 nm zu einem ähnlichen Ergebnis. Die Abweichung zu den experimentellen Werten liegt in der Messmethode begründet. Aufgrund des schrägen Lichteinfalls wegen der Casségrain-Optik „sieht“ das auftreffende Licht nicht ausschließlich den ordentlichen Brechungsindex  $n_o$  sondern einen etwas höheren effektiven Brechungsindex. Außerdem kann es sich auch um eine „escaped radialt“ Orientierungsverteilung des Direktors handeln. Diese bildet sich häufig bei homöotroper Randorientierung an den Porenwänden aus. In diesem Fall erhält man in der Gesamtheit einen größeren effektiven Brechungsindex für die TE-Polarisation. Um eine klare Aussage über die Orientierungsverteilung der Flüssigkristallmoleküle zu treffen, wurden  $^2H$  – NMR-Experimente durchgeführt. Diese sind im folgenden Kapitel dargestellt.



**Abbildung 7.30:** Vergleich der Bandstrukturechnung (links) mit den experimentell gemessenen Spektren (rechts).

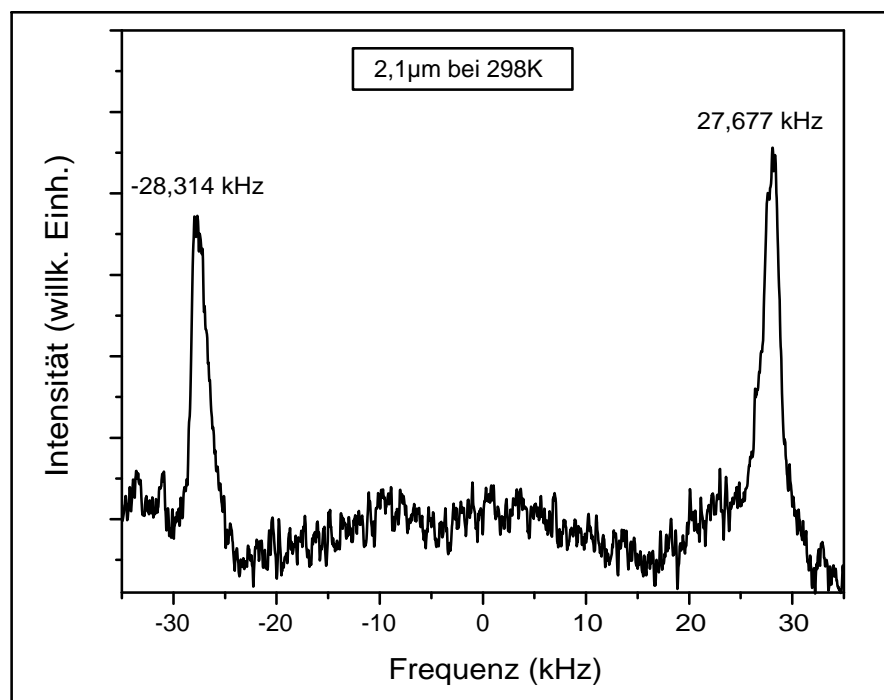
**Tabelle 7.5:** Experimentelle und theoretische Werte für die Flüssigkristallbandkante der 2D-Struktur für unterschiedliche Flüssigkristallphasen.

| Phase     | Experiment ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Translight ( $\Gamma\text{K}/\Gamma\text{M}$ )( $\text{cm}^{-1}$ ) | MIT ( $\Gamma\text{K}/\Gamma\text{M}$ )( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------|---------------------------------|--|---|
| Nematisch | 2206                            | 2302 / 2084  | 2272 / 2117   |
| Isotrop   | 2189                            | 2250 / 2036  | 2224 / 2067   |

## 7.6 Deuterium–NMR–Experimente in makroporösem Silizium

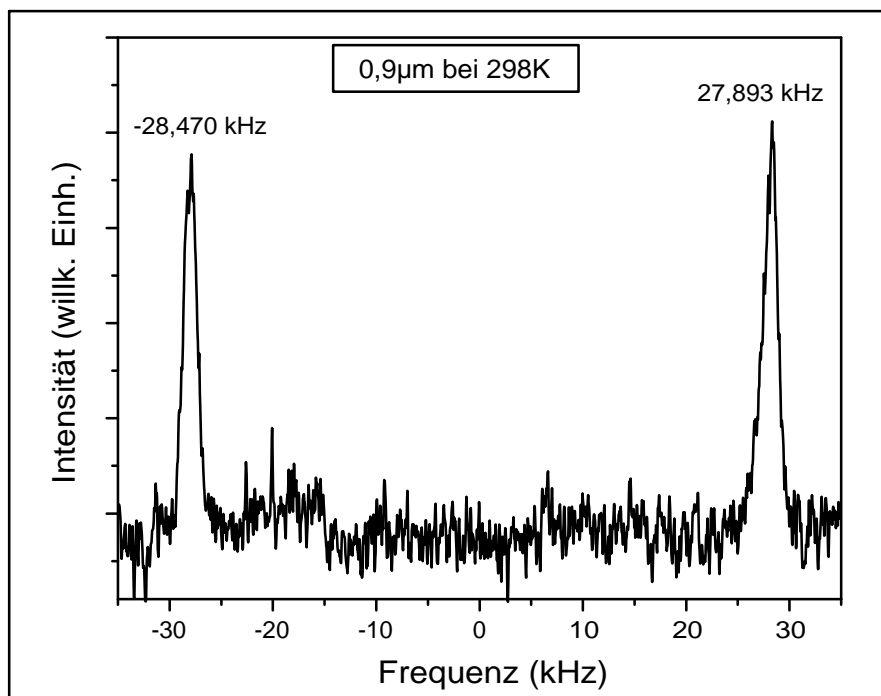
Deuterium–NMR–Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen 2D–Kristallen und an einer 3D–Struktur mit Porenmodulation durchgeführt.

### 7.6.1 2D–Strukturen



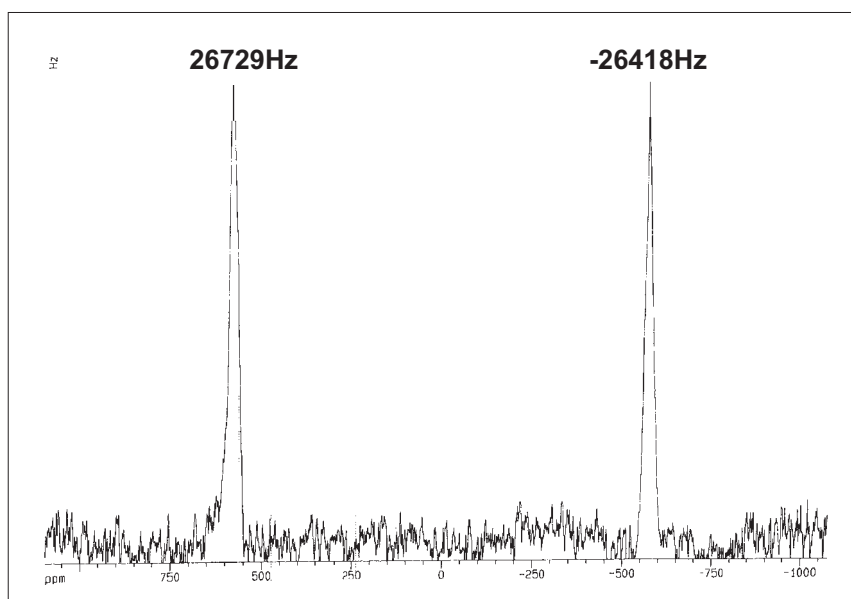
**Abbildung 7.31:**  $^2\text{H}$  – NMR–Messung an 2D Silizium mit  $2,1\ \mu\text{m}$  Porendurchmesser.

Die Porendurchmesser der 2D–Strukturen betrugen  $0,9\ \mu\text{m}$  bzw.  $2,1\ \mu\text{m}$ . Die Probe mit  $2,1\ \mu\text{m}$  Porendurchmesser besaß eine Porentiefe von  $200\ \mu\text{m}$ . Bei einer Gitterkonstante von  $a = 4,2\ \mu\text{m}$  ergibt sich eine Porösität von 0,227. Es wurden 42 Plättchen mit  $2 \times 2\text{mm}^2$  Größe herausgeschnitten und übereinander gestapelt (s. Abschnitt 6.4). Daraus ergibt sich ein Porenvolumen von ca.  $7,6\text{ mm}^3$ . Geht man davon aus, dass die Poren vollständig mit deuteriertem 5CB gefüllt sind, dann befinden sich nur  $7,6\ \mu\text{l}$  Flüssigkristall in dem NMR–Röhrchen. Aufgrund dieser geringen Menge war eine lange Messzeit von einem Tag nötig, um ein relativ gutes Signal/Rausch–Verhältnis  $S/N$  zu erhalten. Bei der Probe mit nur  $0,9\ \mu\text{m}$  betrug die Gitterkon-

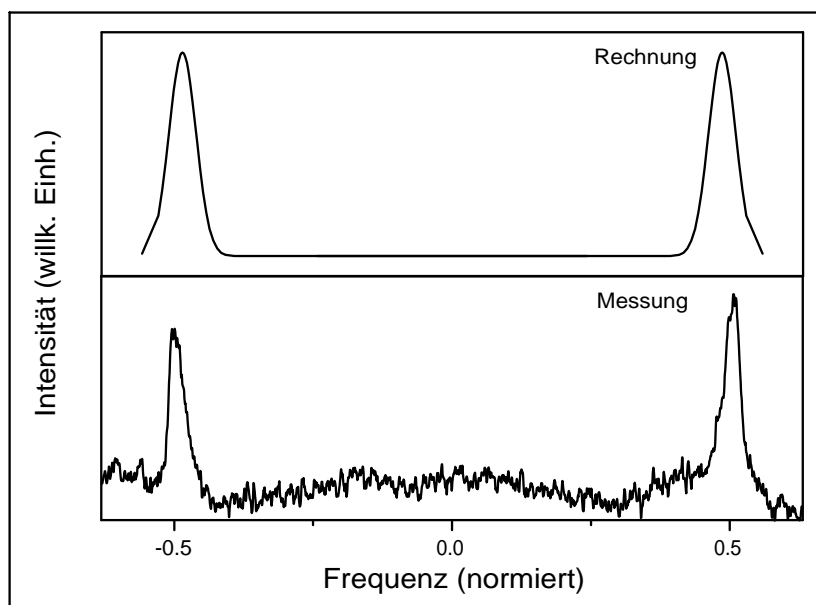


**Abbildung 7.32:**  $^2\text{H}$  – NMR–Messung an 2D Silizium mit  $0,9\ \mu\text{m}$  Porendurchmesser.

stante  $a = 1,5\ \mu\text{m}$ . Das ergibt eine Porösität von 0,326. Es wurden 36 Plättchen übereinander gestapelt. Die Porentiefe betrug nur  $100\ \mu\text{m}$ . Daraus ergibt sich, dass  $4,6\ \mu\text{l}$  Flüssigkristall in der Probe enthalten sind. Da es sich um weniger Substanz als bei der  $2,1\ \mu\text{m}$ –Probe handelt, war das Verhältnis S/N bei diesen Messungen schlechter, und es war eine Messzeit von drei Tagen nötig, um ein ausreichend gutes Verhältnis S/N zu erhalten. In Abbildung 7.31 ist das  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum für die  $2,1\ \mu\text{m}$ –Probe bei 298 K ( $25^\circ\text{C}$ ) zu sehen. Die Quadrupolaufspaltung des  $^2\text{H}$  – NMR–Signals beträgt  $\Delta\nu = 55,991\ \text{kHz}$ . Bei der  $0,9\ \mu\text{m}$ –Probe beträgt die Aufspaltung  $\Delta\nu = 56,363\ \text{kHz}$  (Abb. 7.32). Die beiden Werte korrespondieren sehr gut miteinander. Die Literatur [37] liefert für eine parallele Orientierung des Direktors  $\mathbf{n}$  zum Magnetfeld eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta\nu = 53\ \text{kHz}$  bei 298 Kelvin (Abschnitt 5.4). Dieser Wert für die Quadrupolaufspaltung liegt etwas niedriger, ist aber durchaus mit den hier gemessenen Werten vergleichbar. Zur Kontrolle wurden einige Milliliter 5CB in ein NMR–Röhrchen gefüllt und bei der gleichen Temperatur wurde das  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum gemessen. Es darf angenommen werden, dass sich der Direktor des Flüssigkristalls in dieser Probe in Feldrichtung orientiert, und daher Auskunft über die maximale Quadrupolaufspaltung gibt. Das Ergebnis war  $\Delta\nu = 53,210\ \text{kHz}$  (Abb. 7.33). Für eine Orientierung senkrecht zum Magnetfeld würde die Aufspaltung nur die Hälfte betragen. Bei einer Mischung beider Orientierungen wären dann



**Abbildung 7.33:**  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum von 5CB in einem NMR–Röhrchen. Die Aufspaltung beträgt erwartungsgemäß 53,210 kHz.



**Abbildung 7.34:** Gegenüberstellung von Abbildung 7.31 und einem rechnerisch ermittelten Spektrum für den Fall vollständiger Orientierung des Direktors  $\mathbf{n}$  entlang der Porenachse.

auch beide Aufspaltungen im NMR-Spektrum sichtbar. Abbildung 7.34 zeigt eine Gegenüberstellung von Abbildung 7.31 und einem theoretisch berechneten Spektrum für den Fall vollständiger Orientierung des Direktors entlang der Porenachse. Die beiden Spektren passen sehr gut zusammen. Dies bestätigt, dass sich 5CB in den Poren des 2D-Siliziums hauptsächlich parallel zur Porenachse orientiert.

Die Quadrupolaufspaltung von dem  $\alpha$ -deutierten 5CB in den Poren ist um ca. 3 kHz größer als die Aufspaltung, die in dem NMR-Röhrchen gemessen wurde. Bedenkt man, dass die Aufspaltung nicht nur vom Direktor, sondern auch vom Ordnungsgrad abhängt, kommt man zu dem Schluss, dass der Ordnungsgrad vom 5CB in den Poren höher sein muss. Um dies zu quantifizieren, betrachtet man folgende Gleichung (s. Abschnitt 6.4.1):

$$\Delta\nu_0 = \frac{3}{2} \frac{e^2 q Q}{h} \frac{1}{2} \left[ S \left\langle \frac{1}{2} (\cos^2 \beta - 1) \right\rangle + \frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy}) \langle \sin^2 \beta \cos 2\alpha \rangle \right]. \quad (7.5)$$

$\frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy}) \langle \sin^2 \beta \cos 2\alpha \rangle$  enthält die Biaxialität des Moleküls. Im Fall von 5CB kann man diesen Term vernachlässigen und gleich null setzen. Wenn man  $\frac{3}{4} \cdot \frac{e^2 q Q}{h} \cdot \left\langle \frac{1}{2} (\cos^2 \beta - 1) \right\rangle = x$  setzt, ergibt sich aus Gleichung (7.5) die Proportionalität:

$$\Delta\nu_0 = xS \quad (7.6)$$

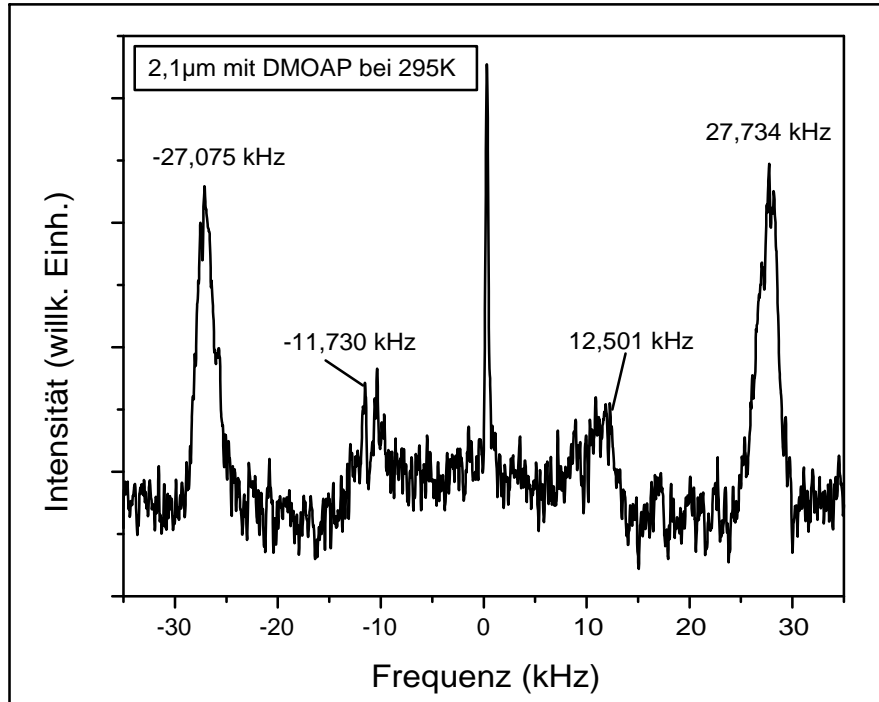
Ist die maximale Quadrupolaufspaltung allein aufgrund des Ordnungsgrades unterschiedlich, so gilt für die relative Änderung der Aufspaltung:

$$\frac{\Delta\nu_{01} - \Delta\nu_{02}}{\Delta\nu_{01}} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \quad (7.7)$$

Demnach hat man in den  $0,9\mu\text{m}$  Poren eine relative Änderung des Ordnungsgrades  $S$  um 0,059 und bei den  $2,1\mu\text{m}$  Poren eine um 0,052 gegenüber dem Ordnungsgrad, der in dem NMR-Röhrchen war.

Nach Abschnitt 5.4 sollte es theoretisch zu sehr scharfen Peaks mit geringer Halbwertsbreite kommen. Aufgrund von Geräteparametern, wie z.B. der Inhomogenität des Magnetfeldes oder Schwankungen der Magnetfeldstärke, sind NMR-Signale gaussverteilt. Deshalb wurde das theoretisch berechnete Signal mit einer Gauss-Funktion gefaltet.

Um eine Änderung von der planaren zu einer homöotropen Randorientierung zu erhalten, kann man die Porenwände chemisch behandeln. Dafür wurde eine 0,1-prozentige Lösung DMOAP (N,N-dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyltrimethoxisilylchlorid) in die Poren mit  $2,1\mu\text{m}$  Durchmesser gefüllt und bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Dabei entsteht eine kovalente Bindung des DMOAP mit dem Silizium [75]. 5CB orientiert sich an den mit DMOAP behandelten Oberflächen homöotrop. Das Ergebnis der Deuterium-NMR-Messung ist in Abbildung 7.35 zu sehen. Man sieht deutlich neben der dominanten Maximalaufspaltung von 54,809 kHz eine zusätzliche, schwächer ausgeprägte Auspaltung von 24,231 kHz. Außerdem ist in der



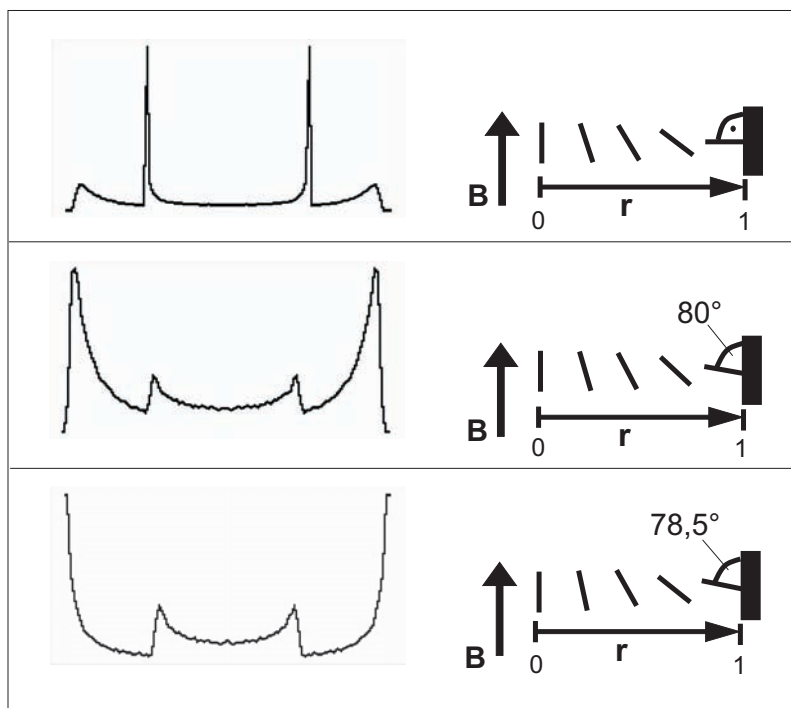
**Abbildung 7.35:**  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum von 5CB in  $2,1\mu\text{m}$ –Poren, welche mit DMOAP behandelt wurden. Die maximale Aufspaltung beträgt  $54,809\text{ kHz}$ . Die kleinere Aufspaltung beträgt  $24,231\text{ kHz}$ . Der schmale Peak in der Mitte deutet auf isotrope Anteile innerhalb der nematischen Phase hin.

Mitte ein schmaler Peak zu sehen, was auf geringe isotrope Anteile innerhalb der nematischen Phase deutet. Durch Integration dieses Signals kann man sagen, dass dieser isotrope Anteil bei ungefähr 4% liegt. Zum Vergleich wurden drei theoretische Spektren für eine „escaped radial“ Orientierungsverteilung berechnet. Die ersten beiden Rechnungen unterscheiden sich nur im Winkel der Randorientierung. Es wurden Randorientierungen  $\Theta(r = 1)$  von  $90^\circ$  und von  $80^\circ$  angenommen. In der Mitte der Poren ( $r = 0$ ) liegt der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zum Magnetfeld. Dazwischen wird ein exponentieller Verlauf der Orientierung des Direktors  $\mathbf{n}$  in Abhängigkeit vom normierten Radius  $r$  angesetzt:

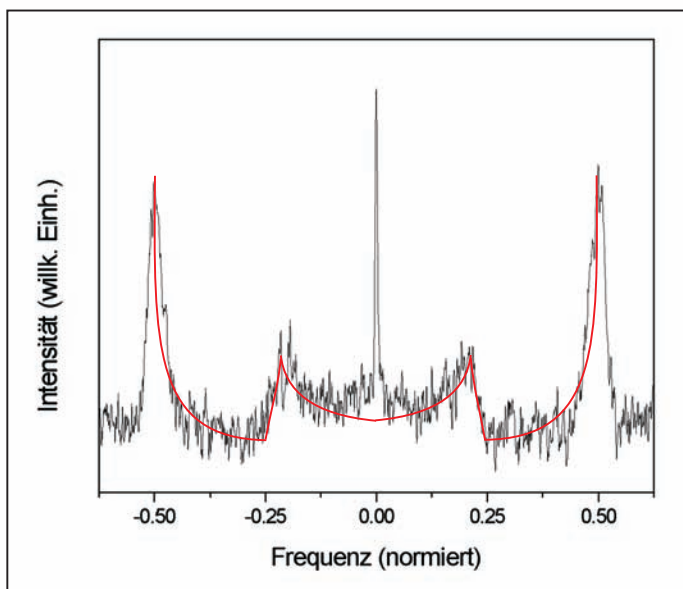
$$\Theta(r) = \frac{\Theta(r = 1)}{e^{(1-r)/0.47}} \quad 0 < r < 1 \quad (7.8)$$

Das dritte Spektrum wurde für ein Direktorfeld berechnet, das durch ein Polynom vierten Grades beschrieben wird. Für die Randorientierung wurde ein Winkel von  $78,5^\circ$  angenommen und der Verlauf durch ein Polynom vierten Grades beschrieben:

$$\Theta(r) = 39 \cdot r + 39 \cdot r^2 + 0,5 \cdot r^4 \quad 0 \leq r \leq 1 \quad (7.9)$$



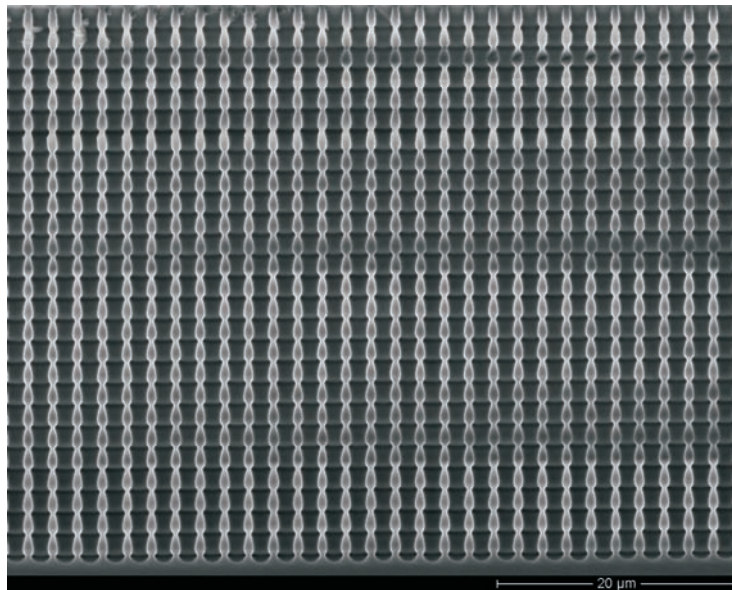
**Abbildung 7.36:** Berechnete  $^2\text{H}$  – NMR-Spektren für „escaped radial“ Direktorverteilungen mit Randomorientierungen von  $90^\circ$  (oben),  $80^\circ$  (mitte) und  $78,5^\circ$  (unten). Die Striche neben den Spektren symbolisieren die Orientierungen des Direktors zum Magnetfeld in Abhängigkeit vom Radius  $r$ .



**Abbildung 7.37:** Vergleich des experimentell gemessenen Spektrums (schwarz) mit dem theoretisch berechneten Spektrum für eine Randomorientierung mit  $\Theta = 78,5^\circ$  (rot).

Die berechneten Spektren unterscheiden sich signifikant voneinander (Abb. 7.36). Die kleine Aufspaltung hängt direkt mit der Randorientierung des Flüssigkristalls an den Porenwänden zusammen. Je größer der Winkel, desto größer ist die Aufspaltung im mittleren Teil des Spektrums. Vergleicht man das experimentell gemessene Spektrum mit den berechneten Spektren, so entdeckt man eine gute Übereinstimmung für das Polynom mit  $78,5^\circ$  Randorientierung (Abb. 7.37). Es kann daher angenommen werden, dass dieses Modell das Direktorfeld im Inneren der Pore am besten beschreibt.

### 7.6.2 3D–Strukturen



**Abbildung 7.38:** SEM–Aufnahme von 3D makroporösem Silizium, welcher anschließend mit  $\alpha$ -deuteriertem 5CB gefüllt wurde.

Die untersuchte 3D–Struktur besitzt eine zweidimensionale quadratische Anordnung der Poren mit einer Gitterkonstante von  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Für die  $^2\text{H}$  – NMR–Messung ist das jedoch ohne Belang. Es existieren 30 Modulationen in der Probe, wobei die Länge einer Modulationsperiode  $1,82\text{ }\mu\text{m}$  beträgt. Die Poren sind  $54,6\text{ }\mu\text{m}$  tief. Der Porendurchmesser variiert von  $1,39\text{ }\mu\text{m}$  bis  $1,82\text{ }\mu\text{m}$  (Abb. 7.38).

Es wurden 68 Plättchen mit einer Größe von  $2 \times 2\text{ mm}^2$  herausgeschnitten und gestapelt. Daraus ergibt sich ein Porenvolumen von ca.  $9\text{ mm}^3$ , und es befinden sich  $9\text{ }\mu\text{l}$  Flüssigkristall in der untersuchten Probe. Abbildung 7.39 zeigt das  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum der 3D–Probe. Die maximale Aufspaltung der Linien von  $\Delta\nu = 46,874\text{ kHz}$  sind auch in der 3D–Probe dominant, woraus sich schließen lässt, dass der Großteil der Flüssigkristallmoleküle entlang der Porenachse orientiert ist. Die Aufspaltung ist, verglichen mit den Spektren der 2D–Proben, relativ klein. Daraus kann man schließen, dass der Ordnungsgrad in den 3D–Strukturen deutlich geringer ist als in den 2D–Strukturen. Zusätzlich existiert in der Mitte ein relativ schwach ausgeprägter aber relativ breiter Peak, was auf isotrope Anteile oder Defektorientierungen innerhalb der nematischen Phase hindeutet. Die Poren der gleichen Probe wurden ebenfalls mit DMOAP behandelt, um eine homöotrope Randorientierung des Flüssigkristalls zu erhalten. Das Spektrum dieser Messung ist in Abbildung 7.40 zu sehen. Die Messungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Bei der Probe, die mit DMOAP behandelt wurde, ist neben der maximalen Quadrupolaufspaltung von  $\Delta\nu = 52,623\text{ kHz}$  auch noch eine kleinere Aufspaltung

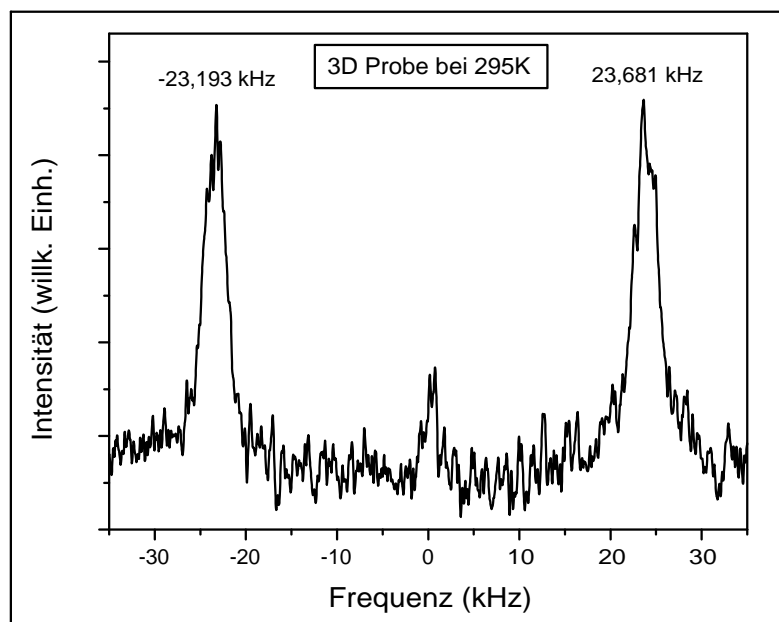


Abbildung 7.39:  $^2\text{H}$  – NMR-Messung von deuteriertem 5CB in 3D-makroporösem Silizium.

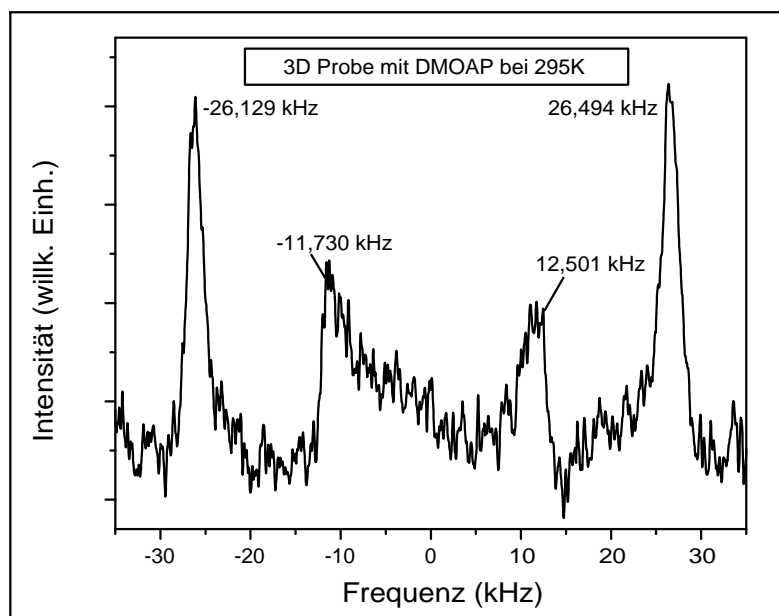
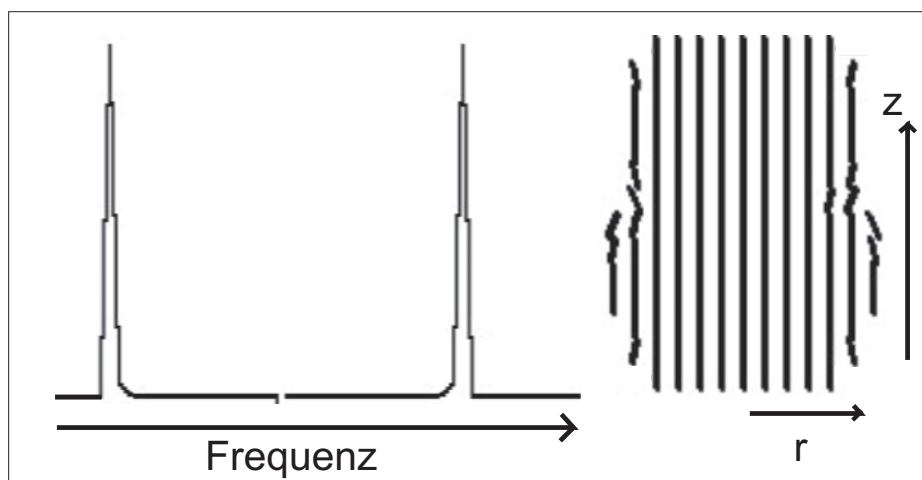
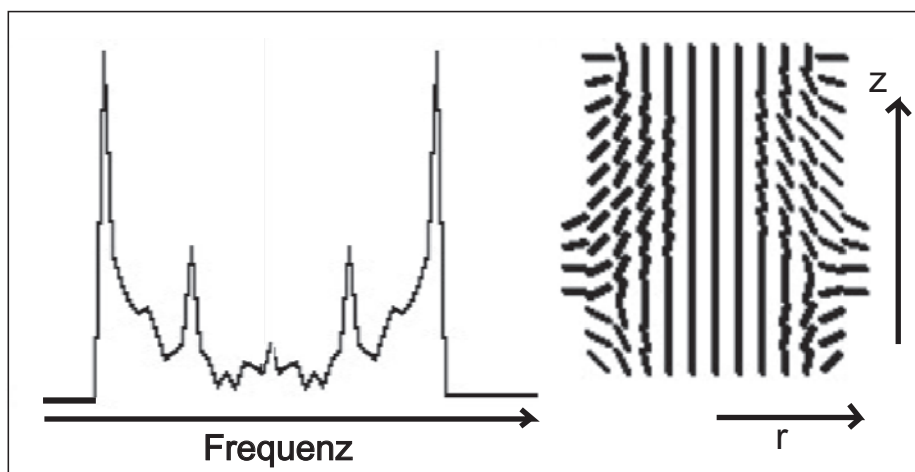


Abbildung 7.40:  $^2\text{H}$  – NMR-Messung von deuteriertem 5CB in 3D-makroporösem Silizium bei dem die Porenoberflächen mit DMOAP behandelt wurden, um eine homöotrope Randorientierung zu erhalten.

von  $\Delta\nu = 24,231$  kHz erkennbar. Sie ist exakt genau so groß, wie die kleine Aufspaltung in der 2D–Probe. Das lässt auf eine „escaped radial“ Orientierungsverteilung des Direktorfeldes schließen. Der Ordnungsgrad im mittleren Teil der Poren, wo der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zum Magnetfeld liegt, ist deutlich höher als in der unbehandelten Probe, was man aus der größeren Aufspaltung schließen kann. Er liegt um 12,2 % höher als bei den unbehandelten Poren. Bei der unbehandelten 3D–Probe sollte die Randorientierung wie bei den unbehandelten 2D–Proben planar sein. Zum Vergleich wurden mit einem Computerprogramm Berechnungen von Direktorfeldern und den zugehörigen  $^2\text{H}$  – NMR–Spektren für die hier betrachtete Struktur bei planarer und homöotroper Randorientierung durchgeführt (Abb. 7.41 und 7.42).

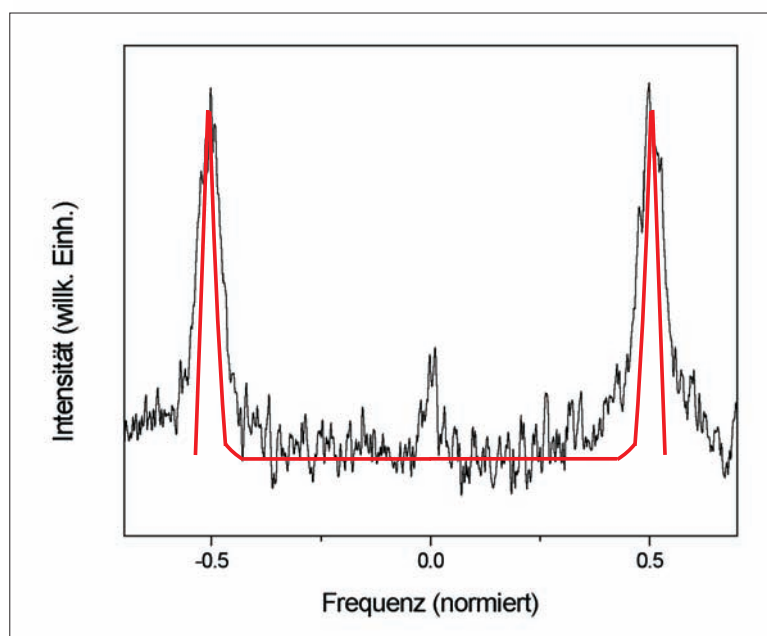


**Abbildung 7.41:** Berechnung eines Direktorfeldes mit dem zugehörigen  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum bei planarer Randorientierung.



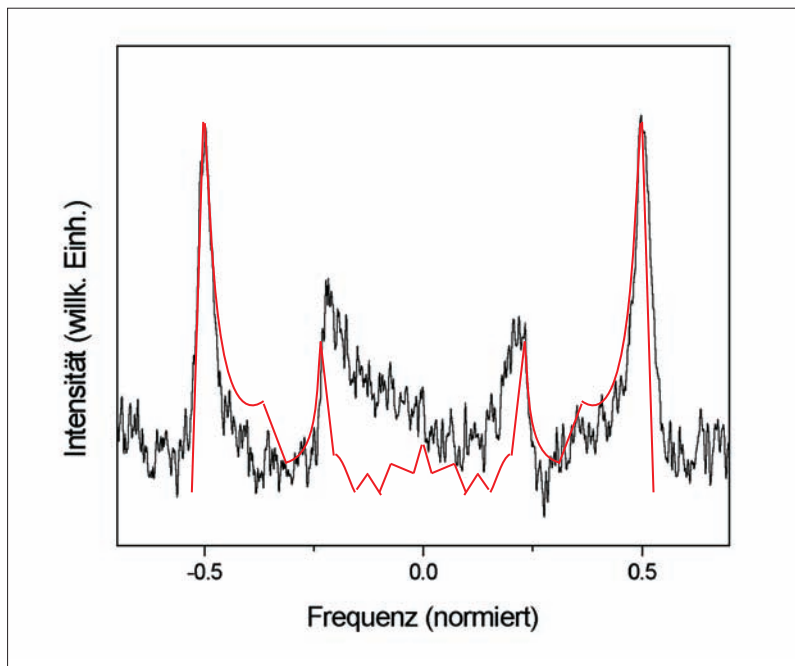
**Abbildung 7.42:** Berechnung eines Direktorfeldes mit dem zugehörigen  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum bei homöotroper Randorientierung. Die Simulation wurde vor dem Erreichen des Zustands minimaler Energie abgebrochen.

Als Grundlage für die Berechnungen diente ein Algorithmus, der von Kilian und Hess entwickelt wurde und numerisch Relaxationen von Flüssigkristallsystemen berechnet [52]. Dazu wird eine Raum- und Zeitdiskretisierung durchgeführt. In diesem Fall wurde die Porenform einer Modulation durch ein Gitter von  $13 \times 13 \times 13$  Teilvolumina approximiert, wobei jedem Teilvolumen ein Direktor  $\mathbf{n}$  zugeordnet wird. Das berechnete Spektrum für die planare Randorientierung ist gut mit dem experimentell gemessenen Spektrum der unbehandelten Probe vergleichbar, und bestätigt die Annahme, dass in unbehandelten Poren eine planare Randorientierung existiert (Abb. 7.43). Bei der Rechnung mit homöotroper Randorientierung passt das

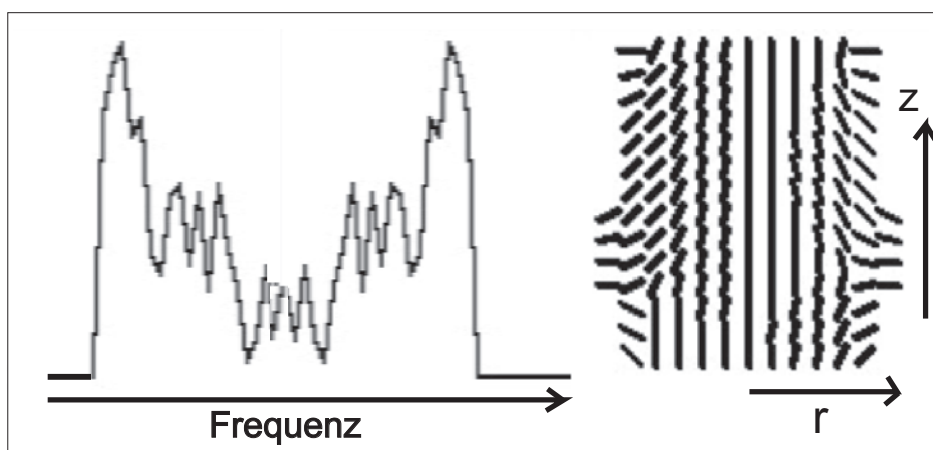


**Abbildung 7.43:** Vergleich des gemessenen mit dem simulierten  $^2\text{H}$  – NMR-Spektrum bei planarer Randorientierung. Die Spektren zeigen eine akzeptable Übereinstimmung.

berechnete Spektrum nur dann gut zu dem experimentell gemessenen Spektrum, wenn man die Rechnung vor dem Erreichen des Zustands minimaler Energie abbricht (Abb. 7.44). Lässt man die Rechnung bis zum Erreichen Zustands mit minimaler Energie weiterlaufen, sieht das berechnete Spektrum deutlich anders aus (Abb. 7.45). In beiden Fällen erhält man eine „escaped radial“ Orientierungsverteilung der Flüssigkristallmoleküle. Der Flüssigkristall scheint sich in modulierten Poren bei homöotroper Randorientierung nicht in einem Zustand mit minimaler Energie zu befinden.



**Abbildung 7.44:** Vergleich des gemessenen mit dem simulierten  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum bei homöotroper Randorientierung. Die Spektren zeigen unter Berücksichtigung des geringen Signal/Rausch–Verhältnisses eine akzeptable Übereinstimmung. Es scheint so, als ob sich der Flüssigkristall nicht in einem Zustand mit minimaler Energie befindet.



**Abbildung 7.45:** Berechnung eines Direktorfeldes mit dem zugehörigen  $^2\text{H}$  – NMR–Spektrum bei homöotroper Randorientierung. Die Rechnung wurde bis zum Erreichen des Zustands minimaler Energie durchgeführt.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden abstimmbare photonische Kristalle erzeugt, indem poröse Strukturen mit einem Flüssigkristall gefüllt wurden. Es wurden vier Arten von photonischen Kristallen mit Flüssigkristallen infiltriert und spektroskopisch untersucht. Darunter waren Kolloidkristalle aus PMMA, invertierte Kolloidkristalle aus Zinnsulfid und zwei- und dreidimensionale photonische Kristalle aus makroporösem Silizium. Es ist bei allen drei Systemen gelungen, ein Schaltverhalten der Bandlücken durch Temperaturänderung zu erreichen. Bei den Kolloidkristallen war es sogar möglich, ein Schaltverhalten der Bandlücke bei Anlegen von relativ kleinen elektrischen Feldern zu beobachten. Bei den anderen photonischen Kristallen war dies nicht möglich, da es sich bei den Materialien um Halbleiter handelt, die eine zu hohe Leitfähigkeit besitzen. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes bekäme man einen Kurzschluss, so dass kein Feld existiert, in dem sich der Flüssigkristall orientiert.

Es wurde gezeigt, dass man über die Temperaturänderung in Kolloidkristallen aus einem Polymer-Flüssigkristall-Gemisch einen Schalteffekt von  $\Delta\lambda \approx 2 \text{ nm}$  erzielen kann. Das gleiche System sollte bei Anlegen von elektrischen Feldern bei konstanter Temperatur einen größeren Schalteffekt erzeugen, was jedoch nicht gezeigt werden konnte. Die Zwischenräume sind bei den Kolloidkristallen so klein, dass die elastischen Rückstellkräfte zwischen den Molekülen mit den hier angelegten Spannungen nicht aufgehoben werden konnten. Bei dem Versuch, höhere Spannungen anzulegen, kam es zu einer Zerstörung der Testzellen.

Mit den invertierten Strukturen aus Zinnsulfid war ein deutlich größerer Schalteffekt durch die Temperaturänderung zu erreichen. Die Verschiebung der Wellenlänge lag bei  $\Delta\lambda = 14 \text{ nm}$ . Diese deutlich größere Verschiebung der Bragg-Wellenlänge kann auf den höheren Flüssigkristallanteil in der invertierten Struktur zurückgeführt werden.

Das poröse Silizium ist für eventuelle Anwendungen von besonderem Interesse. Gerade hier ist es notwendig, die optischen Eigenschaften dieser Strukturen schaltbar oder abstimmbar zu machen. Es ist bei dreidimensionalen Strukturen gelungen, einen Schalteffekt der Flüssigkristallbandkante von  $1,23 \text{ meV}$  ( $\Delta\lambda = 296 \text{ nm}$  bei  $11,2 \mu\text{m}$ ) zu erreichen. Bei dreidimensionalen Strukturen mit Defektstruktur betrug die spektrale Verschiebung der resonanten Defektmode  $0,43 \text{ meV}$  ( $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$  bei  $7,3 \mu\text{m}$ ). Beim ersten Versuch, eine 3D-Struktur mit einem glasartig erstarrenden Flüssigkristall abzustimmen und anschließend zu fixieren, gelang eine Verschie-

bung der Bandkante um 0,34 meV ( $\Delta\lambda = 35\text{nm}$  bei  $11,3\mu\text{m}$ ). Bei den zweidimensionalen Strukturen waren es 0,80 meV ( $\Delta\lambda = 30\text{nm}$  bei  $4,5\mu\text{m}$ ). Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen.

Die Deuterium–NMR Experimente von  $\alpha$ -deutერიertem 5CB in zwei- und dreidimensionalen photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium zeigten, dass sich der Direktor  $\mathbf{n}$  vorwiegend parallel zur Porenachse orientiert. Dieses Ergebnis deckt sich mit den optischen Untersuchungen an diesen Strukturen. Außerdem ist es gelungen, die Porenoberflächen chemisch so zu behandeln, dass sich eine „escaped radial“ Orientierungsverteilung in den Poren ausbildet, und als solche nachgewiesen werden konnte.

In zukünftigen Untersuchungen sollte sich der Schalteffekt in makroporösem Silizium noch vergrößern lassen. Dies kann durch die Wahl eines anderen Flüssigkristalls mit einer größeren Doppelbrechung geschehen. Der Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Systeme zeigt, dass insbesondere im Bereich der glasartig erstarrenden Polymere noch Verbesserungen erwartet werden können. Hierzu müsste man eine Substanz verwenden, die sich einheitlich in den Poren orientieren lässt und wenig Defekte ausbildet. Es sind theoretische Berechnungen für die Direktorfelder in porösen Strukturen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Größe der elastischen Koeffizienten nötig, um die Deuterium–NMR Spektren besser zu quantifizieren. Bei den Kolloidkristallen können theoretische Berechnungen der Direktorfelder Aufschluss über das Verhalten in elektrischen Feldern geben.

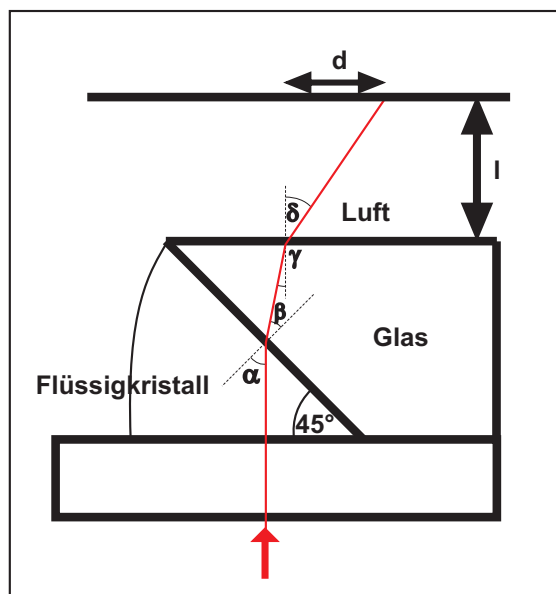
In der hier vorgelegten Arbeit konnten erste Beiträge zur Entwicklung abstimmbarer photonischer Kristalle geleistet werden. Aufgrund der hohen Bedeutung, die diese Thematik zur Zeit besitzt, wurde parallel zu den eigenen Arbeiten weltweit auch in anderen Arbeitsgruppen bemerkenswerte Entwicklungen vorangetrieben. Zu erwähnen sind u.a.:

- Abstimmung durch Ladungsträgerinjektion im Halbleiter (Wehrspohn) [5]–[6]
- Optimierung von Kolloidkristallen (Yoshino) [7]–[11]
- Lasing in Flüssigkristallen (Finkelmann) und Kolloidkristallen (Shkunov) [62]–[65]
- Abstimmbare QD–Laser (Reithmaier) [66]

Gemeinsam mit den Ergebnissen dieser Arbeitsgruppen wurde ein Beitrag geleistet, um die Voraussetzungen, dass in absehbarer Zeit hochwertige abstimmbare photonische Kristalle für Anwendungen der Photonik hergestellt werden können.

## 9 Anhang

### 9.1 Bestimmung der Brechungsindizes von Flüssigkristallen



**Abbildung 9.1:** Schematische Darstellung des Strahlengangs in einer Keilzelle zur Messung von Brechungsindizes. In diesem Fall ist der Brechungsindex des Glases höher als der des Flüssigkristalls, da der Strahl zum Lot hingebrochen wird.

Die Brechungsindizes der Flüssigkristalle wurden mit einer Keilzelle (Jelley'sches Mikro-Refraktometer) bestimmt (Abb. 9.1). Um die Werte für die Brechungsindizes zu berechnen, nutzt man das Brechungsgesetz nach Snellius:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2} \quad (9.1)$$

In Abbildung 9.1 gilt demnach

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{\text{glas}}}{n_{\text{LC}}} \quad (9.2)$$

und

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \delta} = \frac{n_{\text{luft}}}{n_{\text{glas}}} \quad (9.3)$$

Dabei ist  $n_{\text{glas}}$  der Brechungsindex des Glases,  $n_{\text{LC}}$  der Brechungsindex des Flüssigkristalls und  $n_{\text{luft}}$  der Brechungsindex der Luft. Weiterhin gilt:  $\alpha = 45^\circ$ ,  $\beta + \gamma = 45^\circ$  und  $\tan \delta = d/l$ . Daraus folgt:

$$\gamma = \arcsin \left( \frac{n_{\text{luft}}}{n_{\text{glas}}} \sin \delta \right) \quad (9.4)$$

Ersetzt man  $\delta$  durch  $\arctan(d/l)$

$$\gamma = \arcsin \left( \frac{n_{\text{luft}}}{n_{\text{glas}}} \sin \left( \arctan \left( \frac{d}{l} \right) \right) \right) \quad (9.5)$$

So erhält man einen Ausdruck für den Winkel  $\beta$ :

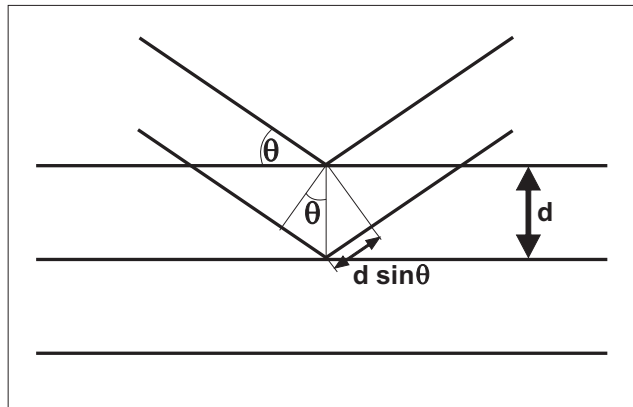
$$\beta = 45^\circ - \arcsin \left( \frac{n_{\text{luft}}}{n_{\text{glas}}} \sin \left( \arctan \left( \frac{d}{l} \right) \right) \right). \quad (9.6)$$

Hieraus kann man schließlich den Brechungsindex des Flüssigkristalls berechnen:

$$n_{\text{LC}} = n_{\text{glas}} \frac{\sin \left( 45^\circ - \arcsin \left( \frac{n_{\text{luft}}}{n_{\text{glas}}} \sin \left( \arctan \left( \frac{d}{l} \right) \right) \right) \right)}{\sin(45^\circ)} \quad (9.7)$$

## 9.2 Bragg–Beugung

Eine einfache Erklärung zur Beugung elektromagnetischer Wellen in Kristallen hat W. L. Bragg gegeben. Er hat angenommen, dass die einfallenden Lichtstrahlen an parallelen Teilchenebenen in einem Kristall gespiegelt werden. Jede Ebene reflektiert nur einen Bruchteil der einfallenden Strahlung. Wenn die reflektierten elektromagnetischen Wellen an parallelen Ebenen konstruktiv interferieren, dann spricht man von Beugung.



**Abbildung 9.2:** Ableitung der Braggbedingung.  $d$  ist der Abstand von benachbarten parallelen Netzebenen.

Man betrachtet eine Schar paralleler Netzebenen mit dem Abstand  $d$ . Der einfallende Lichtstrahl bildet mit den Netzebenen den Winkel  $\Theta$ . Der Wegunterschied zwischen den reflektierten Strahlen zweier aufeinander folgender Netzebenen beträgt dann  $2 \cdot d \cdot \sin \Theta$ . Es tritt konstruktive Interferenz auf, wenn der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \Theta = m \cdot \lambda_{hkl} \quad m \in \mathbb{N} \quad (9.8)$$

Diese Gleichung nennt man Bragg–Bedingung.

Braggreflexion kann nur bei Wellenlängen auftreten, die kleiner als das doppelte des Netzebenenabstandes sind. Wenn man an photonischen Kristallen spektroskopische Untersuchungen durchführt, muss man zusätzlich den Brechungsindex  $n$  des Materials berücksichtigen, da die Wellenlänge in dielektrischen Materialien kleiner ist als im Vakuum oder in Luft. Für  $m = 1$  lautet die Bragg–Bedingung

$$\lambda_{hkl}^{vak} = n \cdot \lambda_{hkl} = 2nd \cdot \sin \Theta. \quad (9.9)$$

Zu demselben Ergebnis wie Gleichung (9.8) führt eine Betrachtung der Impulserhaltung: Sind  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  mit  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda_{hkl}$  die Wellenvektoren des einfallenden bzw. des gebeugten

Strahls und  $\mathbf{G}$  mit  $|\mathbf{G}| = 2\pi/d_{hkl}$  ein Vektor des reziproken Gitters, der die Netzebenenschar mit den Millerindizes (h,k,l) beschreibt, so lautet die Bragg-Bedingung:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}. \quad (9.10)$$

Im Fall elastischer Streuung ( $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ ) gilt daher

$$|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \Theta = 2|\mathbf{k}| \sin \Theta. \quad (9.11)$$

## 9.3 Abkürzungen

|                   |   |
|-------------------|---|
| 5CB, K15          | 4-cyano-4'-pentylbiphenyl                             |
| PMMA              | Poly(methylmethacrylat)                               |
| H <sub>2</sub> S  | Schwefelwasserstoff                                   |
| SnCl <sub>4</sub> | Zinnchlorid   |
| HCl               | Salzsäure   |
| SnS <sub>2</sub>  | Zinnsulfid  |
| Si                | Silizium  |
| THF               | Tetra-Hydro-Furan                                     |
| ITO               | Indium-tin-oxide, Indiumzinnoxid                      |
| MCT               | Mercury Cadmium Telluride                             |
| DTGS              | Deuteriertes Tri-Glycin-Sulfid                        |
| CVD               | Chemical Vapor Deposition                             |
| AFM               | Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop         |
| NMR               | Nuclear Magnetic Resonance                            |
| N                 | Nematische Phase                                      |
| ISO               | Isotrope Phase  |
| hcp               | hexagonal closed packing, hexagonal dichteste Packung |
| r-hcp             | randomly hcp, willkürliche hcp                        |
| fcc               | faced centered cubic, kubisch flächenzentriert        |
| IR                | Infrarot  |
| S/N               | Signal/Noise, Signal/Rausch-Verhältnis                |

## 9.4 Symbole

|              |                           |
|--------------|---------------------------|
| <b>n</b>     | Direktor                  |
| $K_{ii}$     | Elastische Konstante      |
| $S$          | Ordnungsgrad              |
| <b>B</b>     | Magnetische Flussdichte   |
| <b>H</b>     | Magnetische Feldstärke    |
| <b>E</b>     | Elektrische Feldstärke    |
| $a$          | Gitterkonstante           |
| $d_{hkl}$    | Schichtabstand            |
| $h, k, l$    | Millerindizes             |
| <b>G</b>     | Reziproker Gittervektor   |
| <b>k</b>     | Wellenvektor              |
| <b>r</b>     | Ortsvektor                |
| $\omega$     | Kreisfrequenz             |
| $c$          | Lichtgeschwindigkeit      |
| $\epsilon$   | Dielektrizitätskonstante  |
| $\lambda$    | Wellenlänge               |
| $n$          | Brechungsindex            |
| $f$          | Füllfaktor                |
| $T$          | Temperatur                |
| $T_C$        | Klärpunkt                 |
| $T_G$        | Glastemperatur            |
| $V_m$        | Molvolumen                |
| $V$          | Potentielle Energie       |
| $\mu_0$      | Magnetische Feldkonstante |
| $\Delta\chi$ | Magnetische Anisotropie   |

## 9.5 Veröffentlichungen

G. Mertens, T. Röder, R. Schweins, K. Huber, H.-S. Kitzerow, *Shift of the photonic band gap in two photonic crystal-liquid crystal composites*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1885 (2002)

H.-S. Kitzerow, A. Hoischen, G. Mertens, L. Paelke, T. Röder, N. Stich, J. Strauß, *Liquid crystal/polymer composites: From polymer-dispersed liquid crystals to tunable photonic crystals*, Polymer Preprints **43**, 534 (2002)

G. Mertens, T. Röder, H. Matthias, H. Marsmann, H.-S. Kitzerow, S. L. Schweizer, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, M. Neubert, *Two- and three-dimensional photonic crystals made of macroporous silicon and liquid crystals*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3036 (2003)

G. Mertens, H.-S. Kitzerow, S. Matthias, R. B. Wehrspohn, *Defect Mode tuning of a three-dimensional photonic crystal made of macroporous silicon and a liquid crystal*, in Vorbereitung

## 9.6 Posterpräsentationen

T. Röder, G. Mertens, H.-S. Kitzerow, M. Müller, R. Zentel, *Investigation of Photonic Crystals with SNOM and Kossel-method*:

6<sup>th</sup> International Conference on Near-Field Optics, Enschede (27.-31.8.2000)

G. Mertens, T. Röder, H.-S. Kitzerow, *Photonic crystals containing liquid crystals*:

IFF Ferienkurs, Jülich (4.-15.3.2002)

W. E. Heraeus Summerschool: Photonic Crystals: Optical Materials for the 21<sup>st</sup> Century (15.-25.7.2002)

G. Mertens, T. Röder, H.-S. Kitzerow, H. Marsmann, S. L. Schweizer, C. Jamois, R. B. Wehrspohn, M. Neubert, *Photonic Crystals made of silicon and 4-cyano-4'-pentyl-biphenyl*:

Arbeitstagung Flüssigkristalle, Mainz (19.-21.3.2003)



# Literaturverzeichnis

- [1] E. Yablonovitch, Phys.Rev.Lett. **58**, 2059 (1987)
- [2] S. John, Phys.Rev.Lett. **58**, 2486 (1987)
- [3] T. Krauss, Phys.Stat.Sol.A **197**, 688 (2003)
- [4] S. W. Leonard, J. Mondia, H. M.van Driel, O. Toader, S. John, K. Busch, A. Birner, U. Gösele, V. Lehman, Phys. Rev. B **61**, R2389 (2000)
- [5] S. W. Leonard, H. van Driel, J. Schilling, R. B. Wehrspohn, Phys. Rev. B **66**, 161102 (2002), siehe Anhang
- [6] H. van Driel, S. Leonard, J. Schilling, R. Wehrspohn, Mater. Res. Soc. Proc., 722 (2002) L3.1.
- [7] Y. Shimoda, M. Ozaki, K. Yoshino, Appl.Phys.Lett. **79**, 3627 (2001)
- [8] K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 932 (1999)
- [9] K. Yoshino, S. Satoh, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki, Appl. Phys. **38**, 961 (1999)
- [10] K. Yoshino, Y. Shimoda, K. Nakayama, T. Tamura, T. Matsui, H. Kajii, M. Ozaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **364**, 501 (2001)
- [11] M. Ozaki, M. Kasano, D. Ganzke, W. Haase, K. Yoshino, Adv. Mater. **14**, 306 (2002)
- [12] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos *Introduction to Photonic Crystals: Bloch's Theorem, Band Diagrams, and Gaps (But No Defects)*, Lecture (2003).
- [13] A. Birner, *Optische Wellenleiter und Mikroresonatoren in Zweidimensionalen photonischen Kristallen aus Makroporösem Silizium*, Dissertation, elektronisches Dokument, ULB Sachsen-Anhalt (2000)

- [14] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **13**, 377 (2001)
- [15] E. Yablonivitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung, *Phys.Rev.Lett.* **67**, 2295 (1991)
- [16] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, J. D. Joannopoulos, *Phys.Rev.Lett.* **67**, 3380 (1991)
- [17] M. Egen, *Funktionale dreidimensionale Photonische Kristalle aus Polymerlatizes*, Dissertation, Universität Mainz (2003)
- [18] D. Kang, J. E. MacLennan, N. E. Clark, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4052 (2001)
- [19] K. Busch, S. John, *Phys.Rev.B* **58**, 3896 (1998)
- [20] S. Lin, J. Fleming, D. Hetherington, B. Smith, R. Biswas, K. Ho, M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. Kurtz, J. Bur, *Nature* **394** 251 (1998)
- [21] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, L. Lu, *Adv. Mater.* **12**, 693 (2000)
- [22] J. D. Joannopoulos, *Nature* **414**, 257 (2001)
- [23] J. D. Joannopoulos, R. Meade, J. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press (1995)
- [24] J. S. Foresi, P. R. Villeneuve, J. Ferrera, E. R. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J. D. Joannopoulos, L. C. Kimerling, H. I. Smith, E. P. Ippen, *Nature* **390**, 143 (1997)
- [25] J. Schilling, *Herstellung und optische Eigenschaften von 2D- und 3D-photonischen Kristallen aus makroporösem Silizium*, Dissertation, elektronisches Dokument, ULB Sachsen-Anhalt (2002)
- [26] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. B* **763**, 1071 (2003)
- [27] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, 385 (1904)
- [28] S. V. Burylov, Yu. L. Raikher, *J.Magn.Magn.Mater.* **122**, 62 (1993)
- [29] P. G. De Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1974)
- [30] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Adv.Mater.* **12**, 1499 (2000)
- [31] S. G. Romanov, T. Maka, V. G. Solovyev, P. Ferrand, C. M. Sotomayor Torres, M. Müller, M. Egen, R. Zentel, N. Gaponik, A. Eychmüller, A. L. Rogach, J. Manzanarez-Martinez,

- D. Cassagne, *Materials and Devices for Optoelectronics and Microphotonics*, Eds: R. B. Wehrspohn, S. Noda, C. Soukoulis, R. März, MRS Proc. 722, L7.7.1-6 (2002)
- [32] W. Kossel, V. Loeck, H. Voges, Z. f. Physik **94**, 139 (1935)
- [33] M. v. Laue, Ann.Phys. **23**, 705 (1935)
- [34] A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 549 (1905)
- [35] D. W. Allender, G.P. Crawford, J.W. Doane, Phys. Rev. Lett. **67**, 1442 (1991)
- [36] G. P. Crawford, D. W. Allender, J. W. Doane, Phys. Rev. A **44**, 2570 (1991)
- [37] S. Kumar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2000)
- [38] P. Bell, J. Pendry, L. Moreno, A. Ward, Comp. Phys. Comm. **85**, 306 (1995)
- [39] W. M. Robertson, G. Arjavalingham, R. D. Meade, K. D. Brommer, Am. M. Rappe, J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **68**, 2023 (1992)
- [40] S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos, Optics Express **8**, 173 (2001)
- [41] M. Deopra, C. K. Ullal, B. Temelkuran, Y. Fink, Opt.Lett. **26**, 1197 (2001)
- [42] I. C. Khoo, S. T. Wu, *Optics and nonlinear Optics of Liquid Crystals*, World Scientific Publishing, Singapore (1993)
- [43] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch **13a**, 564 (1958)
- [44] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch **16a**, 816 (1964)
- [45] H. Kogelnik, C. V. Shank, Phys. Rev. Lett. **18**, 152 (1971)
- [46] M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W. L. Vos, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 1403 (1999)
- [47] M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, A. Lagendijk, W. L. Vos, Phys. Rev. A **59**, 4727 (1999)
- [48] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, Science **281**, 802 (1998)
- [49] J. E. G. J. Wijnhoven, L. Bechger, W. L. Vos, Chem. Mater. **13**, 4486 (2001)
- [50] T. Röder, *Rastersondenmikroskopie an flüssigkristallinen und heterogenen organischen Strukturen*, Dissertation, UB Paderborn (2004)
- [51] S. Dickmann, *Numerische Berechnung von Feld und Molekülausrichtung in Flüssigkristallanzeigen*, Dissertation, UB Karlsruhe (1995)
- [52] A. Kilian, S. Hess, Z. Naturforsch A **44**, 693 (1989)

- [53] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopf Darmstadt Springer / New York (1994)
- [54] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim* **16**, 132 (1942)
- [55] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, Springer (2001)
- [56] J. Martorell, N. M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1877 (1990)
- [57] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990)
- [58] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **282**, 897 (1998)
- [59] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miquez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. Van Driel, *Nature* **405**, 437 (2000)
- [60] Q. B. Meng, S. Hayami, Z. Z. Gu, O. Sato, *J. Appl. Phys.* **89**, 5794 (2001)
- [61] Y. K. Ha, Y. C. Yang, J. E. Kim, H. Y. Park, C. S. Kee, H. Lim, J. C. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 15 (2001)
- [62] H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Adv. Mater.* **13**, 1069 (2001)
- [63] J. Schmidtke, W. Stille, H. Finkelmann, S. T. Kim, *Adv. Mater.* **14**, 746 (2002)
- [64] J. Schmidtke, W. Stille, W., H. Finkelmann, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 2902 (2003)
- [65] M. N. Shkunov, Z. V. Vardeny, M. C. DeLong, R. C. Polson, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 21 (2002) Ch.
- [66] C. Schuller, F. Klopff, J. P. Reithmaier, M. Kamp, A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2767 (2003)
- [67] M. J. Escuti, J. Qi, G. P. Crawford, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1331 (2003)
- [68] G. R. Luckhurst, T. Miyamoto, A. Sugimura, B. A. Timimi, *J. of Chem. Phys.* **117**, 5899 (2002)
- [69] I. I. Tarhan, G. H. Watson, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 315 (1996)
- [70] Y. Ylnan, C. Tarhan, M. P. Zinkin, G. H. Watson, *Opt. Lett.* **20**, 1571 (1995)
- [71] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999)
- [72] O. Hess, C. Hermann, A. Klaedtke, *Phys. Stat. Sol. (a)* **197**, 605 (2003)

- 
- [73] V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, R. L. Sutherland, D. Tomlin, T. J. Bunning, *Adv. Mater.* **14**, 187 (2002)
- [74] P. Ni, B. Cheng, D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1879 (2002)
- [75] F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 386 (1973)