

Opale: Status und Perspektiven

Frank Marlow,* Muldarisnur, Parvin Sharifi, Rainer Brinkmann und Cecilia Mendive

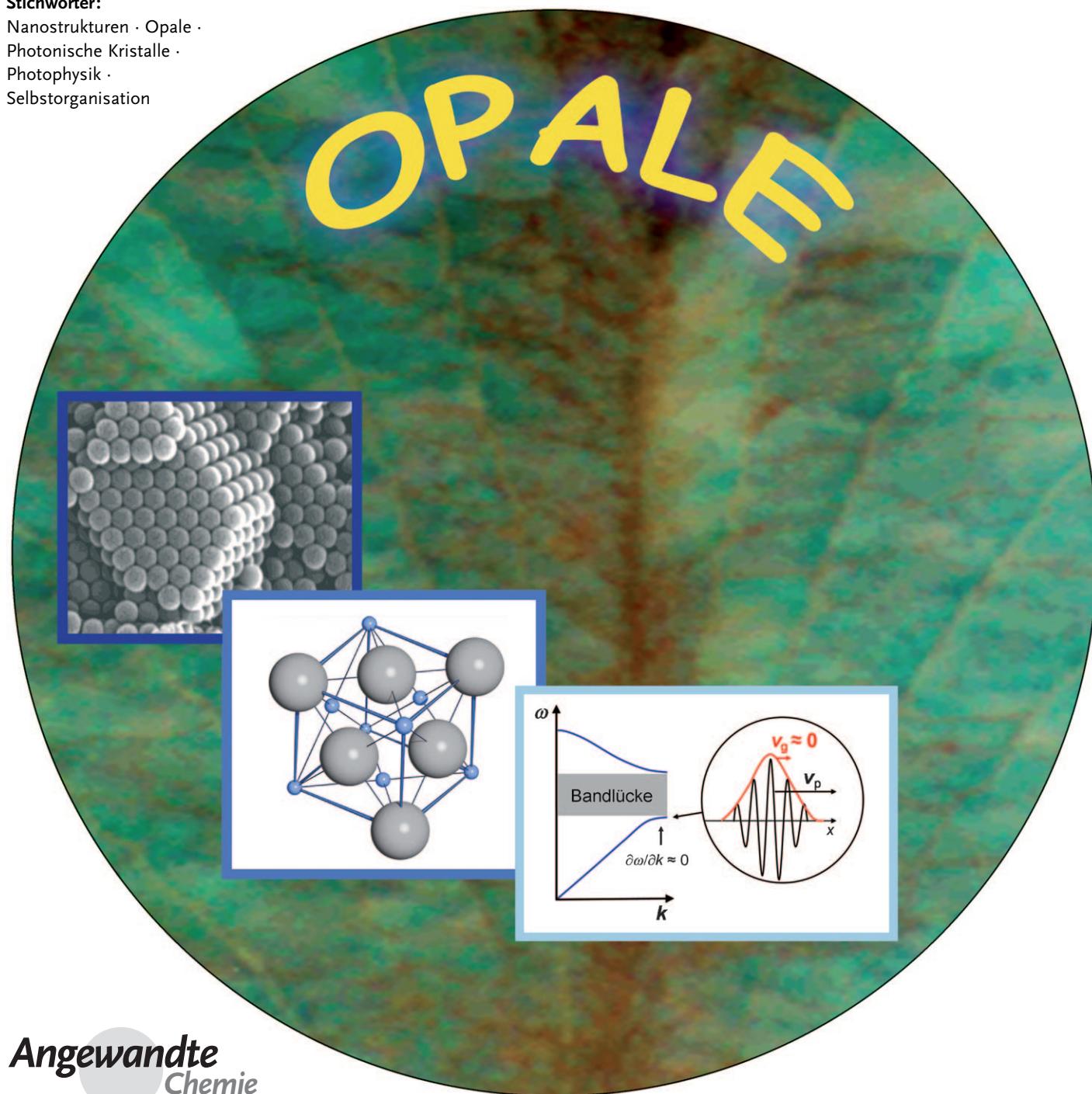
Stichwörter:

Nanostrukturen · Opale ·

Photonische Kristalle ·

Photophysik ·

Selbstorganisation



Die Schönheit von Opalen beruht auf einer dichten, hochgeordneten Packung von SiO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern. Solche geordneten Nanostrukturen sind typische Beispiele für so genannte photonische Kristalle, die sowohl durch die bekannten Mikrostrukturierungsmethoden als auch durch Selbstorganisation hergestellt werden können. Opale stehen für den Selbstorganisationszugang zu diesen strukturierten Medien, die zu neuen Materialien in der Photonik, Photokatalyse und anderen Gebieten führen können. Die Selbstorganisation hat viele Arten von Defekten zur Folge, die zu den überraschenden und sehr individuellen Erscheinungsformen natürlicher Opale führen, aber auch Schwierigkeiten bei der technischen Anwendung von Opalsystemen verursachen.

1. Einleitung

Opale sind bereits seit dem Altertum bekannt. Sie gehören zu den Edelsteinen und nehmen dort eine Sonderstellung ein, denn sie sind nicht besonders hart und beeindrucken auch nicht durch ihre regelmäßige geometrische Form – vielmehr erstaunen sie den Betrachter durch ihre Färbung, die sich beim Bewegen des Steines verändert. Diese geheimnisvolle Eigenschaft nennt man Opaleszenz (siehe Abschnitt 7.1). Früh wurde klar, dass dieses Phänomen auch bei vielen anderen natürlichen und künstlichen Strukturen auftritt. Heute ist allgemein bekannt, dass diese Färbung aus einer periodischen Nanostruktur (Abbildung 1) resultiert. Biologen

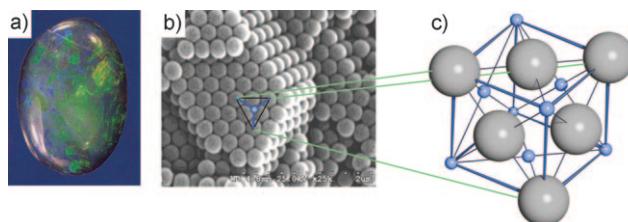


Abbildung 1. a) Ein natürlicher Opal (Einzelheiten in Abschnitt 2.2); b) Rasterkraftmikroskopie (REM)-Aufnahme der Opalnanostruktur, die für die Farbeffekte durch Interferenz verantwortlich ist; c) fcc-Gitter zur Beschreibung des Nanostrukturgitters.

nennen solche opaleszierenden Systeme, die in der Natur recht häufig auftreten, „Strukturfarben“, während Physiker sie als „photonische Kristalle“ bezeichnen. Diese Systeme weisen eine Periodizität in einem Längenbereich auf, der mit der Wellenlänge von Licht vergleichbar ist. Daraus resultieren viele besondere Kristalleigenschaften für die Photonenausbreitung, die normalerweise für Elektronen in Halbleitern bekannt sind, z.B. das Auftreten von Bändern und Bandlücken.^[1] Opale sind Prototypen für solche Systeme.

Opale sind gleich in zweierlei Hinsicht Prototypen für photonische Kristalle: Erstens sind sie dreidimensionale periodische Systeme und zählen damit zu den interessantesten photonischen Kristallen (die auch eine niedrigere Dimensionalität haben können).^[1] Zweitens repräsentieren sie einen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6329
2. Opalformen	6331
3. Abscheidungsmethoden	6335
4. Mechanismen der Opalbildung	6338
5. Defekte und Superstrukturen	6340
6. Opalmodifikationen	6343
7. Eigenschaften und ausgewählte Anwendungen	6345
8. Zusammenfassung und Ausblick	6348

grundlegenden Herstellungsweg, bei dem die Selbstorganisation (Bottom-up-Technik) zum Aufbau photonischer Kristalle genutzt wird. Im Allgemeinen werden sowohl die Bottom-up- als auch die Top-down-Technik zum Aufbau photonischer Kristalle angewendet. Beide Ansätze konkurrieren miteinander, können aber auch kombiniert werden.

Die Theorie der Lichtausbreitung in Opalen und inversen Opalen (siehe Abschnitt 6) ist gut entwickelt. Opale haben niemals eine so genannte vollständige photonische Bandlücke, die eine zentrale Eigenschaft von photonischen Kristallen ist^[1] – inverse Opale dagegen können diese wichtige Eigenschaft aufweisen;^[2] die dafür nötigen Materialparameter und Einstellmöglichkeiten sind ausführlich theoretisch untersucht worden.^[3] Diese Arbeiten gaben den Anlass zu vielen experimentellen Versuchen zur Verwirklichung derartiger Bandlücken (siehe Abschnitte 6 und 7), die nicht nur aus der Anwendungs-, sondern auch aus der Grundlagenperspektive von großem Interesse sind. Opalähnliche Systeme mit einer vollständigen Bandlücke können alle grundlegenden Eigenschaften photonischer Kristalle aufweisen.

Unserer Ansicht nach ist die Rolle der Opale als Prototypen ein guter Grund dafür, einen genaueren Blick auf dieses Forschungsgebiet zu werfen. Zu diesem Thema sind bereits interessante Übersichtsartikel (z.B. Lit. [4–7]) mit unterschiedlichen Schwerpunkten geschrieben worden, allerdings entwickelt sich dieses Gebiet kontinuierlich weiter. Ziel dieses Aufsatzes ist es, den aktuellen Stand der Forschung vorzustellen und die Frage zu beantworten, wie gut Opale ihrer Rolle als Prototyp gerecht werden: Gibt es schon an-

[*] Dr. F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, Dr. C. Mendoza
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: marlow@mpi-muelheim.mpg.de
Homepage: <http://www.mpi-muelheim.mpg.de/marlow.html>

wendbare Materialien? Sind Selbstorganisationstechniken für den Bereich der photonischen Kristalle immer noch vielversprechend?

Opale sind auch wichtige Beispiele für einige verwandte Forschungsbereiche, z.B. für Strukturfarben,^[8] kolloidale Lithographie^[9] und kolloidale Kristalle.^[10] Diese Gebiete haben zwar viele Gemeinsamkeiten, ihre Ziele sind jedoch verschieden: Strukturfarben sind natürliche oder künstliche Systeme, deren Farben durch Interferenzerscheinungen an einer Nanostruktur entstehen. Kolloidale Lithographie nutzt geordnete, zweidimensionale Packungen von Mikrokugeln als Vorlage für Strukturierungsprozesse. Die Materialklasse der kolloidalen Kristalle ist allgemeiner als jene der Opale.

Kolloidale Kristalle können auf mehreren Wegen aus kolloidalen Suspensionen gebildet werden, wobei verschiedene Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen und eine Reihe möglicher Veränderungen der äußeren Parameter einer Suspension genutzt werden. Opale sind nur ein spezielles Beispiel für derartige periodische Anordnungen. Diese spezifischen kolloidalen Kristalle sind einfach herzustellen und

können für ausgedehnte makroskopische dreidimensionale Systeme genutzt werden. Höchstwahrscheinlich bedeutet diese Spezifizierung eine Beschränkung der vielen möglichen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen auf effektive Abstößungs Kräfte. Andere Aspekte des Gebiets der kolloidalen Kristalle – wie die Beschränkung auf zwei Dimensionen, nicht kugelförmige Bausteine, Versetzungs dynamik sowie Phasen-^[11] oder Glasübergänge^[12] in kolloidalen Systemen – sind sehr interessant, aber auf allgemeinere Ziele gerichtet. Sie können viele neue Erkenntnisse zur Strukturbildung liefern und auch zu neuen Strukturen führen, haben allerdings meist den entscheidenden potenziellen Vorteil normaler Opalsysteme verloren: eine Quelle für dreidimensionale photonische Kristalle zu sein, die sich schnell, preiswert und in guter Qualität herstellen lassen.

Viele theoretische Ansätze auf dem Gebiet der kolloidalen Kristalle beschäftigen sich mit allgemeinen Fragen und sind daher nur begrenzt auf Opale übertragbar. Sie sind darauf gerichtet, die vielfältigen Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu verstehen. Gute Opale



Frank Marlow studierte Physik an der Humboldt-Universität zu Berlin und promovierte 1988 bei Werner Ebeling. Er ging dann an das Institut für Physikalische Chemie der früheren Akademie der Wissenschaften in Ost-Berlin. Nach einem Postdoktorat an der FU Berlin wechselte er an das Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof. Seit 1999 leitet er am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung die Gruppe „Nanostrukturen und Optische Materialien“. Er erhielt u.a. den Leopoldina-Förderpreis und ist einer der Gründer der International Max-Planck-Research School for Surface and Interface Engineering in Advanced Materials.



Rainer Brinkmann beendete 1973 sein Studium zum Dipl.-Ing. der Chemie an der FH Aachen. Er ist seitdem als technisch-wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr tätig und arbeitet an kolloidalen Systemen und Nanomaterialien.



Muldarisnur, geboren 1981, erhielt seinen BSc in Physik an der Padang State University (Indonesien) und 2006 seinen MSc in Physik am Bandung Institute of Technology (Indonesien). Er wurde mit einem Stipendium von der International Max-Planck-Research School SurMat bedacht, um seine Promotion zum Thema „Wachstumsprozesse opalartiger photonischer Kristalle“ in der Forschungsgruppe von Frank Marlow am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchzuführen.



Cecilia Mendive wurde 1973 in Buenos Aires (Argentinien) geboren. Sie studierte Chemie an der Universidad de Buenos Aires und promovierte nach Forschungstätigkeiten in Argentinien und Deutschland bei Miguel Blesa, Detlef Bahnemann und Thomas Bredow (Leibniz Universität Hannover) 2007 an der Universidad Nacional de San Martín (Argentinien). Nach einem Postdoktorat bei Detlef Bahnemann wechselte sie 2008 zum Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, wo sie Filme aus selbstgeordneten photonischen Kristallen untersucht.



Parvin Sharifi wurde 1976 in Teheran (Iran) geboren. Sie erhielt ihren BSc in Angewandter Physik an der Ferdowsi University of Mashhad (Iran) und 2003 ihren MSc in Physik an der K.N.T. University Teheran. Ihr wurde ein Stipendium der International Max-Planck-Research School SurMat zuerkannt, um ihre Promotion zum Thema „Effekte langsamer Photonen in photonischen Kristallen“ in der Forschungsgruppe von Frank Marlow am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchzuführen.

werden jedoch durch einige wenige Abscheidungsmethoden hergestellt, normalerweise unter Nutzung ladungsstabilisierter Suspensionen. Man wendet technisch einfache Methoden an, die aber vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet relativ kompliziert sind.

Wir werden mit einer phänomenologischen Betrachtung der Opalformen und der Abscheidungsmethoden (Abschnitt 2 bzw. 3) beginnen, werden die Opale anschließend bezüglich ihrer Bildungsmechanismen und Strukturen (Abschnitt 4 bzw. 5) analysieren und werden abschließend über ihre Nutzung sprechen (Abschnitte 6 und 7).

2. Opalformen

Natürliche Opale findet man als makroskopische Stücke, als Einschlüsse im Muttergestein oder als dünne Deckenschichten. Künstliche Opale werden ebenfalls in verschiedenen Formen hergestellt und weisen unterschiedliche Synthesemechanismen, Eigenschaften und mögliche Anwendungsbereiche auf. Die Unterscheidung von Opalformen ist deshalb nützlich und dient als ein erster Schritt zur Klassifizierung von Opalen.

2.1. Poröse Opalschichten

Bei Anwendungen als photonische Kristalle können Opalschichten eine herausragende Rolle spielen. Sie bieten eine Plattform für die Herstellung von Wellenleiter-Bauelementen und sind außerdem mit verschiedenen Strukturierungstechniken kompatibel. Solange die Schichten porös sind, sind sie für viele Modifizierungen zugänglich, besonders für eine Inversion. Deshalb wird den Opalschichten in diesem Aufsatz besondere Aufmerksamkeit gewidmet. In Abhängigkeit von der Herstellungsmethode reichen die Schichtdicken von einigen Monoschichten bis hin zu einigen 100 µm.

Auf mikroskopischer Ebene ($< 1 \mu\text{m}$) zeigen die Opalschichten wie alle Opale ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc-Gitter), mit der Besonderheit, dass die (111)-Richtung senkrecht zur Schicht liegt (Abbildung 2). Auf einer etwas größeren Längenskala (ungefähr 100 µm) erscheinen in allen Opalschichten deutlich sichtbare Defekte, die so genannten Risse. Ihre Anordnung hängt in charakteristischer Weise von der verwendeten Herstellungsmethode ab. Man kennt z. B. fehlgeordnete Netzwerke oder parallele Linien. Auf makroskopischer Ebene ($> 1 \text{ mm}$) zeigen die Schichten eine einzige,

aber milchige Opaleszenzfarbe, die eine Folge der Ausrichtung der (111)-Richtung ist. Risse und leichte Farbschwankungen sind nur für den erfahrenen Betrachter sichtbar.

2.2. Natürliche Opale

Natürliche Opale kommen auf der ganzen Welt vor und gelten als wertvolle Edelsteine. Sie können alle Farben haben, sind aber sehr oft leicht milchig mit einem grünblauen Farbenspiel. Ihre Dichte liegt zwischen 2.0 und 2.2 g cm⁻³, ihre Härte zwischen 5½ und 6½ (Mohs).^[14] Sie enthalten unterschiedliche Mengen von Wasser (meistens 4–9%, manchmal 20%)^[14] und bestehen aus Siliciumdioxid, in dem Verunreinigungen wie Fe³⁺, Al³⁺ oder Ti³⁺ enthalten sein können.^[15,16] Die Siliciumdioxidkugeln, die einen Durchmesser von 150 bis 400 nm haben, sind oft amorph, aber häufig können sie auch Cristobalit und Tridymit enthalten,^[16] die unvollkommene, gestapelte Schichten bilden.^[14] Man unterscheidet zwei Gruppen, die „Edelopale“ mit einem sichtbaren Farbenspiel und die „gemeinen Opale“ (auch „Potch“ genannt) ohne Farbenspiel.

Das Wort „Opal“ wird in diesem Aufsatz für eine ganze Materialklasse verwendet, aber in seiner ursprünglichen Bedeutung bezieht es sich allein auf natürliche Opale. Das Wort kommt aus dem Sanskrit („upala“) und bedeutet „edler Stein“. Von dort gelangte es ins Lateinische und Griechische („opalus“ bzw. „opallios“; beides bedeutet: „sehen, wie sich die Farbe ändert“). Berühmte Opalliebhaber waren z. B. Mark Anthony, von dem erzählt wird, dass er einen Senator angriff, der sich geweigert hatte, ihm für viel Geld einen schönen Opal zu verkaufen, und Napoleon, der Opale in seiner Krone verwendete und seiner Kaiserin Josephine den berühmten „Burning of Troy“ überreichte. Shakespeare nannte sie „das Wunder [...] und die Königin der Edelsteine“.^[17,18]

Der Edelopal wird wegen seines Farbenspiels als einer der schönsten Juwelen betrachtet. In früheren Zeiten glaubte man, dass die Färbung der Opale von Verunreinigungen, inneren Rissen oder eingeschlossenen Flüssigkeiten stamme.^[17] Die erste nahezu richtige Erklärung stammt von Raman und Jayaraman,^[19] die vorschlugen, dass die Farben der Opale durch die Lichtbeugung an einem regelmäßigen Gitter von Siliciumdioxidschichten mit unterschiedlichen Brechungsinhalten entstehen. Letztlich deckten die Arbeiten von Sanders et al.^[20–23] Mitte der 1960er Jahre auf, dass die Beugung an regelmäßigen Gittern von Siliciumdioxidkugeln für die Farben verantwortlich ist. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass Opale aus dreidimensionalen, periodisch angeordneten Siliciumdioxidkugeln mit einem Durchmesser im Submikrometerbereich bestehen.

Der geheimnisvolle Charakter der Opale ist stark mit ihren sehr individuellen „Mustern“ verbunden. Diese

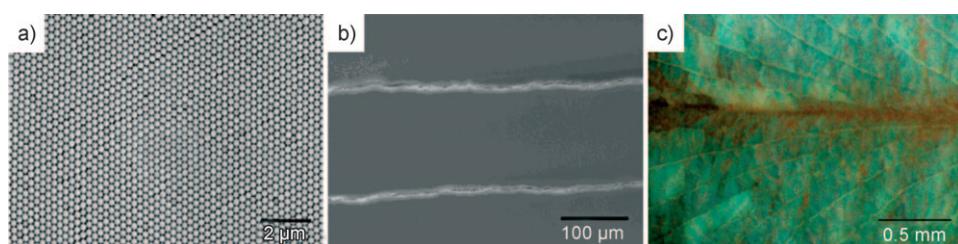


Abbildung 2. a) REM-Aufnahme eines Opalfilms in Normalrichtung; b) geringere Vergrößerung der REM-Aufnahme (zeigt die Risse im Film); c) Optische-Mikroskopie-Aufnahme.^[13]

bestehen aus Anordnungen von verschiedenfarbigen Domänen, wobei die jeweilige Farbe vom Betrachtungswinkel abhängt. Diese individuelle Musterung führt dazu, dass viele Exemplare bei den Opalen besondere Namen haben. So gibt z. B. Eckert^[17] eine Beschreibung von ungefähr 100 benannten Opalen. Diese sehr teuren und einzigartigen Edelsteine können Domänen von einigen Millimetern Größe haben. Sehr selten können die Domänen ein mehr oder weniger regelmäßiges Muster bilden. Eines davon ist der so genannte „Harlekin“. Beeindruckende Bilder sind in vielen Publikationen (z. B. Lit. [24]) oder Büchern (besonders in Lit. [17]; siehe Abbildungen 1 und 3) zu finden.

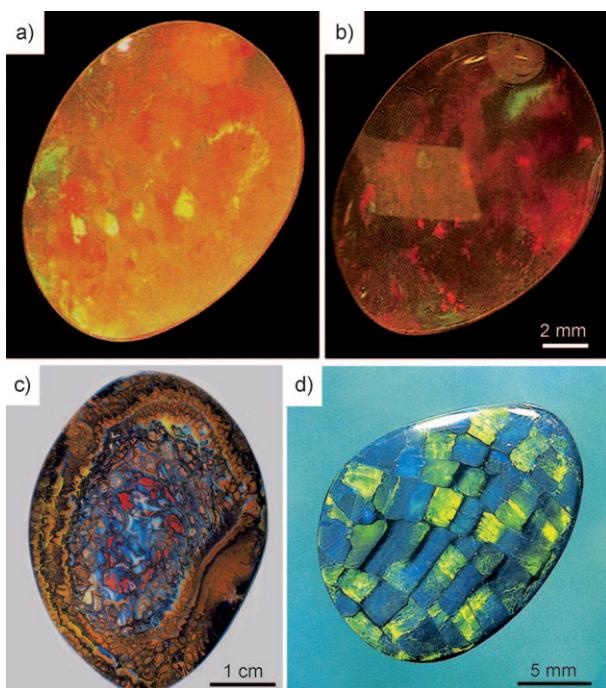


Abbildung 3. Natürliche Opale: a) ein Hydrophan-Opal mit milchigem Aussehen und einer für Opale typischen Färbung; b) der gleiche Stein wie in (a), aber im bewässerten Zustand; er zeigt hier eine andere für Opale typische Färbung; c) ein eisenoxidhaltiger Matrixopal; d) ein Harlekin (Bilder aus Lit. [17] und [24]; Maßstäbe berechnet aus den Bildunterschriften).

Weniger teure Exemplare von Edelopalen haben millimetergroße, einfarbige Domänen mit sehr individuellen, unregelmäßigen Formen. Die Farbe der Domänen ist nicht völlig homogen, sondern scheint im Submillimeterbereich leicht fluktuiert zu sein. Unerfahrene Betrachter sind kaum in der Lage, diesen Fluktuationen unterschiedliche Farben oder lokale Helligkeitsschwankungen zuzuordnen. Ähnliche Fluktuationen sind auch auf allen in Lehrbüchern veröffentlichten Bildern sichtbar.

Die Poren zwischen den Siliciumdioxidkugeln sind in nahezu allen Opalen mit wasserhaltigem Siliciumdioxid gefüllt. Diese Füllung gibt den Opalen mechanische Stabilität und lässt den Brechungsindexkontrast sinken. Dies ist für den visuellen Eindruck vorteilhaft, da die Streuung reduziert wird. Dadurch erscheint der Opal weniger milchig, und die Farben scheinen aus tieferen Regionen zu kommen. Es ist nur

eine besondere Art von natürlichen Opalen mit sehr unvollständiger Füllung bekannt, der so genannte Hydrophan.^[17] Seine optischen Eigenschaften ändern sich drastisch von milchig zu transparent, nachdem sich seine offenen Poren mit Wasser vollgesogen haben.

Ein anderer interessanter Aspekt der natürlichen Opale ist ihr Vorkommen zusammen mit verschiedenen anderen Gesteinen und Mineralien. Man findet sie sowohl in vulkanischen als auch in sedimentären Umfeldern. Es gibt viele Hinweise dafür, dass sie durch relativ junge Auswasch- und Ablagerungsprozesse gebildet wurden. Darauf deutet z. B. die Existenz einer speziellen Klasse von Opalen hin, der so genannten Boulder- oder Matrixopale. Abbildung 3c zeigt ein solches Beispiel, in dem der Opal die Füllung eines anderen Steines zu sein scheint.

Noch nicht vollständig geklärt ist der Ursprung der „Kirchenfenster“-Opale, die ein Mosaikmuster aufweisen (Abbildung 4). Diese Opale scheinen aus älteren Vorgängeropalen gebildet zu werden, die zunächst in Stücke zerbrochen wurden, wonach die entstandenen Risse durch neue Suspension wiederaufgefüllt wurden. Opaleszierende Farbeffekte sind in den Stücken und in den Füllungen dazwischen sichtbar. Andere bemerkenswerte Opalarten sind opalisierte Fossilien, die aus Holz, Knochen, Muscheln und Schnecken entstanden sind, die zumindest teilweise aus Opalmaterialien bestehen oder eine dünne Opalschicht haben. Diese zahlreichen Beispiele zeigen die Vielfalt der Opalformen und weisen auf eine Vielzahl möglicher Bildungsbedingungen und Bildungszeiten hin.

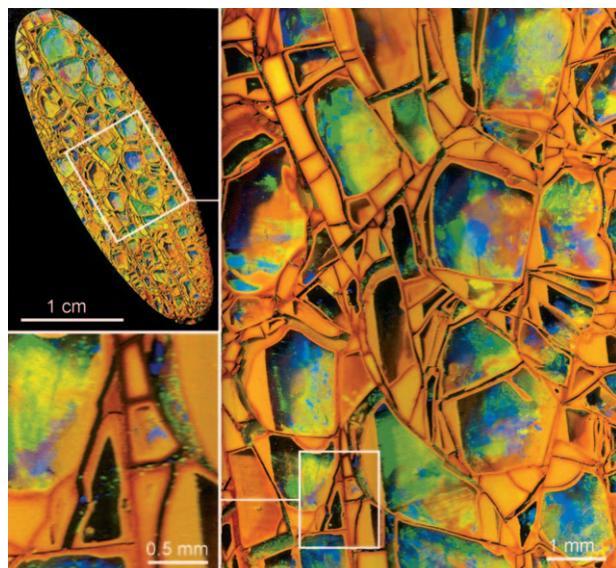


Abbildung 4. Kirchenfensteropal in verschiedenen Vergrößerungen (Bilder aus Lit. [24], Maßstäbe berechnet aus den Bildunterschriften).

2.3. Künstliche kompakte Opalsysteme

Die Herstellung künstlicher Opale mit dem Ziel, natürliche Opale zu imitieren, geht auf das Jahr 1972 zurück, als die Firma Gilson (Ets. Ceramiques Pierre Gilson, Frankreich) ihre ersten Exemplare präsentierte. Die seitdem hergestellten

Opale weisen eine typische Wachstumsstruktur auf und können leicht von natürlichen Opalen unterschieden werden.^[17,18] Dies gilt auch für japanische (Inamori-Opale) und griechische Opalimitate. Zwar ist bekannt, dass sie durch Sedimentation hergestellt werden,^[18] die detaillierten Herstellungstechniken werden von den Herstellern jedoch meist geheim gehalten. Die erste wissenschaftliche Veröffentlichung über Opalimitate erschien 1989.^[25]

Die reine Opalimitation ist heutzutage kein wesentliches Ziel mehr; stattdessen hat sich das Interesse der Entwicklung von Opalherstellungstechniken für photonische Zwecke zugewandt. Zudem wird bei den derzeitigen Techniken angestrebt, das charakteristische Merkmal, das die natürlichen Opale so bezaubernd und individuell macht, d.h. ihre einzigartige farbige Musterung, zu vermeiden. Sie ist in wissenschaftlichen Worten nur eine statistische Domänenstruktur. Dennoch liefern die älteren Methoden zur Opalimitation interessante Erkenntnisse über die Reproduzierbarkeit und die Steuerbarkeit einiger Opalherstellungsmethoden.

Eine nichtoptische, aber wichtige Eigenschaft eines Opalimitats ist seine Härte. Da einfache Kugelansammlungen zerbrechlich sind, wird die Härte durch Auffüllen der Zwischenräume mit wasserhaltigem Siliciumdioxid erhöht. So erhält man kompakte Systeme, die sich gut für die Schmuckherstellung eignen, sich z.B. schneiden und polieren lassen. Allerdings verbessert die SiO_2 -Füllung nicht nur die Stabilität, sondern reduziert auch die Porosität und folglich die Möglichkeiten zur Modifizierung der Opalsysteme.

Interessante Beispiele für kompakte Opalstrukturen wurden von Hellmann et al. vorgestellt.^[26,29] Ihre Herstellung erfolgt durch Kompression einer Schmelze (ähnlich einem Extrudierungsverfahren), wobei Latexpartikel mit einem starren thermoplastischen Kern und einer weichen, aufgepfropften Elastomerhülle verwendet werden. Dieses gummiartige Polymer wird nicht vollständig eingeschlossen, sondern kann seitwärts fließen, wenn es bei 150 bar und 150–170 °C zwischen zwei Platten gepresst wird. Normalerweise ist das Endprodukt ein 0.1–0.3 mm dicker Film. In Proben, die aus diesen Kern-Schale-Systemen erhalten wurden, ordnen sich die harten Kerne in einem fcc-Gitter, während die weichen Hüllen eine Matrix um sie herum bilden. Während die Kugeln nahe der Oberfläche gut geordnet sind, nimmt die Unordnung in Richtung des Filmzentrums zu. Die lokale Ordnung ist nicht einfach eine Folge der Volumenverringerung durch Kompression, sondern viel wahrscheinlicher ein Resultat der Scherspannung, die in der Nähe der Oberflächen am größten ist. Der Prozess ist wie bei einer Extrudierung irreversibel und kann durch einen quasistationären Fluss mit einem starken Geschwindigkeitsgradienten beschrieben werden. Dies kann zur Bildung von dissipativ geordneten Zuständen führen, die aus einer Minimierung der Entropieproduktion resultieren.^[27] Eine Erklärung für einen solchen dissipativen Ordnungsmechanismus wäre, dass die Viskosität des geordneten Zustandes größer ist als die des ungeordneten. Da die Entropieproduktion hier invers von der Viskosität abhängt, könnte das Verhalten der Viskosität dissipative Ordnungsmechanismen erklären. Weitere Untersuchungen sind jedoch nötig, um die Natur der zugrunde liegenden Ordnungsmechanismen vollständig zu klären.

Die Schmelzkompressionsmethode ist schnell und liefert große, rissfreie Filme (Abbildung 5), die schöne Färbungen zeigen. Solche Techniken sind gut kompatibel mit derzeitigen Polymerverarbeitungstechniken. Die Eliminierung von Rissen ist eine deutliche Verbesserung der Gesamtstruktur vergli-

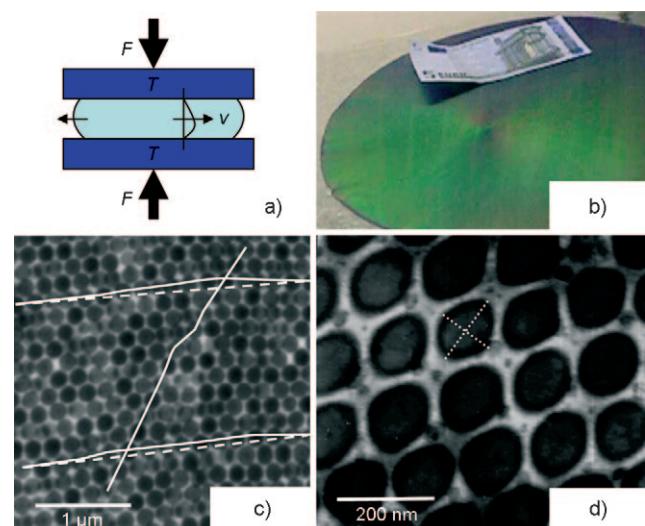


Abbildung 5. Kompakte Opalstrukturen, hergestellt durch einen extrudierungsartigen Prozess.^[29] a) Die Anwendung von Kraft (F) und Temperatur (T) resultiert in einem Strömungsprofil (v); b) großer, farbiger Opalfilm mit einem 5-€-Geldschein zum Größenvergleich; c) geordnete Kugelpackung, die Abweichungen vom perfekten Gitter zeigt; drei Beispiele sind mit durchgezogenen Linien markiert, zwei Kugelreihen wurden mit geraden gestrichelten Linien verbunden, um die Abweichungen zu verdeutlichen; d) deformierte Kugeln; das Längenverhältnis der beiden markierten, senkrecht aufeinander stehenden Achsen beträgt ungefähr 0.8:1.

chen mit alternativen Opalfilmarten. Alle anderen Defektsorten bleiben jedoch erhalten. Die Flexibilität dieser Systeme ermöglicht auch die Kombination lokaler Defekte mit kontinuierlichen Gitterverzerrungen. Etwas kleinere, größere oder fehlende Kugeln verursachen Verzerrungen und führen zu gekrümmten Reihen, wie in Abbildung 5c dargestellt. Zusätzlich kann der während der Opalpräparation angewendete Druck die sonst kugelförmigen Gitterbausteine deformieren (Abbildung 5d). Dies ist vorteilhaft für die Feineinstellung der optischen Eigenschaften der Opale,^[28] sofern sich die Deformation steuern lässt.

Diese Filme sind interessante Materialien mit vom Beleuchtungswinkel abhängigen Reflexionsfarben. Der Brechungsindexkontrast dieser rein polymeren Filme ist jedoch zu klein, um stärkere photonische Effekte hervorzurufen (z.B. große Bandlücken). Auch die statistischen Gitterverzerrungen sorgen dafür, dass photonisches Verhalten der Filme nur schwer vorherzusagen ist. Deshalb finden diese Materialien vielfältige Farbeffektanwendungen für Dekorationszwecke, stoßen aber auf klare Grenzen bei der Verwendung für photonische Bauelemente. Drei Eigenschaften dieser Materialien – ihr niedriger Brechungsindexkontrast, die Gitterverzerrungen und ihre geringe Porosität – behin-

dern weitere Verbesserungen ihrer optischen Eigenschaften. Vor kurzem wurde jedoch über die Umwandlung von einigen der kompakten Schichten in poröse inverse Opalschichten durch Ätzen berichtet. Somit könnten möglicherweise zwei der Nachteile überwunden werden.

2.4. Opalsuprapartikel, zufällige Bruchstücke und Mikrostrukturen

Die geometrische Einschränkung der Opalanordnung ist ein wichtiger technischer Aspekt, da für potenzielle photonische Bauelemente ausschließlich relativ kleine Opalteile gebraucht werden. Auch für dekorative Anwendungen ist die ausschließliche Verwendung kleiner Opalpartikel in Verbundmaterialien vorstellbar. Deshalb könnte es eine nützliche Strategie sein, das Opalmaterial schon im Herstellungsprozess auf kleine Ausmaße zu beschränken.

Sehr schöne opalartige Proben wurden kürzlich von Velez et al. hergestellt,^[30] die dazu Suspensionströpfchen auf Oberflächen trocknen ließen und kleine Partikel erhielten. Diese Suprapartikel sind relativ einfach und schnell herzustellen, enthalten aber wegen ihrer gekrümmten Oberfläche notwendigerweise viele Defekte. Deutlich sichtbar sind diese Defekte in ähnlichen, bei Merck^[31] produzierten Proben. Dort wurde Sprührocknung getestet, um die Herstellung noch mehr zu beschleunigen; möglicherweise wird dabei aber auch die Defektkonzentration erhöht. Dennoch können beide Techniken interessante Strategien für die Massenherstellung sein (Abbildung 6)

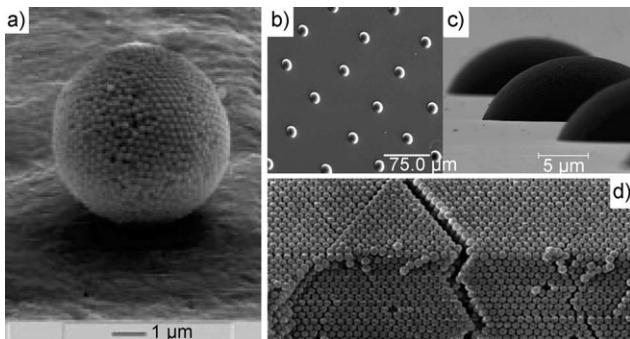


Abbildung 6. Suprapartikel durch a) Sprührocknung^[31] und b), c) Tintenstrahldrucken;^[32] d) Risse, die zu Opalstücken führen^[33].

Opalstücke sind auch oft das Ergebnis von Sedimentations-, Verdampfungs- oder Filtrierungsprozessen^[34] mit größeren Mengen an Suspension. Der so gebildete Feststoff zerfällt in viele undefinierte Stücke, die durch Rissbildung während des Trocknens entstehen. Teilweise folgen die Risse dem Opalgitter, aber im größeren Maßstab betrachtet sind sie zufällig geformt. Es ist schwierig, solche Bruchstücke in Anwendungen zu nutzen, aber sie können bei vielen Experimenten, z. B. der Opal-Inversion, nützlich sein (siehe Abschnitt 6).

Eine interessante Option ist in diesem Zusammenhang die Anordnung individueller photonischer Partikel (Abbildung 6b,c).^[32,35] Die Herstellung der Partikel ist mit der Tintenstrahldrucktechnik möglich, die zurzeit ausgiebig für die Materialabscheidung und -strukturierung verwendet wird. Solche Anordnungen können Möglichkeiten für neue Anwendungen eröffnen, wenn es gelingt, die Defektdichte der einzelnen Partikel zu verringern. Alternativ ist auch ein Einsatz bei speziellen photonischen Anwendungen möglich, die unempfindlich gegenüber Unordnung sind.

Der Einbau kleiner opalartiger Anordnungen in Muster aus Mikrostrukturen findet ebenfalls einige Beachtung (Abbildung 7).^[36,37] Diese Mikrostrukturen kann man sich als Elemente zukünftiger mikrooptischer Bauelemente vorstellen

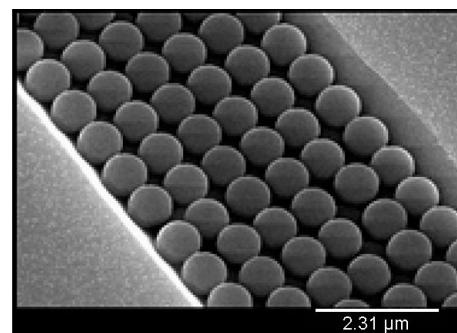


Abbildung 7. Eine opalartige Anordnung in einer V-Rille in Silicium.^[36]

len. Auf den ersten Blick sehen solche Strukturen wie Teile von photonischen integrierten Schaltkreisen aus, allerdings verursachen sie beim näheren Hinsehen neue Probleme im Zusammenhang mit dem Einpassen des Opalgitters in das Trägermuster: Jede Fehlanpassung und jede Ungenauigkeit im Trägermuster wird bei diesem Ansatz auf den Opal übertragen. Die Selbstorganisation des Opalgitters wird dadurch stark beeinflusst und ist deshalb weniger perfekt als in einem größeren Volumen. Es ist eine interessante, grundlegende Frage, wie und wie weit Oberflächen die Volumenstruktur beeinflussen.

2.5. Ein- und zweidimensionale kolloidale Kristalle

Oft werden auch niederdimensionale Systeme aus geordneten Mikrokugeln als Opale betrachtet. Eindimensionale kolloidale Kristalle^[38] sind Ketten aus Kugeln oder auch kompliziertere seilartige Anordnungen,^[39] die ebenfalls interessante optische Effekte zeigen. Monoschichten aus sphärischen Nanopartikeln können leicht hergestellt werden^[40] und entsprechen zweidimensionalen photonischen Kristallen, die gleichfalls typische photonische Effekte aufweisen. Eine große Zahl von Publikationen^[41] befasst sich mit dem Gebrauch dieser zweidimensionalen kolloidalen Kristalle als Maske für Ätz- und Abscheidungsprozesse. Sie sind sehr interessant für die Oberflächenmusterung im Nanometerbereich. Diese zweidimensionalen Systeme ähneln den Opalen zwar, zählen wegen ihrer reduzierten Dimensionalität

aber genau genommen nicht zu jenen. Diese Technik wird oft „kolloidale Lithographie“ oder „Nanokugel-Lithographie“ genannt, zwei Namen, die für Verwirrung sorgen können, denn sie ist keine wirkliche Erweiterung der traditionellen Lithographiemethoden, wie diese Namen suggerieren. Lithographie bedeutet die Fähigkeit, frei veränderliche, willkürlich ausdehbare und willkürlich komplexe Strukturen (Bilder, Bücher, Bauelemente) zu schreiben. Im Unterschied dazu ermöglicht die kolloidale Lithographie nur das Schreiben von periodischen oder ungeordneten Mustern. Die gesamte Information, Komplexität oder Funktionalität muss in einem Pixel enthalten sein.

Der Mechanismus der Bildung ein- oder zweidimensionaler kolloidaler Kristalle aus Suspensionen unterscheidet sich von jenem der Opalbildung: In einem niederdimensionalen System ist der Flüssigkeitsmeniskus zur fehlenden Dimension hin gerichtet, was starke Kapillarkräfte zwischen den Kugeln erzeugt, die einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturbildung haben. Beim Wechsel von einer Monoschicht zu einer Mehrfachschicht verlieren die Kapillarkräfte an Bedeutung, weil der innere Teil der dickeren Schichten während der Kristallbildung vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Dies schließt einen Meniskus und folglich auch Kapillarkräfte aus.

3. Abscheidungsmethoden

3.1. Überblick

Alle Methoden zur Opalherstellung gehen von einer Suspension monodisperser Partikel aus, die regelmäßig angeordnet werden müssen. Verschiedene Methoden sind hierfür bekannt, darunter die Sedimentation durch Gravitation^[42–44] oder elektrische Felder,^[45–47] die Abscheidung durch Verdampfung auf horizontalen^[48,49] oder vertikalen^[50] Substraten sowie die Abscheidung in speziellen Zellen.^[13,51] Die Methoden sind einfach und liefern gute Filme oder Opalstücke. Das Wissen über die zugrunde liegenden Ordnungsprozesse ist jedoch immer noch unvollständig. In diesem Aufsatz klassifizieren wir die Abscheidungsmethoden gemäß der vorherrschenden Triebkraft während des Ordnungsvorganges. Uns ist bewusst, dass diese Einteilung eine Sache der Interpretation des Ordnungsvorganges ist, die möglicherweise nicht von allen geteilt wird. Dessen ungeachtet betrachten wir drei Hauptklassen der Opalabscheidung: die feldinduzierte Abscheidung, die Volumenverringerung und die strömungsinduzierte Abscheidung (Abbildung 8).

Man mag überrascht sein, in Abbildung 8 keine Methoden zu finden, bei denen zweidimensionale opalartige Anordnungen entstehen. Dass wir uns in diesem Aufsatz auf

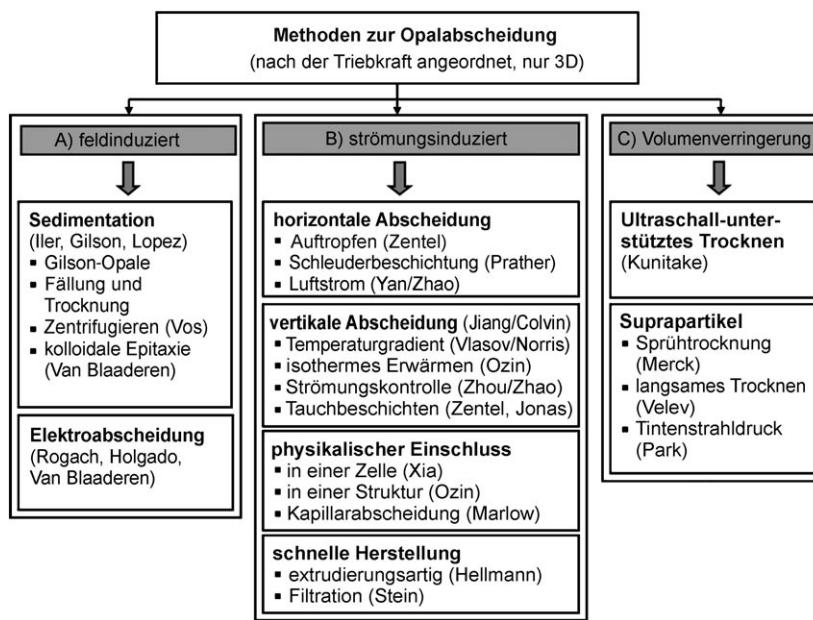


Abbildung 8. Klassifizierung der Verfahren zur Opalabscheidung. Das Schema ist begrenzt auf Methoden, die makroskopische dreidimensionale Opalanordnungen produzieren. In der Reihenfolge des Vorkommens verweisen die Autoren- oder Gruppennamen auf Arbeiten über Sedimentation,^[42,52,44,53,60] Elektroabscheidung,^[45–47] horizontale Abscheidung,^[48,66,49] vertikale Abscheidung,^[50,119,71,76,37,54] physikalischen Einschluss,^[51,36,13] schnelle Herstellung,^[26,34] Ultraschallunterstützung^[55] und Suprapartikel.^[56,30,32]

dreedimensionale Systeme beschränken, hat zwei Gründe: Der erste sind ihre qualitativ weiteren Anwendungsmöglichkeiten und der zweite ist die Tatsache, dass es in einer zweidimensionalen Umgebung mehr effektive Ordnungsmechanismen gibt als in einer dreidimensionalen; zweidimensionales Ordnen kann auch während des Trocknens auftreten, während im Dreidimensionalen nur das Ordnen in der noch feuchten Phase möglich zu sein scheint.

Überraschend mag auch sein, dass in Abbildung 8 nur Methoden aufgeführt sind, die stabile Suspensionen nutzen. Es scheint, dass die Herstellung von allen praktisch verwendbaren Opalsystemen auf den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Kugeln in der Suspension in Kombination einem externen Einfluss (Feld, Strömung, Volumenänderung) basiert. Durch den externen Einfluss werden die Partikel zusammengebracht und überwinden so die Abstoßungsbarriere. Solche Suspensionen bestehen aus ladungsstabilisierten Partikeln, und deshalb dominieren auf weite Entfernung Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen. Die Destabilisierung solcher Suspensionen würde zu einer dominierenden attraktiven Teilchenwechselwirkung (Van-der-Waals-Anziehung) führen. Der Ordnungseffekt einer solchen Behandlung ist offensichtlich; es ist aber kein Beispiel bekannt, in dem die geordneten Domänen, die in solchen Systemen entstehen, auf ein festes makroskopisches Material übertragen worden sind, das man einen Opal nennen könnte.

Zwei der drei Klassen (A und C) umfassen höchstwahrscheinlich nur Methoden, die zur klassischen konservativen^[27] Strukturbildung gehören. Dabei wird die Konzentration der Partikel erhöht, bis sie einen kritischen Wert überschreitet und thermodynamisch die Bildung eines Kristalls bevorzugt

wird. Bei C wird dies durch Verringerung des Suspensionsvolumens erreicht, während bei A ein Feld die Partikel „zusammentreibt“. Nichtgleichgewichteffekte führen hier nur zu Störungen in der Struktur (z.B. Wachstumsdefekte und fehlgeordnete Domänen).

Bei der strömungsinduzierten Abscheidung können jedoch außer der konservativen Strukturbildung auch Nichtgleichgewichtsprozesse^[27] (dissipative Ordnungsmechanismen) eine entscheidende Rolle spielen. Für die konservativen Prozesse wird der Fluss nur benötigt, um Gebiete mit so hohen Konzentrationen zu erzeugen, dass der Konzentrationswert überschritten wird, der für die kolloidale Kristallisation erforderlich ist. Bei Nichtgleichgewichtsprozessen führt der Fluss direkt zu einer Struktur, deren Bildung durch minimale Entropieproduktion gesteuert wird. Mikroskopisch betrachtet werden die Kugeln oft durch den Fluss der Suspension zu einer Wachstumsfront hingetrieben und lagern sich dort durch einen stochastischen Prozess zusammen. Der grundlegende thermodynamische Mechanismus muss jedoch für jedes einzelne Beispiel genau untersucht werden.

Monodisperse kolloidale Partikel bilden die Grundlage aller Methoden zur Opalabscheidung und sind mittlerweile von vielen Firmen kommerziell erhältlich. Siliciumdioxid-, Polystyrol- und Polymethylmethacrylat(PMMA)-Suspensionen sind die am häufigsten verwendeten Ausgangsmaterialien. Vor 1965 wurden monodisperse Siliciumdioxid-Suspensionen gelegentlich beobachtet (zusammengefasst z.B. von Iler^[42]). Später lieferten die Arbeiten von Stöber et al.^[57] eine einfache und mittlerweile sehr bekannte Methode zur Herstellung solcher Partikel. Für Polymerpartikel ist die Tensidfreie Emulsionspolymerisation eine sehr populäre Methode zur Präparation monodisperser Kugeln.^[6]

Nicht kugelförmige Bausteine für opalähnliche Strukturen würden eine Reihe von Möglichkeiten für optische Effekte eröffnen. Mikrofabrikationsmethoden und Opaldeformationen sind in diesem Zusammenhang diskutiert worden. In aktuellen Pionierarbeiten beschrieben Stein et al.^[58,59] wie andere Strukturen, z.B. inverse Opale, zerlegt werden können, um neue Bausteine herzustellen. Dabei wurden einheitlich geformte Nanopartikel (hauptsächlich würfelförmige Gebilde und Tetrapoden) synthetisiert. Die wesentliche Idee dahinter ist die, dass kontinuierliche Strukturen an schwachen Verbindungsstellen chemisch oder mechanisch gespalten werden können. Anordnungen von solchen Partikeln sollten bevorzugt Nicht-fcc-Strukturen bilden. In speziellen Fällen sind bereits Nicht-fcc-Anordnungen, wie einfache kubische Gitter, beobachtet worden.

3.2. Feldinduzierte Abscheidung

Die Sedimentation durch Gravitationskräfte ist die einfachste Methode zur Opalabscheidung. Dabei können sich kolloidale Partikel auf einer flachen^[42,43] oder strukturierten^[60] Oberfläche unter dem Einfluss der Gravitation absetzen. Das Zusammenspiel von Gravitation, elektrostatischer Abstoßung und Brownscher Bewegung scheint für die Bildung eines kolloidalen Kristallsediments sehr wichtig zu sein. Die erhaltene Struktur ist vorwiegend kubisch flächenzen-

triert mit kleinen Bruchteilen von hexagonal dicht gepackten oder zufällig dicht gepackten Gebieten. Diese Dominanz wurde bei Rechnungen von Woodcock^[61] einer geringen Entropiedifferenz zwischen diesen beiden Anordnungen zugesprochen.

Die Sedimentationsmethode ist langsam und nur für bestimmte Kugelgrößen anwendbar, weil für kleine Kugeln die Sedimentation zu langsam verläuft und für große Kugeln die Ordnung zu schlecht ist. Auch liefert die Methode Proben, die wegen gleichzeitiger Keimbildung an verschiedenen Stellen und nachfolgenden Kristallwachstums aus unterschiedlich orientierten Domänen bestehen.^[62] Diese Domänen bilden bei Opalimitaten (Abschnitt 2.3) eine typische säulenartige Struktur, die im so genannten Eidechsenhaut-Oberflächen- effekt resultiert.

Zur Beschleunigung der Ablagerung wurden Zentrifugieren, Temperaturerhöhung und das Anlegen externer elektrischer Felder vorgeschlagen. Auch zur Verbesserung der Ordnung der sedimentierten Opale wurden einige Möglichkeiten in Betracht gezogen, z.B. Abscheidung unter Einwirkung von oszillierenden Scherkräften^[63] oder Schallrassen.^[64]

3.3. Strömungsinduzierte Abscheidung

Beim Arbeiten mit monodispersen Suspensionen beobachtet man oft opaleszierende Schichten und Tröpfchen. Demzufolge ist das Trocknen eines dünnen Suspensionsfilms offensichtlich einer der einfachsten und am besten funktionierenden Herstellungswege. Hier wird der Film durch das tropfenweise Auftragen kleiner Suspensionsmengen auf ein horizontales, hydrophiles Trägermaterial hergestellt.^[48,49] Ein Merkmal dieser Methode ist die große Schwankung der Dicke des Films, dessen dünner Teil in seiner Mitte liegt. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das Filmwachstum von außen her stattfindet. Dort wird der erste Opal gebildet und wächst bis zum inneren Teil, der zuletzt trocknet. Deshalb gehört dieses Verfahren zu den strömungsinduzierten Abscheidungsmethoden. Die Aufklärung des Mechanismus ermöglichte es, die Methode durch Nutzung von Luftströmen zu verbessern, die eine bestimmte Wachstumsrichtung induzieren.^[49]

Einige Autoren schlugen eine Modifikation der horizontalen Abscheidung durch Schleuderbeschichtung vor.^[65,66] Der Erfolg dieser Methode hängt aber stark von der sorgfältigen Wahl der Rotationsgeschwindigkeit, der Viskosität der Suspension und der Lösungsmittelverdampfung ab.

Die zurzeit gebräuchlichste Methode zur Opalabscheidung wurde von Jiang et al.^[50] eingeführt. Hier liegt der Träger nicht horizontal, sondern wird in die Suspension getaucht. Die Autoren prägten den Namen „vertikale Abscheidung“ für diese Methode (Abbildung 9). Hierbei wird der Fluss der Suspension zum Substrat durch die Verdampfung des Lösungsmittels aus der bereits abgelagerten Opalschicht induziert. Es stellte sich heraus, dass diese Methode einige Vorteile gegenüber der Sedimentation hat, z.B. die geringere Menge an benötigter Suspension, die niedrigere Defektkonzentration, die leichtere Handhabung der Probe,

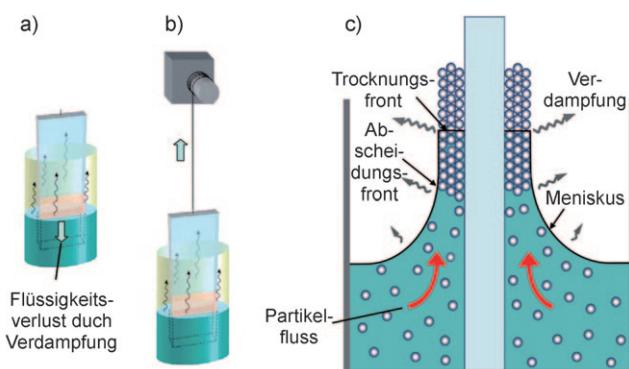


Abbildung 9. Vertikale Abscheidung: a) ursprüngliches System; b) Kombination mit langsamem Heben der Probe; c) vermutete Prozesse. (Teile der Abbildung beruhen auf Lit. [6].)

da sie auf einem festen Substrat gewachsen ist, und die Bildung einer gut definierten Opalschichtoberfläche.

Ursprünglich war die vertikale Abscheidungsmethode nur auf kleine Kugeln begrenzt, die nicht schnell sedimentieren. Die vertikale Abscheidung verläuft relativ langsam, weil sie auf der natürlichen Verdampfung beruht, und zeigt außerdem einen Dickegradienten, da die Konzentration der Suspension wegen der Verdampfung des Lösungsmittels ständig zunimmt.^[67] Das Wachstum kann durch viele Parameter, wie den anfänglichen Volumenanteil der Kugeln, die Temperatur, die relative Feuchtigkeit, den Substratneigungswinkel und das Substratmaterial, beeinflusst werden.^[68,69] Für größere Kugeln wurde diese Methode durch Anwendung eines vertikalen Temperaturgradienten im Suspensionsbehälter,^[70] durch erhöhte Temperatur bei ansonsten isothermen Bedingungen^[71] und durch Schütteln verbessert.^[72] Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann durch den Gebrauch von Ethanol als Lösungsmittel anstelle von Wasser, die Anwendung von niedrigen Drücken^[73,74] und die Erwärmung der Suspension erhöht werden. Außerdem versuchte man, den Dickegradienten durch Herausheben des Substrats aus der Suspension^[37,75] oder durch Senken der Suspensionsoberfläche mithilfe einer peristaltischen Pumpe^[76] zu vermeiden.

Ein anderer Ansatz beruht auf speziellen Zellen zur Abscheidung, die zwangsläufig zu glatten Oberflächen und leicht kontrollierbaren Dicken des Opalfilmes führen. So stellten Xia et al. eine Methode der Opalabscheidung vor, bei der die Ablagerung im Raum zwischen zwei parallelen Substraten stattfindet, die durch einen dünnen, mikrostrukturierten Abstandhalter getrennt sind, der als Filter wirken soll.^[51] Hier ist externer Druck die Triebkraft für den Transport der Kugeln. Dennoch erreichen sie den bereits abgelagerten Opal auf ähnliche Weise wie bei der vertikalen Abscheidung, wo sich die Kugeln unter dem Einfluss der Strömung ordnen. Mit dieser Methode konnten gut geordnete Filme mit einer Größe von einigen Quadratzentimetern und kontrollierter Dicke hergestellt werden. Kleine Hürden bestehen im Bau der Ablagerungszelle und der Herstellung des mikrostrukturierten Filters. Diese Abscheidungsmethode wurde auch mit strukturierten Substratoberflächen kombiniert, um auch die Gitterstruktur und die Orientierung des Kristalls zu steuern.^[77]

Li et al.^[13] entwickelten eine Methode, die ohne die Membran und den Druck der Methode von Xia et al. auskommt. Sie verwendeten eine offene Zelle, in welche die Suspension durch Kapillarkräfte gelangt, wobei sie durch Verdampfung im Fluss gehalten wird. Hierbei ist es notwendig, dass sich die Ablagerungszelle wie eine Kapillare verhält. Deshalb nennt man diese Technik Kapillarabscheidungsmethode (capillary deposition method, CDM). Der Prozess der Opalbildung findet jedoch an einer beweglichen Front in der Zelle statt und wird durch den Fluss der Suspension in Richtung des bereits gewachsenen Opals angetrieben, der für das Suspensionslösungsmittel durchlässig ist. Einzelheiten werden in Abschnitt 3.5 beschrieben.

3.4. Abscheidung durch Volumenverringerung

Die beiden weitestverbreiteten Methoden der Opalabscheidung (Sedimentation und vertikale Abscheidung) sind relativ langsam. Man glaubt, dass dies vorteilhaft für die Qualität der Opale ist, obwohl es keinen wirklichen Beweis dafür gibt. Deshalb ist es wichtig festzuhalten, dass eine viel schnellere Abscheidungsmethode, die von Kunitake et al.^[55] verwendet wurde, möglicherweise Opale von ähnlicher Qualität liefert wie die Sedimentation. Man könnte diese Methode Ultraschall-unterstütztes homogenes Trocknen nennen. Die Methode besteht aus einem Trocknungsprozess eines homogenen Suspensionsfilms. Die Suspension wird dabei durch die Anwendung von Ultraschall so lange wie möglich homogen gehalten.

Diese Methode scheint eine einfache Variation der Methoden zur horizontalen Abscheidung zu sein, wir glauben aber, dass sie einen deutlich verschiedenen Abscheidungsmechanismus hat. Unter Ultraschallbedingungen wird die Bildung einer lateralen Abscheidungsfront vermieden, wodurch der Film in lateraler Richtung homogen bleibt. Die Verdampfung führt notwendigerweise zu einem Gradienten, der hier aber senkrecht zum Film ist. Deshalb wird sich auch die Opalbildungsfront senkrecht zum Film bewegen, allerdings nur über eine sehr kurze Entfernung. Dies bedeutet, dass der Film potenziell viel schneller gebildet werden kann. Auch das Fließen der Flüssigkeit scheint weniger wichtig für diese kurze Entfernung zu sein, anders als bei den anderen horizontalen Abscheidungsmethoden. Aus diesem Grund ordnen wir diese Methode in eine andere Klasse ein. Es ist erwähnenswert, dass diese Methode einfach ist und ausgedehnte Schichten ermöglicht.

Für die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Suprapartikel könnte die Volumenverringerung ebenfalls der dominierende Struktur bildende Einfluss sein, der auch hier einen schnellen Herstellungsprozess ermöglicht.

3.5. Eine spezielle Methode: Kapillarabscheidung

Die Methode der Kapillarabscheidung (CDM)^[13,78,79] kombiniert die Vorteile einiger strömungsinduzierter Abscheidungsmethoden. Bei dieser Methode gelangen kolloidale Kugeln durch ein Kapillarrohr in eine planare Kapillar-

zelle, die aus zwei parallelen Glasplatten besteht, die durch einen dünnen Abstandhalter getrennt sind (Abbildung 10). Die untere Glasplatte ist mit dem Kapillarrohr verbunden. Kapillarkräfte treiben die Suspension in die Zelle und halten

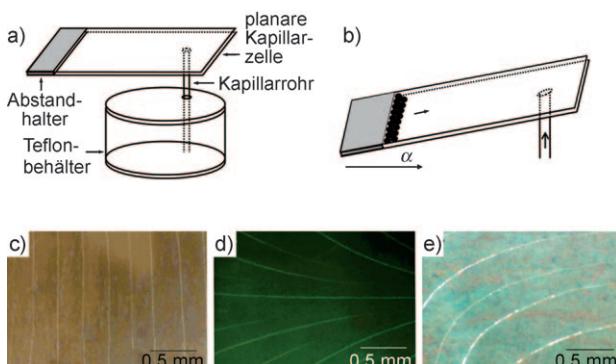


Abbildung 10. Kapillarabscheidung für stabile kolloidale Suspensionen (a) und die Modifikationen für Suspensionen mit signifikanter Sedimentation (b). Die resultierenden Opalfilme haben ein definiertes Rissmuster: In der Nähe der Ränder bilden sich parallele Linien (c), das Muster wird fächerartig entlang der Mittellinie (d) und hat gekrümmte Bereiche (e). Die Risse sind nahezu äquidistant (aus Lit. [13]).

den Flüssigkeitsmeniskus an den Rändern der Zelle. Verdampfung an diesen Rändern führt zu einem Suspensionsfluss in Richtung der Ränder. Weil die suspendierten Kugeln die Zelle nicht verlassen können, beginnen sie sich an den offenen Rändern anzuordnen. Daraufhin wächst der Opalfilm mit einer definierten Dicke in Richtung Zellzentrum.

Die Kapillarabscheidung kann für eine große Bandbreite von Kugelgrößen verwendet werden, um Opalfilme herzustellen, deren Dicke durch die Abstandhalterdicke bestimmt wird. Für größere Kugeln sollte die planare Kapillarzelle um ungefähr 15° horizontal geneigt werden, um gezielt die Konkurrenz zwischen Sedimentation und strömungsinduzierter Abscheidung zu nutzen, wobei die Suspension im Behälter kontinuierlich gerührt wird (Abbildung 10).

Nach dieser Methode hergestellte Opalfilme zeigen geordnete parallele Risse senkrecht zur Trocknungsfront. Das makroskopische Rissmuster kann durch Veränderung der offenen Ränder und der Position des Eintrittslochs,^[13] aber auch durch Variation des Lösungsmittels gesteuert werden.^[79] Außerdem lassen sich mit dieser Methode Heterostrukturen herstellen, die aus Opalstreifen bestehen, die aus Kugeln unterschiedlicher Größe gebildet wurden.^[78] Darüber hinaus ist der Film leicht zu handhaben und mechanisch stabil, solange er sich zwischen den stützenden Glasplatten befindet.

Die Opalabscheidung in Zellen (Xia et al.)^[51] und die Kapillarabscheidung sind sich dahingehend ähnlich, dass die kolloidalen Kugeln in die Zellen gezogen werden und sich dort in der Nähe der Ränder anzuordnen beginnen, ein Unterschied besteht jedoch in der Technik des Suspensionstransports: Im Fall der Abscheidungszelle geschieht der Transport aufgrund von externem Druck, während im Fall der Kapillarabscheidung der spontane Druck in einer Kapillare genutzt wird. In beiden Fällen kann das Opalwachstum einem

strömungsinduzierten Mechanismus zugeordnet werden. Bei der Abscheidungszelle bestehen die Ränder aus mikrostrukturierten Membranen, während bei der Kapillarabscheidung die Verdampfungsräder offen sind.

4. Mechanismen der Opalbildung

Angesichts der großen Zahl an möglichen Methoden zur Opalabscheidung ist es unwahrscheinlich, dass es nur einen einzigen Mechanismus der Opalbildung gibt, allerdings sind sich bestimmte Gruppen von Abscheidungsmethoden sehr ähnlich, was das Vorliegen ähnlicher Mechanismen vermuten lässt. Da wir in Abbildung 8 drei verschiedene Haupttriebkräfte unterschieden haben, scheint es angemessen, auch drei unterschiedliche mögliche Ordnungsmechanismen zu betrachten.

Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus von realen, praktisch angewendeten Opalherstellungsmethoden sind selten. Oft werden nur Modellsysteme untersucht, die nicht auf die gebräuchlichen Abscheidungsmethoden abgestimmt sind. Grundsätzlich kann man den Bildungsprozess entweder direkt *in situ* beobachten oder versuchen, ihn anhand der gebildeten Produkte zu verstehen, da sich hier möglicherweise Hinweise auf den abgelaufenen Prozess finden lassen. Da das Hauptresultat eines solchen Prozesses immer eine dicht gepackte, kubisch flächenzentrierte Kugelanordnung ist, können nur Abweichungen von dieser idealen Struktur Einzelheiten über den zugrunde liegenden Mechanismus verraten. Diese Abweichungen sind verschiedene spontan gebildete Defekte (siehe Abschnitt 5). Höchstwahrscheinlich sind die verschiedenen Mechanismen mit verschiedenen Arten oder Konzentrationen von Defekten verbunden.

Der direktere Weg zur Untersuchung der Opalbildung, die *In-situ*-Beobachtung, ist experimentell anspruchsvoll. Nasse kolloidale Kristalle werden relativ oft betrachtet, aber die wirkliche Bildung der schließlich trockenen Opale ist bislang nur in wenigen Arbeiten mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie,^[80] Lichtmikroskopie^[81] und konfokaler Mikroskopie^[82,83] für ausgewählte Abscheidungsmethoden untersucht worden.

Es ist hilfreich, den gesamten Prozess der Opalbildung in verschiedene Teilprozesse zu unterteilen, wie es in Abbildung 11 dargestellt ist. Die verschiedenen Teilprozesse finden bei jeder Abscheidungsmethode statt, aber ihre Dauer und Bedeutung variieren. Sie können in der gesamten Probe

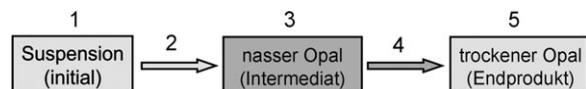


Abbildung 11. Teilprozesse der Opalbildung. Der Prozess beginnt mit einer möglichen Neuordnung in der Suspension (1) und setzt sich mit der sehr wichtigen Phasenumwandlung aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand fort (2). Anschließend können Reorganisationen des gebildeten nassen Opals stattfinden (3). Die Trocknung beginnt mit der Entfernung des Wassers (4), der sich Rekonstruktionen des trockenen Zustandes anschließen können (5).

aufeinander folgen oder an verschiedenen Stellen der Probe parallel ablaufen.

4.1. Feldinduzierte Abscheidung und Abscheidung durch Volumenverengerung

Die Veränderungen in der Suspension (Schritt 1 in Abbildung 11) sind bei feldinduzierten Abscheidungsmethoden offensichtlich, während sie bei anderen Abscheidungsmethoden eine viel geringere Bedeutung haben. Die Gegenwart der Schwerkraft (oder anderer externer Felder) sorgt für ein Dichteprofil in einer Richtung, das mithilfe von Lichtstreuung oder konfokaler Mikroskopie gemessen werden kann.^[84] Die Größe des Gravitationsfeldes wird normalerweise durch die Peclet-Zahl beschrieben, die die gravitationsbedingte Strömung mit der thermischen Diffusion in Zusammenhang bringt und anzeigt, welcher Effekt dominiert.^[82] Bei kleinen Peclet-Zahlen kann das Wachstum des Sediments als Wachstum eines kolloidalen Kristalls aus einer übersättigten, gerade über dem Sediment befindlichen Suspension betrachtet werden, während bei einer großen Peclet-Zahl das Gravitationskraftfeld die Bildung eines kolloidalen Kristalls stark direkt beeinflusst, was normalerweise zu schlecht geordneten Opalen führt.

Die Übersättigung wird oberhalb eines kritischen Anteils von Kugeln in der Suspension erreicht. Für höhere Konzentrationen ist die Bildung eines geordneten Feststoffs thermodynamisch begünstigt. Dieser kritische Anteil hängt vom Potential zwischen den Kugeln ab. Man kann aber erwarten, dass er ähnlich zu dem von harten Kugeln ist, wo er 0.494 beträgt.^[85] Bei der Abscheidung durch Volumenbegrenzung beginnt die Kristallbildung ebenfalls, nachdem ein kritischer Volumenanteil überschritten wurde. Deshalb ist diese Gruppe von Methoden bei niedrigen Ablagerungsgeschwindigkeiten den feldinduzierten Methoden sehr ähnlich.

Über nachfolgende Umorganisationen und Trocknungsprozesse ist nicht viel bekannt. Es ist jedoch klar, dass diese stark von der Geometrie des experimentellen Aufbaus und den externen Bedingungen abhängen.

Opalitate, die für Schmuck verwendet werden können (siehe Abschnitt 2.3), werden normalerweise durch eine Sedimentationsmethode hergestellt. Wie bereits gesagt, zeigen sie eine typische Defektstruktur, die man als Eidechsenhaut bezeichnet. Sie ist höchstwahrscheinlich eine Folge der Ausdehnung säulenartiger Domänen in Wachstumsrichtung. Dieses Muster ist typisch für Sedimentationsmethoden. Wir schreiben es dem konkurrierenden Wachstum an verschiedenen Orten zu, das zur Entstehung verschiedener Domänen führt.

4.2. Strömungsinduzierte Abscheidung

Einige weit verbreitete Methoden zur Herstellung von Opalen zählen zu den strömungsinduzierten Abscheidungsmethoden, darunter auch die vertikale Abscheidung und die Kapillarabscheidung. Beide beruhen auf dem konvektiven Fluss, wobei die Kugeln durch die Verdampfung des Sus-

pensionslösungsmittels zu einer Verdampfungsfront (Meniskus) gezogen werden. Bei beiden Methoden befinden sich die Verdampfungsfront und die Wachstumsfront des kolloidalen Kristalls an verschiedenen Stellen, weshalb die Verdampfungsfront keinen entscheidenden Einfluss auf die Strukturbildung in Prozess 2 hat (Abbildung 11).

Der vom Meniskus ausgehende Druck erzeugt einen Suspensionsfluss und zwingt die Partikel, sich am Rand des bereits abgelagerten, nassen Opals anzuordnen. Es ist verständlich, dass dort eine dichte Packung gebildet wird, allerdings ist die starke Bevorzugung der kubisch dichtensten Packung (fcc-Struktur) gegenüber den hexagonalen und zufälligen Packungen etwas überraschend. Diese Bevorzugung wird gemäß einer Hypothese von Norris et al.^[86] dadurch erklärt, dass der Lösungsmittelfluss durch die „freien Nischen“ (keine Kugel liegt direkt unter ihnen) hindurch um 33 % stärker als durch die „versperrten Nischen“ ist, was die Wahrscheinlichkeit einer Ablagerung an diesen Stellen erhöht (Abbildung 12) und in einer bevorzugten ABC-Stackung resultiert. Im Allgemeinen kann die Wachstumsfront

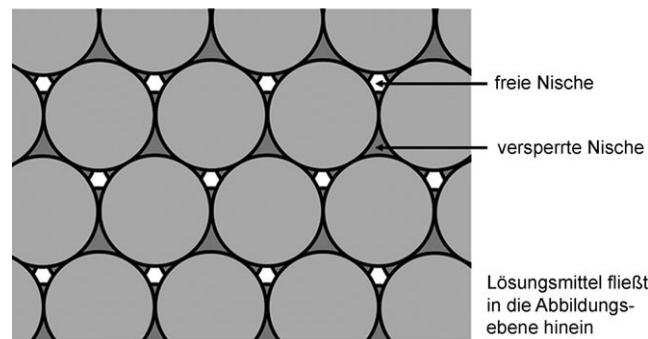


Abbildung 12. Ein Versuch, die Bevorzugung der fcc-Packung zu erklären.^[86] Obwohl die statischen Energieunterschiede zwischen den unterschiedlichen Ablagerungsplätzen („Nischen“) vernachlässigbar gering sind, ist die Ablagerung auf einer freien Nische bevorzugt, da der Fluss hier stärker ist.

eine von (111) verschiedene Richtung haben, aber auch dann könnten ähnliche Mechanismen auftreten. Bisher gibt es noch kein vollständiges Bild vom Mechanismus, nicht zuletzt weil derzeit noch mit stark vereinfachten Modellen gearbeitet wird.^[87] Nichtsdestoweniger enthält dieses Bild wahrscheinlich bereits den entscheidenden Gedanken zur Erklärung der überraschenden und sehr nützlichen Eigenschaft der durch strömungsinduzierte Methoden hergestellten Opale, nämlich des starken Vorherrschens der fcc-Struktur.

Hinsichtlich der Abscheidung des nassen Opals (Prozess 2 in Abbildung 11) sehen wir starke Ähnlichkeiten zwischen der vertikalen Abscheidung und der Kapillarabscheidung. Der Transport der Teilchen zur Kristallwachstumsfront erfolgt in beiden Fällen durch den Suspensionsfluss. Bei der vertikalen Abscheidung (siehe Abbildung 9) ist die Verdampfungsfront jedoch sehr nahe der Wachstumsfront und bewegt sich simultan mit dieser. Bei der Kapillarabscheidung (Abbildung 10) ist die Verdampfungsfront hingegen an die

Zellränder gebunden und beginnt sich erst nach Abbruch der Suspensionszufuhr beim Beginn des Trocknungsprozesses zu bewegen. Dementsprechend laufen bei der vertikalen Abscheidung alle Prozesse in Abbildung 11 gleichzeitig ab, während bei der Kapillarabscheidung die Ablagerung und das Trocknen zu verschiedenen Zeiten stattfinden.

Im nassen Opal erfolgt wahrscheinlich eine Restrukturierung (Prozess 3 in Abbildung 11), die aber noch nicht weiter erforscht worden ist. Eine Untersuchung des Trocknens und der nachfolgenden Prozesse (Prozesse 4 und 5 in Abbildung 11) ist jedoch durchgeführt worden;^[81] dabei wurden die Veränderungen in den Transmissionsspektren während des Trocknungsprozesses des Opalfilms verfolgt. Für die Opalpräparation wurde die Kapillarabscheidung genutzt, weil bei dieser Methode eine leichte Trennung zwischen den in wässriger und in trockener Umgebung ablaufenden Opalbildungssprozessen möglich ist. Es zeigte sich, dass sich der Bragg-Peak und der Streuuntergrund auch nach einigen Tagen noch ändern, obwohl der Wasserverlust bereits in den ersten Minuten nach Beginn der Trocknung stattfindet. Nicht nur die lang andauernde Verschiebung des Bragg-Peaks ist überraschend, sondern auch die gute Reproduzierbarkeit des Prozesses bei wiederholten Trocknungen. Dies lässt vermuten, dass die Verschiebung des Bragg-Peaks eher auf ein vorgeschlagenes „physikalisches Sintern“ als auf einen reinen Wasserverlust oder normales Sintern zurückzuführen ist. Die Analyse des Wasserverlustes, der Untergrundveränderungen und der Bragg-Peak-Verschiebung machte deutlich, dass der Trocknungsprozess verschiedene Phasen durchläuft, bevor der Kristall schließlich seine Endstruktur erreicht.

Informationen über die Prozesse 4 und 5 der Opalbildung können auch aus der Form der Risse, die in jeder Probe auftreten, gewonnen werden. Diese besonderen Defekte werden während des Trocknens des bereits geordneten nassen Opals gebildet^[13] und können deshalb insbesondere über diese Teilprozesse Informationen liefern. So weisen z. B. parallele Risse bei der Kapillarabscheidung auf eine gerichtete Trocknungsfront hin, im Unterschied zur nicht definierten Trocknung bei der vertikalen Abscheidung. Die anderen Defekte könnten mehr Aufschlüsse über die Ablagerung des nassen Opals geben (Prozess 2), sind aber wesentlich schwerer zu untersuchen.

4.3. Natürliche Opale

Die Bildung natürlicher Opale gibt immer noch Anlass zu überraschenden Diskussionen mit wissenschaftlichem, populärwissenschaftlichem oder sogar religiösem Hintergrund. Sanders et al. schlugen in ihren bekannten Arbeiten vor, dass Siliciumdioxid aus den oberen Gesteinsschichten ausgewaschen wird und durch das Gestein hindurch in einen Hohlräum sickert, wo es sich ablagert; anschließend verliert es langsam sein Wasser durch Verdunstung.^[23] Die einzelnen Prozesse der Kugelbildung und der Abscheidung der Kugeln in geordneter Form sind jedoch bis jetzt immer noch unklar. Nach der Abscheidung wird der Raum zwischen den gebildeten Siliciumdioxidkugeln höchstwahrscheinlich mit hydratisiertem, amorphem Siliciumdioxid gefüllt. Durch das lange,

kontinuierliche Imprägnieren mit Kieselsäure wird die Masse gehärtet (Zementierungsprozess).^[42] Diese grobe Vorstellung wird in mehr oder weniger abgewandelter Form allgemein akzeptiert.^[24, 88] Angesichts der Vielfalt der Opalvorkommen, der Spurenelementverteilungen und der Ordnungsgrade der natürlichen Opale bleibt jedoch unklar, ob alle natürlichen Opale durch einen einzigen Mechanismus gebildet werden oder ob den verschiedenen Opalerscheinungsformen auch verschiedene Mechanismen zuzuordnen sind. Weitere systematische Studien, die auf einer repräsentativen Auswahl verschiedener Opalquellen beruhen (z. B. Lit. [16]) sind notwendig, um diese Frage zu beantworten.

Es gibt einige interessante Aspekte, die für die Formulierung einer endgültigen Theorie der Opalbildung wichtig sein könnten. Erstens gibt es keinen Zusammenhang zwischen dem Farbenspiel, der atomaren Kristallinität (Gehalt von Cristobalit und Tridymit) und der chemischen Zusammensetzung (Spurenelemente).^[16] Zweitens treten natürliche Opale mit sehr verschiedenen Matrixmaterialien auf. Drittens scheint es keine bestimmte Domänenstruktur zu geben, die für natürliche Opale typisch ist. Domänenstrukturen sind in natürlichen Opalen immer sichtbar, sind jedoch sehr individuell. Dagegen zeigen Gilson-Opale und andere künstliche Opale, die durch Sedimentation hergestellt wurden, die so genannte Eidechsenhaut, die eine sehr spezifische Domänenstruktur ist und genutzt wird, um natürliche Opale und Imitate voneinander zu unterscheiden. Dies ist ein starker Hinweis, dass natürliche Opale nicht durch Sedimentation gebildet werden.

Zu beachten ist auch, dass häufig nur ganz besondere Steine in Veröffentlichungen gezeigt werden. Diese Opale sind sehr teuer, selten und bei weitem nicht repräsentativ. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass diese speziellen Opale unter außergewöhnlichen Bedingungen gebildet worden sind. Welche Bedingungen dies waren, ist bis heute ebenso ein Rätsel wie die Vorgänge bei der normalen Opalbildung.

5. Defekte und Superstrukturen

5.1. Defektklassifizierung und -beschreibung

Auf den ersten Blick sind Defekte ein unerwünschtes Merkmal von Opalen und wecken daher den Wunsch, sie zu eliminieren oder wenigstens zu minimieren. Bei näherer Betrachtung könnten sie jedoch zu interessanten funktionellen Eigenschaften photonischer Systeme führen, weshalb sie sowohl von Experimentatoren als auch von Theoretikern intensiv erforscht wurden. Bei natürlichen Opalen tragen die Defekte sogar maßgeblich zur Schönheit dieser Edelsteine bei.

Wie in normalen Kristallen kann auch in Opalen die periodische Struktur gestört oder unterbrochen sein, wodurch vielfältige Defekte entstehen (Abbildung 13). Defekte können ähnlich klassifiziert werden wie bei atomaren Kristallen.^[89] In photonischen Kristallen unterscheiden sich die Defekte jedoch von solchen in normalen Kristallen dadurch, dass keine Ladungen auftreten und die Wechselwirkungen zwischen den Kugeln eine äußerst kurze Reichweite haben.

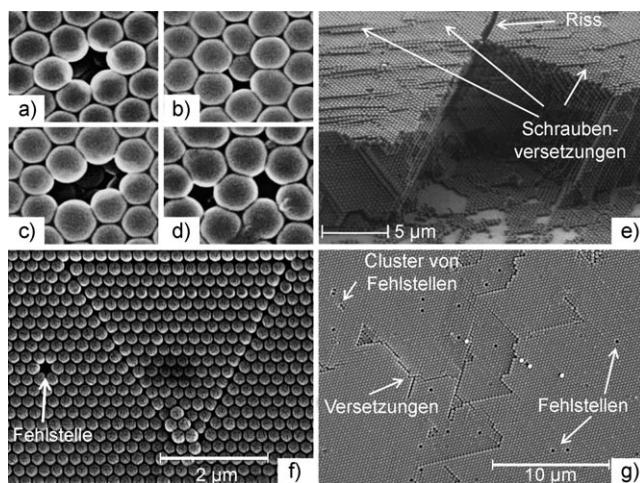


Abbildung 13. Beispiele für Defekte: Punktdefekte: a) Fehlstelle; b) Frenkel-Defekt; c), d) Cluster von Fehlstellen; e) Schraubenversetzungen und ein Riss; f) Schraubenversetzungen, die die Abbildungsebene durchstoßen und die typischen dreieckigen Strukturen bilden; g) typischer Überblick über eine (111)-Ebene mit verschiedenen Defekten (durch Sedimentation entstandene Probe). Die Strecken endlicher Länge können als Resultat eines Schnittes der Beobachtungsebene mit Bändern interpretiert werden, die diese Ebene bei einem bestimmten Winkel (wahrscheinlich 70.5°) durchdringen. (Bilder aus Lit. [92] (a–d) und Lit. [6] (e) sowie eigene Ergebnisse (f,g).)

Deshalb können sich Störungen, die von einem einzelnen Defekt verursacht werden, viel weiter im Gitter ausdehnen als in atomaren oder molekularen Kristallen. Zu den Defekten gehören Punktdefekte, Versetzungen, Stapelfehler, Domänen und Risse.

Der einfachste Punktdefekt ist eine Gitterfehlstelle (Abbildung 13a), die durch eine fehlende Kugel entsteht und auch als Schottky-Defekt bekannt ist. Da die Kugeln ungeladen sind, ist die Aufrechterhaltung der elektrischen Neutralität kein Faktor bei der Defektbildung in photonischen Kristallen. Die fehlende Kugel kann einfach abwesend sein und muss nicht vom Inneren zur Oberfläche transportiert werden, wie dies bei Kristallen normalerweise mit den atomaren Fehlstellen geschieht. Ein weiterer Punktdefekt in photonischen Kristallen ist der Frenkel-Defekt (Abbildung 13b). Bei dieser Art von Defekt ist eine Kugel deutlich kleiner als ihre Nachbarn und wird deshalb von ihrer normalen Position im kubisch flächenzentrierten Gitter verdrängt. Bei einer dritten Art von Punktdefekten, die nur in photonischen Kristallen auftritt, ist eine Kugel größer als ihre Nachbarn. Dies verändert die Gitterordnung und verursacht somit weitreichende Verzerrungen. In normalen Kristallen können Änderungen in der Bindungslänge die lokalen Störungen, die durch größere Atome hervorgerufen werden, kompensieren.

Versetzen sind ausgedehnte Defekte, die in Kristallen gründlich untersucht worden sind. Gleiten, Verzwilligung oder Wachstumseffekte verursachen Verschiebungen von kristallographischen Ebenen, die zu Stufen- oder Schraubenversetzungen führen. Eine Stufenversetzung kann durch

eine zusätzliche Halbebene von Kugeln (oder Atomen) beschrieben werden, die das Gitter in der Nähe ihres Randes verzerrt. Da die Stärke der Wechselwirkungen mit der Entfernung zwischen den Atomen in einem Kristall nur langsam abnimmt, können solche Verzerrungen leicht kompensiert werden und sind daher nicht sehr ausgedehnt. Deswegen sind solche Versetzungen klar begrenzte, eindimensionale Defekte, d.h., sie befinden sich am Rand der zusätzlichen Halbebene. In photonischen Kristallen nehmen die Stufenversetzungen eine leicht verschiedene Morphologie an. Dies kann der Tatsache zugeschrieben werden, dass die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen den Kugeln viel kürzer ist als in atomaren Kristallen. Deswegen kann sich ein eindimensionaler Defekt weiter ins Gitter ausdehnen und ein Band endlicher Breite bilden. Solch ein Band erscheint in beliebigen Schnitten als Linie, wie sie in vielen REM-Bildern sichtbar ist (z.B. in Abbildung 13g). Mit andern Worten: Die „Versetzungslinie“ einer Stufenversetzung in photonischen Kristallen hat die Breite von einigen Gitterkonstanten. Somit erzeugt die Querausdehnung dieser „Linie“ den Eindruck einer endlichen Strecke. Die Schraubenversetzungen in photonischen Kristallen sind den in Kristallen auftretenden recht ähnlich. Beispiele sind in Abbildung 13e gezeigt, wo die Kugelebenen eine spiralförmige Rampe bilden, die um die Versetzungslinie gewunden ist.

In Analogie zu atomaren Kristallen mit kubisch flächenzentrierter Struktur können partielle Verschiebungen der dicht gepackten Kugelebenen Stapelfehler in photonischen Kristallen verursachen. Dies sind typische zweidimensionale Defekte, die in einer Mischung aus kubisch flächenzentrierter und hexagonal dichtester Stapelung resultieren. Man erwartet, dass diese häufig auftreten.^[90]

Domänen können als Volumendefekte (dreidimensionale Defekte) angesehen werden, deren Ausdehnungen sehr unterschiedlich sein können. Abbildung 13f zeigt eine abgetrennte Domäne, die sich über einige Dutzend Gitterkonstanten erstreckt. Eine häufig in Opalstrukturen gefundene Besonderheit sind die typischen dreieckigen Strukturen, die als abgetrennte Volumina auftreten. Diese abgetrennten Volumina resultieren höchstwahrscheinlich aus einer lokalen Entspannung des Gitters vom Stress, der durch Kombinationen verschiedener Stufenversetzungen entsteht. Man kann in Opalen auch viel größere Domänen mit verschiedenen Gitterausrichtungen finden. Zusätzlich können kleine Volumendefekte auftreten, zu denen nicht nur Cluster von Fehlstellen (Abbildung 13c), sondern auch lokale Umordnungen zählen. Sie wurden für Opale beschrieben, die durch Sedimentation hergestellt worden waren. Die innere Spannung durch Leervolumina führt zu gestörten Gitterregionen (Abbildung 13d).

Risse (siehe Abbildungen 13e, 6d und 10) können während des Trocknens der nassen geordneten Struktur durch Gitterschrumpfung gebildet werden. Anders als in Kristallen ist das Verhältnis zwischen den Rissweiten und der Kristallgitterkonstante in photonischen Kristallen viel kleiner, was die Beschreibung des Risses als einen gestörten Teil der Gitters mit besonderen optischen Eigenschaften ermöglicht. Über kurze Distanzen folgen Risse oft den kristallographischen Richtungen (siehe z.B. Abbildung 6d).

Defekte können lokalisierte photonische Zustände in der photonischen Bandlücke generieren, wodurch sowohl inkohärente Streuung als auch ein Photonentransport durch Hopping möglich werden, der für neue Wellenleiter mit geringen geometrischen Einschränkungen wichtig ist.

Defekte entstehen spontan während der Opalbildung, können aber auch gezielt erzeugt werden. Die Herstellung dieser konstruierten Defektstrukturen ist anspruchsvoll und erfordert ein grundsätzliches Verständnis und eine gründliche Charakterisierung solcher Strukturen.

5.2. Spontan gebildete Defekte

Spontan gebildete Defekte sind eine inhärente Eigenschaft aller Arten von Opalen und entstehen aus einer Reihe von Gründen. So können sich z. B. Leerstellen oder begrenzte Gitterverzerrungen bilden, wenn eine nicht monodisperse Suspension zur Opalherstellung verwendet wird. Außerdem werden Defekte während der Selbstorganisation der kolloidalen Kugeln aus entropischen Gründen und wegen nicht ausreichender Zeiten zur Gitteroptimierung (kinetischer Grund) erzeugt.

Man kann davon ausgehen, dass unterschiedliche Herstellungsmethoden bevorzugt unterschiedliche Defekte generieren. Bei den strömungsinduzierten Abscheidungsmethoden (vertikale Abscheidung und Kapillarabscheidung) wurde z. B. von Defektkonzentrationen von etwa 0.01 pro fcc-Elementarzelle berichtet.^[91] Andere Methoden, z. B. die Sedimentation, können Strukturen mit einer Fehlstelle und einem Frenkel-Defekt pro 50–100 fcc-Elementarzellen zur Folge haben.^[92] Während Fehlstellen-Agglymerationen selten gefunden werden, treten Massendefekte in Form lokaler Änderungen (Abbildung 13d) recht häufig auf (ungefähr eine pro 100 fcc-Elementarzellen).^[92] Die letztgenannten verursachen Verzerrungen in der dichten Packung in der Größenordnung von 3–5 fcc-Elementarzellen. Man nimmt zwar an, dass Stapelfehler die häufigsten Defekte in kubisch flächenzentrierten Strukturen sind,^[90] allerdings scheinen sie, wie auch die Versetzungen, in einigen Präparationen selten aufzutreten.^[92] Bei der Sedimentation entstehen auch Domänen mit variabler Richtung, die voneinander unabhängig wachsen, wobei sich an den Domänengrenzen ungeordnete Regionen bilden.^[92]

Da Risse normalerweise beim Schrumpfen des Gitters während der Trocknung der nassen geordneten Struktur entstehen, können sie verschiedene Erscheinungsformen haben, die von den Trocknungsbedingungen und der Geometrie des verwendeten experimentellen Aufbaus abhängen (siehe Abschnitt 3.5). Von anderen Parametern wie der Natur der Kugeln und des Dispersionsmediums oder der Temperatur sind sie hingegen bemerkenswert unabhängig. Vor allem wurden keine Richtungsänderungen der Risse bei Veränderung der Wachstumstemperatur beobachtet, obwohl die Temperatur als der wesentliche Faktor bei der kolloidalen Selbstorganisation der Kugeln identifiziert wurde.^[69]

5.3. Defektdesign

Die Fähigkeit, definierte Strukturen in einem synthetischen Opal zu erzeugen, könnte ein Schlüsselschritt hin zu Anwendungen sein, die eine Kontrolle der Lichtausbreitung innerhalb eines photonischen Kristalls erfordern. Deshalb wurde das Design von Defekten innerhalb der Opalstrukturen intensiv erforscht. Entsprechende Arbeiten befassten sich z. B. mit zufällig verteilten Defekten,^[93] der lokalen Veränderung des Brechungsindex,^[94] Mehrfachschichten,^[95] substratdefinierten Defekten,^[96] Elektronenstrahl-Lithographie,^[97] Photolithographie,^[98, 99] Multiphotonenpolymerisation,^[100] Laserlithographie („direct laser writing“) mit gepulsten UV-F₂-Lasern^[101] und Ti:Saphir-Lasern,^[102] Elektronenstrahlen^[103a] und fokussierten Ionenstrahlen.^[103b]

All diese Arbeiten beschäftigten sich hauptsächlich mit den technischen Schwierigkeiten der hochpräzisen Nanostrukturierung, und bisher gelang es allein Braun und Mitarbeitern,^[100] diese Schwierigkeiten zu überwinden und ein funktionierendes defektbasiertes Bauelement herzustellen. Sie konnten einen photonischen Kristall, bestehend aus einem inversen Siliciumopal, mit einer vollständigen Bandlücke herstellen und ihn durch Einschreiben von dreidimensionalen Defekten, die das NIR-Licht entlang der Defektanordnung führen, modifizieren (Abbildung 14). Der Nachweis dieser wichtigen Funktionalität verbessert die Anwendungsmöglichkeiten photonischer Kristalle entscheidend.

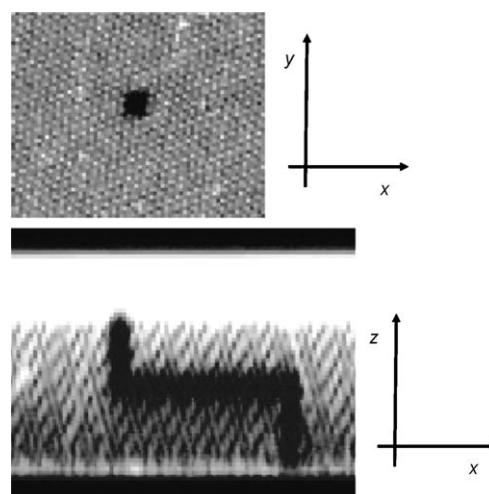


Abbildung 14. Konfokalmikroskopie-Aufnahmen einer künstlich erzeugten dreidimensionalen Defektstruktur, die einen doppelt gebogenen Wellenleiter bildet.^[100]

Ein interessanter spezieller Defekt besteht aus einer künstlich eingeführten, dünnen Schicht zwischen Opalen, oft auch als planarer Defekt bezeichnet. Die Anpassung des Defektes an die Gitterstruktur ist einfach und konnte daher bereits realisiert werden. Dies ist wichtig, da nur ein nahezu unverzerrtes Wirtgitter eine definierte optische Funktion gewährleisten kann. Eine Reihe kreativer Ansätze ermöglichte bereits die Einbettung von Schichten verschiedener Zusammensetzungen und Funktionalitäten in Opalstruktur-

ren. Beispiele sind die Einführung einzelner Schichten aus Kugeln mit einem willkürlichen Durchmesser zwischen zwei Opalstrukturen mithilfe der Langmuir-Blodgett-Methode,^[104-106] die Herstellung einer Siliciumdioxidschicht zwischen zwei inversen Opalschichten durch Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD)^[107,108] sowie das Einbringen polyelektrolytischer Mehrfachschichten zwischen zwei Opale. Das letzte Beispiel eröffnet den Zugang zu optischen Zuständen im Frequenzbereich einer photonischen Bandlücke, die durch Gasadsorption^[109] oder durch Reaktionen von gebundenen Ferroceneinheiten einstellbar sind.^[110]

5.4. Überstrukturen

Störungen des Gitters, die viel kleiner sind als das Hauptgitter, nennt man normalerweise Defekte. Großräumige Störungen können unterschiedliche, ausgedehnte Bereiche im kristallinen System bilden und werden dann Überstrukturen oder Domänen genannt. Abbildung 15 zeigt ein Beispiel für einen Opalfilm aus verschiedenen kolloidalen Kristallstreifen, der durch Kapillarabscheidung hergestellt wurde.^[78] Diese Opalüberstrukturen zeigen mehrfache Stoppbänder in optischer Transmission und Reflexion und versprechen interessante Anwendungen in der integrierten Optik und bei mikrooptischen Bauelementen.

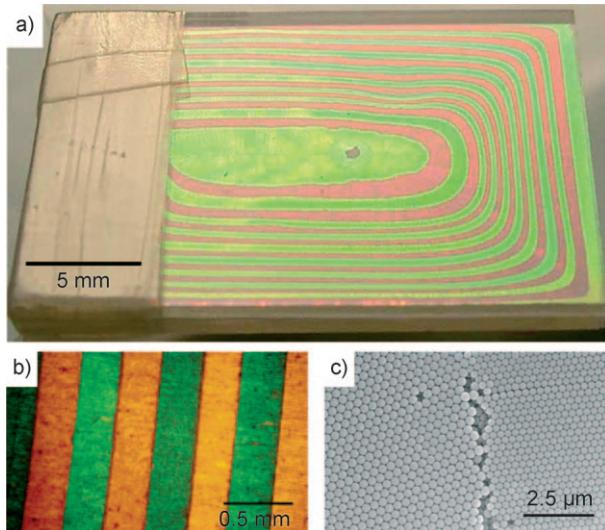


Abbildung 15. Beispiel einer Überstruktur: a) alternierender Streifenopal aus zwölf Streifen kolloidaler Kristalle; b) Optische-Mikroskopie-Aufnahme der Struktur in Transmission; c) REM-Aufnahme einer Grenzregion von zwei benachbarten kolloidalen Kristallstreifen.^[78]

6. Opalmodifikationen

6.1. Allgemeine Bemerkungen

Im Prinzip kann die Opalstruktur von allen chemischen Substanzen gebildet werden, aber in der Praxis ist die Opalherstellung auf kleine Kugeln beschränkt, die mit einer mo-

nodispersen Verteilung hergestellt werden können. Dies ist bis heute nur für Siliciumdioxid und manche Polymere (Polystyrol, PMMA und einige Block-Copolymere) möglich. Außerdem ist die Opalbandstruktur nur von eingeschränktem Interesse, denn künstliche Opale haben keine vollständige photonische Bandlücke, was eine Reihe möglicher Anwendungen ausschließt und auf ihren niedrigen Brechungsindexkontrast sowie wahrscheinlich auf die hohe Raumausfüllung der Opalstruktur zurückzuführen ist. In einem idealen Opal sind 74% des Raumes mit dem optisch dichteren Material gefüllt.

Wegen der begrenzten Anwendbarkeit der reinen Opale gab es verschiedene Versuche, Opale zu modifizieren. Einfache Modifikationen sind das Sintern und Befüllen, um den Opalen höhere Stabilität und zusätzliche funktionelle Eigenschaften zu verleihen. Die wichtigste Modifikation ist jedoch die Inversion, die zu inversen Opalen führt (auch invertierte Opale oder Opalreplika genannt). Bei diesen können die beiden im vorigen Absatz genannten Nachteile der Opale vermieden werden. Die Inversion macht die Opalstruktur für eine Vielzahl möglicher chemischer Systeme zugänglich (siehe z.B. Lit. [111]), und vor allem können inverse Opale eine vollständige Bandlücke aufweisen.

Rechnungen zufolge haben inverse Strukturen aus Luftkugeln in einem Medium überraschenderweise eine vollständige Bandlücke oberhalb des kritischen Brechungsindexkontrasts ($n \geq 2.85$). Die Lücke tritt zwischen dem achten und dem neunten Band in der Bänderstruktur auf und sollte eine Breite von ungefähr 5% für einen inversen Siliciumopal haben. Diese Vorhersage regte eine große Zahl von Untersuchungen an, in denen versucht wurde, eine solche Struktur durch Infiltration mit Materialien mit hohem Brechungsindex unter anschließender Entfernung des Templaats durch Auflösung oder Kalzinierung herzustellen. Einige Jahre lang war dies ein heißes Thema auf dem Gebiet der photonischen Kristalle. Inverse Opale mit einer vollständigen Bandlücke sind jetzt prinzipiell zugänglich, auch wenn bisher nur ein einziger spezifischer vollständiger Bandlückeneffekt nachgewiesen worden ist (siehe Abschnitt 7.4). Wahrscheinlich zerstören oft die Defekte dieser Strukturen die Effekte der vollständigen Bandlücke. Dennoch ist dies ein entscheidender Schritt nach vorne, und darüber hinaus wurde im Verlauf der Forschungen eine Reihe nützlicher Techniken für die Opalmodifikierung entwickelt, nämlich Sintern, Befüllen und Inversion.

Das Sintern des Opals bildet Verbindungsstege zwischen den Kugeln, stellt die verfügbare Porengröße ein und verbessert die mechanische Festigkeit des Opals. Dies ist z.B. für eine anschließende Inversion nützlich, um eine Trennung der Kugeln während der Infiltration zu vermeiden. Zusätzlich sorgen die Verbindungsstege für eine Verknüpfung zwischen den gebildeten inversen Opalporen, indem sie Fenster zwischen den leeren Kugeln erzeugen und so das Eindringen von Substanzen und besonders das Entfernen von Templaaten ermöglichen. Beispielsweise wurde vor der Infiltration einer Titandioxidvorstufe ein Polystyrolopal 30 min auf 80°C erhitzt.^[112]

Zum Befüllen gibt es theoretische Untersuchungen von Busch und John.^[3] Die Autoren untersuchten die Auswir-

kungen von Füllungen auf die photonischen Bänder schlugen zudem die Nutzung von Flüssigkristallen vor, um die Opale schaltbar zu machen. Solche Systeme konnten in der Tat verwirklicht werden.^[113] Für die Inversion ist das Befüllen mit Vorstufenmolekülen der erste notwendige Schritt und kann über die Gasphase oder die flüssige Phase geschehen. Im nächsten Abschnitt wird dies ausführlicher diskutiert.

6.2. Inversion

Die intensive Suche nach inversen Opalen mit vollständiger Bandlücke begann nach den Arbeiten von Velev,^[114] Imhof,^[115] Holland,^[116] Zakhidov^[117] und Wijnhoven et al.^[53] Seitdem wurde eine Vielzahl von Methoden zur Infiltration vorgeschlagen, wie die CVD,^[48,118–120] die Atomlagenabscheidung (atomic-layer deposition, ALD),^[121,122] die Infiltration von flüssigen Vorstufen,^[53,115,116,123,133] der Coabscheidungsprozess^[124] und die elektrochemische Ablagerung.^[125,126] Einige dieser Methoden (CVD und ALD) beruhen auf industriellen Halbleiterverarbeitungstechniken und sind daher gut mit diesen kompatibel.

Nach der Infiltration des Opals mit Materialien, die einen hohen Brechungsindex aufweisen, folgt eine selektive Entfernung des Opaltemplets. Dies kann im Falle von Siliciumdioxidopalen durch Behandlung mit Fluorwasserstoff, im Falle von Latexpalen durch organische Lösungsmittel (Dichlormethan, Toluol und Aceton) oder Kalzinierung geschehen.

6.2.1. Abscheidung aus der Gasphase

Bei der CVD werden gasförmige Vorstufen für Halbleitermaterialien (Si, Ge, InP, GaP usw.) in eine nanometerdick, feste Schicht auf einer Oberfläche umgewandelt. Der so zwischen den Opalkugeln (üblicherweise hitzebeständiges Siliciumdioxid) gewachsene, amorphe Feststoff wird anschließend getempert und bildet polykristalline Strukturen. Diese Methode wurde verwendet, um einen dreidimensionalen photonischen Kristall aus Silicium mit einer vollständigen Bandlücke im Wellenbereich von 1.5 µm^[118] zu erzeugen (Abbildung 16). Der nahezu konforme Charakter von Niedrigdruck-CVD-Schichten^[119] wurde genutzt, um die Qualität der inversen Opale zu verbessern.

6.2.2. Atomlagenabscheidung

Die Atomlagenabscheidung (ALD) ist eine Modifikation der CVD und kann zur Ablagerung von Monoschichtfilmen genutzt werden. Dieser selbstbegrenzende Prozess besteht aus wiederholten Reaktionsschritten unter Sättigungsbedingungen mit pulsweise aufgebrachten Vorstufensubstanzen, die jeweils zu einer atomaren Monoschicht auf der vorherigen Schicht führen. Für II-VI- oder III-V-Filme wird eine Metallvorstufe (z. B. ZnCl₂) pulsweise in eine Reaktionskammer eingebracht, wo die Vorstufe an der Substratoberfläche chemisorbiert wird; dem folgt ein Reinigungsschritt, um alle nicht chemisorbierten Vorstufen zu entfernen. Danach wird eine nichtmetallische Vorstufe (z. B. H₂S) auf ähnliche Weise

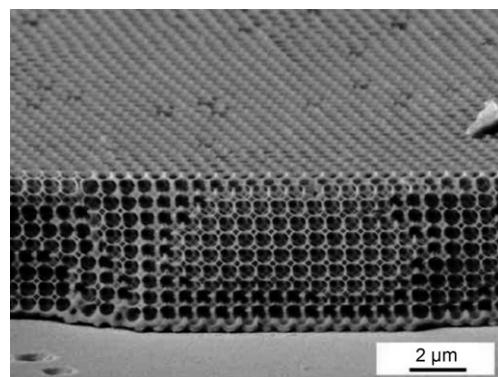


Abbildung 16. Inverser Opal aus Silicium durch CVD mit einem SiO₂-Opaltemplat. Si₂H₆ wurde als Vorstufengas verwendet und zersetzte sich an der Probe bei 375 °C. Der resultierende amorphe Halbleiter wurde danach durch Tempern bei 600 °C kristallisiert.^[119]

eingesetzt. Das nichtmetallische Gas wird ebenfalls an der Oberfläche chemisorbiert und reagiert mit der bereits abgelagerten atomaren Metallschicht. Der Prozess wird anschließend wiederholt. Mit dieser Methode wurden aus TiO₂, ZnS und Wolframnitrid^[127] inverse Opale hergestellt.

6.2.3. Infiltration mit flüssigen Vorstufen

Bei der Infiltration wird oft unterschieden, ob sie mit molekularen Vorstufen, Solen oder Nanopartikelsuspensionen vorgenommen wird. Diese Varianten ähneln einander jedoch stark und sind auch mit ähnlichen Problemen behaftet. Molekulare Vorstufen^[53,133] werden über einen innerhalb des Opals ablaufenden Sol-Gel-Prozess nach der Hydrolyse in Feststoffe umgewandelt. Alternativ kann vor der Infiltration ein Sol gebildet werden, und der Sol-Gel-Prozess wird dann innerhalb des Opals beendet.^[112] Die dritte Alternative besteht in einer vollständigen Trennung der Nanopartikelsynthese und -infiltration sowie der folgenden Umwandlung der Nanopartikel in einen Feststoff, der den inversen Opal bildet.

Die ersten beiden Techniken sind sehr vielseitig und ermöglichen die Synthese verschiedener Metalloxidstrukturen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, TiO₂-ZrO₂ oder Y₂O₃-ZrO₂.^[34,53,116,128,129] In vielen Fällen muss der gesamte Prozess (Infiltration, Hydrolyse, Kondensation und Trocknung) mehrmals wiederholt werden um sicherzustellen, dass die Hohlräume in den Opalen ausreichend gefüllt werden. Der Nachteil dieser Methode, besonders für Titanoxid, ist eine deutliche Rauigkeit (ca. 10 nm) und ein niedriger Befüllungsgrad (ca. 12 %), da das für den Sol-Gel-Prozess notwendige Lösungsmittel einen Teil des Raumes einnimmt und bei der Reaktion eine starke Volumenabnahme auftritt (Schrumpfung um 10–40 %).

Die Verwendung von vorgefertigten Nanopartikeln mit einer Größe von etwa einem Zehntel des Hohlraumdurchmessers in den Opalen bietet mehr Flexibilität in Bezug auf die chemische Zusammensetzung der inversen Opale, während gleichzeitig die Volumenabnahme reduziert wird, da die Nanopartikel sich bereits in ihrer chemischen Endform be-

finden. CdS-Nanopartikel sind z.B. für diesen Zweck verwendet worden.^[130]

6.2.4. Coabscheidung

Eine besondere Form des Nanopartikeleinbaus ist die Coabscheidung von Opalkugeln und Nanopartikeln (z.B. Lit. [124], siehe auch Lit. [7]). Dabei werden die kleinen Nanopartikel durch Kapillarkräfte zur Verdampfungsfront des Lösungsmittels gezogen und füllen die Hohlräume zwischen den kolloidalen Kugeln, die sich dort anordnen. Das Trocknen der Mischung durch kontrollierte Verdampfung des Lösungsmittels in einer Kammer mit hoher Feuchtigkeit liefert einen kolloidalen Kristall aus den Kugeln mit Nanopartikeln in den Hohlräumen. Abscheidung und Infiltration geschehen hier also gleichzeitig.^[124]

6.2.5. Elektrochemische Porenfüllung

Die Technik der elektrochemischen Porenfüllung^[125,126] ist ein effizienter Weg, um einen hohen Füllungsgrad der Räume zwischen den Kugeln des Opals mit Metallen zu erreichen. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Materials kann dabei einfach durch den elektrischen Strom gesteuert werden. Bei dieser Methode entstehen typischerweise Restvolumenstrukturen anstelle von Schalenstrukturen (siehe Abschnitt 6.3). Dieses Verhalten, kombiniert mit der Dichte und der kontinuierlichen Natur der Wände, die sich bereits in ihrer endgültigen chemischen Form befinden, resultiert in einer hohen mechanischen Stabilität und einem sehr geringen Volumenschwund. Diese Methode wurde für die Infiltration von Opalen mit CdS und CdSe verwendet.

6.3. Abstimmung inverser Opale

Aus dem Begriff „inverser Opal“ könnte man auf das Vorliegen eines einfachen Systems schließen: eines Opals mit umgekehrtem Brechungsindexkontrast. Dies ist in den meisten Fällen jedoch nicht so und eine zu starke Vereinfachung, denn der chemische Inversionsprozess ist wesentlich flexibler als eine einfache mathematische Inversion. Es stellte sich heraus,^[129,131] dass nach der Inversion drei verschiedene Basisstrukturen entstehen können: 1) eine Restvolumenstruktur (RVS), in der das infiltrierte Medium den ganzen Raum zwischen den Opalkugeln vollständig ausfüllt, 2) eine Schalenstruktur (shell structure, ShS), die aus dünnen Schichten um die ehemaligen Opalkugeln besteht, und 3) eine Gerüststruktur (skeleton structure, SkS), bei der die Zwischenräume zwischen den Opalkugeln mit stäbchenähnlichen Teilen gefüllt sind, die ein Netzwerk bilden.

Interessanterweise hat diese Strukturvariation eine drastische Auswirkung auf die Bandstruktur: Während RVS und ShS nur eine einstellbare Bandlücke zwischen dem achten und neunten Band haben können, kann die Gerüststruktur auch eine Bandlücke zwischen dem fünften und sechsten Band aufweisen (Abbildung 17). Das Vorhandensein und die Breite der Bandlücke können durch die Stäbchendicke und den effektiven Brechungsindex des gerüstbildenden Materi-

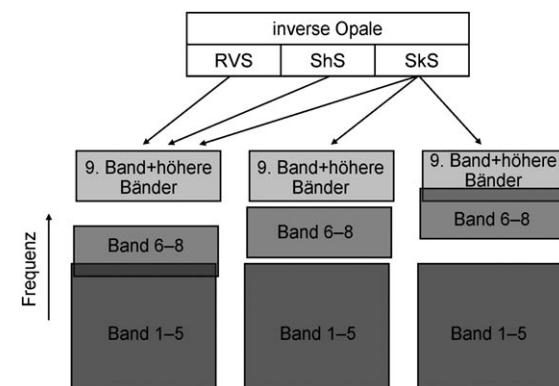


Abbildung 17. Die verschiedenen Arten inverser Opale und die entsprechenden photonischen Bandstrukturen.

als eingestellt werden. Mithilfe von Beschichtungsmethoden wie CVD oder ALD lassen sich diese beiden Parameter verändern und damit die Bandlückeneigenschaften manipulieren.

Auch die Abstimmung von Schalenstrukturen ist leicht möglich. Interessanterweise gelang es, mithilfe von CVD-Methoden Mehrschichtstrukturen mit hoher Präzision herzustellen,^[132] was eine effiziente Feineinstellung der Schalenzusammensetzung und -dicke ermöglicht. Die Fenstergröße der Schalenstrukturen kann durch ein der Inversion vorangehendes Sintern angepasst werden. Die Sol-Gel-Methode ermöglicht eine Veränderung der Porosität sowohl der Schalen- als auch der Gerüststruktur.^[133,134]

7. Eigenschaften und ausgewählte Anwendungen

7.1. Opaleszenz

Im Bereich der photonischen Kristalle wird das Wort Opaleszenz verwendet, um eine sehr charakteristische Eigenschaft vieler nanostrukturierter Systeme zu bezeichnen, nämlich die Abhängigkeit der spektralen Reflexions- und Transmissionsbänder vom Betrachtungswinkel. Mit einfachen Worten: Diese Eigenschaft beschreibt das Auftreten von winkelabhängigen, brillanten Farben (d.h. von schmalen Bändern in den Spektren). Der Gebrauch dieses Wortes variiert jedoch in den verschiedenen wissenschaftlichen Gebieten etwas: In der Mineralogie wird der Begriff Opaleszenz seit langem verwendet,^[26] teilweise mit derselben Bedeutung,^[24] teilweise mit einer allgemeineren Bedeutung, die alle winkelabhängigen optischen Effekte (auch solche, die durch Streuung entstehen)^[17] einschließt, oder auch um lediglich eine milchige Erscheinung oder Streueffekte zu beschreiben.^[24,17,18] Leider können sich das Substantiv, das entsprechende Adjektiv und das Verb (nur im Deutschen^[135]) auf verschiedene Eigenschaften beziehen, wie in Lit. [24] und [17].

Irideszenz findet manchmal Verwendung als ein Synonym für Opaleszenz. Einige Forscher nutzen das Wort Irideszenz jedoch, um Interferenzphänomene an dünnen Schichten zu beschreiben,^[136] ungeachtet dessen, wie ausgeprägt die spek-

tralen Eigenschaften sind. Im Falle der Mehrschichtsysteme gleichen sie der Opaleszenz. Unter den Mineralogen^[17] scheint dieses Wort selten im Zusammenhang mit Opalen verwendet zu werden. Andere Synonyme, die manchmal anstelle von Opaleszenz stehen, sind Farbenspiel^[17] oder Feuer.^[18]

7.2. Farbeffektanwendungen

Die Opaleszenz findet als eine der wichtigsten Eigenschaften photonischer Kristalle in vielen Bereichen Anwendung, von der Dekoration bis hin zu Bauelementen, die farbige Anzeigen benötigen. Vielleicht denkt man zuerst an Dekorationsanwendungen, da diese eng mit den Farbeffekten in photonischen Kristallen verbunden sind.^[6] In einigen Fällen^[137] kann eine starke Veränderung der Farbe durch Änderung des Blickwinkels um mehr als 40° relativ zur Position der Lichtquelle erreicht werden. In einer anderen Arbeit^[30] wurde eine große Zahl von opaleszierenden Mikropartikeln aus kolloidalen Suspensionen durch Trocknen auf hydrophoben Oberflächen präpariert. Außer den üblichen Einstellungsmöglichkeiten wurde auch die Aufnahme von kleinen metallischen Nanopartikeln in das Gitter dieser Objekte untersucht. Dies half, die Beugungsfarbe durch erhöhte Reflexion zu verstärken. Hinsichtlich der Dekorationsanwendungen und der Bauelemente haben große und kleinere Firmen (z.B. Merck, Opalux) Schritte unternommen, um Opalprodukte zu kommerzialisieren.

Bauelemente, die auf den Farbeffekten von Opalen und inversen Opalen beruhen, findet man bei vielen Anwendungen, von der reinen Anorganik bis hin zur Bioorganik. Opaleszenz wurde für Anzeigen,^[138] photonische Tinten,^[139] Schalter oder Sensoren,^[140,141] biometrische Erkennungssysteme,^[142] die Überwachung von Medikamentenfreisetzung oder -resorption^[143] sowie Glucosesensoren genutzt.^[144]

Bei Anzeigen ermöglicht es die Opaleszenz, in jedem einzelnen Pixel verschiedenste brillante Farben zu zeigen. Ein aktueller Ansatz^[138] beruht auf dem Aufquellen eines inversen Opals. Dies ist ein relativ langsamer Prozess, was seinen Anwendungsbereich einschränkt; dennoch ist dieses Verfahren von großer Bedeutung für elektronisches Papier (e-paper) und sich langsam verändernde Anzeigen. Die Entwicklung von so genannter „photonischer Tinte“^[139] ermöglicht die Reflexion von hellen und engen Farbbanden. Außerdem benötigt die photonische Tinte nur eine geringe Spannung zum Schalten zwischen verschiedenen Wellenlängen, was sie auch für Energiesparzwecke zunehmend interessant macht.

Der Verschiebung der Reflexionsbande des photonischen Kristalls ermöglicht die Konstruktion einfacher, auf einem Farbwechsel beruhender Indikatorsysteme für Zugspannungen (Abbildung 18a).^[140] Die Deformation des Gitters kann auch durch Aufquellen in Kohlenstoffdisulfid erreicht werden, was im Bereich der chemisch-mechanischen Sensorik Anwendung findet.^[141]

Photonische Elastomerkristalle können zusammen mit einer Kamera eingesetzt werden, um die charakteristischen Linien von Fingerabdrücken aufzunehmen.^[142] Diese Systeme

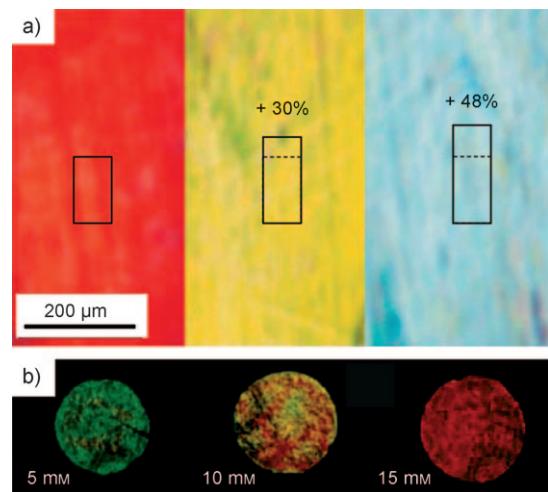


Abbildung 18. a) Beobachtete Farbe bei Beleuchtung eines polymeren photonischen Kristalls mit senkrecht einfallendem Licht bei verschiedenen starkem Zug: rot bei 0% (links), gelb bei 30% (Mitte) und hellblau bei 48% (rechts);^[140] b) Farbwechsel bei einem chemisch empfindlichen inversen Opal durch Quellen als eine Funktion der Glucosekonzentration: grün bei 5 mm (links), gelb bei 10 mm (Mitte) und rot bei 15 mm (rechts).^[144]

beruhen auf Änderungen, die durch den Druck vom Finger auf die Struktur hervorgerufen werden und so eine Verschiebung der Reflexionsbande des photonischen Materials erzeugen. Eine Farbdarstellung der gedrückten Region ergibt ein Bild mit genügend hoher Auflösung, um die Linien des Fingerabdruckes erkennen zu können.

Medizinische Anwendungen beruhen ebenfalls auf chemischen Prozessen, die in den Poren des photonischen Materials ablaufen. So hat man z.B. gefunden, dass Verschiebungen der spektralen Peaks mit dem Partialdruck von z.B. Ethanol- oder Hexandämpfern oder mit der Konzentration von Koffein korrelieren.^[143] In diesen Fällen gelang die Überwachung der Konzentrationen verschiedener Verbindungen selbst durch 1 mm starkes Handgewebe hindurch, was die Empfindlichkeit der photonischen Systeme *in vivo* demonstriert. Interessant sind auch kolorimetrische Sensoren für Glucose, die das Aufquellen eines photonischen Gitters im Blut nutzen. Hier wird Glucose chemisch an geeignete funktionelle Gruppen gebunden (Abbildung 18b).^[144]

7.3. Emissionsbeeinflussung und Laserresonatoren

Der Einfluss photonischer Kristalle auf die spontane Emission ist seit langem ein wichtiges Forschungsthema. Dieser wichtige Effekt hat sowohl Grundlagen- als auch Anwendungsaspekte. Erstmals wurden photonische Kristalle im Jahr 1990 für die Beeinflussung der Emission genutzt.^[145] Damals wurde die Unterdrückung der Emission an einem Farbstoff durch Messungen der Lebensdauer eines angeregten elektronischen Zustands nachgewiesen und damit belegt, dass die Dichte der photonischen Zustände durch die Nanostruktur beeinflusst wird. Später wurde dieser Effekt auch für Halbleiterquantenpunkte und Seltenerdkomplexe, die in

Opale eingebettet wurden, nachgewiesen (siehe z. B. Lit. [146]).

Außer dem Einfluss der photonischen Kristalle auf die Emissionsrate ist auch ihr Einfluss auf die Winkelabhängigkeit der Emission hochinteressant, besonders im Hinblick auf Anwendungen. Dieser Effekt ist kürzlich an farbstoffdotierten Opalen untersucht worden, z. B. in Lit. [55]. Die Nutzung von Opalen kann besonders für die Emissionseinstellung von Leuchtdioden interessant sein, zumal ein starker Druck auf die Kosten dieser Bauelemente besteht. Eine Selbstorganisationsmethode könnte eine gute Alternative zur Mikrostrukturierung sein und dabei denselben Effekt erzielen.

Die Kopplung von angeregten Zuständen an bestimmte elektromagnetische Moden in photonischen Kristallen ist auch die Grundlage für viele Arbeiten an photonischen Mikro- und Nanolasern (siehe z. B. Lit. [147]). Die Techniken zur Opalherstellung sind oft einfach, was sie für Anwendungen auf diesem Gebiet interessant macht.^[148]

7.4. Eine vollständige photonische Bandlücke

In den 1990er Jahren fand ein interessantes Wettrennen um die Verwirklichung der ersten vollständigen photonischen Bandlücke statt, dann wurde es aber recht still auf diesem Gebiet. Über eine vollständige Bandlücke in inversen Siliciumopalen wurde zwar berichtet, die Beweise dafür waren jedoch nicht völlig überzeugend, und eine verlässliche Herstellung schien problematisch zu sein.

Im Jahr 2000 konnten Blanco et al.^[118] zum ersten Mal einen inversen Siliciumopal guter Qualität herstellen und zeigen, dass das Reflexionsspektrum Maxima in den geforderten Frequenzbereichen aufweist. Die Höhe der Maxima wichen jedoch um bis zu 20% von den theoretisch vorhergesagten 100% ab. Die experimentelle Ungenauigkeit könnte diese Abweichung zwar erklären, aber die Diskrepanz dieser Werte macht das Argument für eine vollständige Bandlücke sehr schwach. Außerdem stellt sich die Frage, ob selbst eine gute Übereinstimmung ein logisch geschlossener Beweis für eine vollständige Bandlücke ist. Dennoch war diese Arbeit ein erster starker Hinweis darauf, dass eine vollständige Bandlücke erzielt werden kann. Vlasov et al.^[119] analysierten Reflexionsspektren mit höherer Genauigkeit, wobei sie ein Mikroskopsspektrometer verwendeten und damit den experimentellen Fehler auf ungefähr $\pm 5\%$ begrenzten. So konnten sie belegen, dass die Reflexion in der erwarteten Bandlückenregion $> 95\%$ ist. Die Autoren wiesen auch auf einige Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit der Spektren hin, die auf die unterschiedlich orientierten Domänen des photonischen Kristalls oder auf den unterschiedlichen Siliciumgehalt der einzelnen Regionen zurückzuführen sein könnten.

Ein überzeugender Nachweis einer vollständigen Bandlücke erfordert hohen präparativen Aufwand und wurde erst 2008 veröffentlicht. Braun et al. verwendeten inverse Opale, die Rechnungen zufolge vollständige Bandlücken aufweisen sollten, und erzeugten in ihnen Wellenleiterstrukturen durch dreidimensionale Defekte^[100] (siehe Abschnitt 5.3). Sie demonstrierten, dass diese photonischen Strukturen wirklich

funktionierten, was aber nur sein konnte, wenn die vollständige Bandlücke tatsächlich realisiert worden war. Dieses schöne Ergebnis ist auch richtungweisend für die technische Nutzung dieser Materialien und wird die Forschung an Opalmaterialien mit vollständigen Bandlücken wiederaufleben lassen.

7.5. Langsame Photonen

Unter den vielen interessanten Eigenschaften der photonischen Kristalle zählt die langsame Lichtausbreitung zu denjenigen, die allein in photonischen Kristallen auftreten und bei anderen Materialien unbekannt sind.^[149] Man nimmt an, dass diese Eigenschaft relativ unempfindlich („robust“) gegen Gitterstörungen ist, was sie besonders interessant für Opale macht. Wegen der photonischen Bandstruktur kann sich das Licht bei bestimmten Frequenzen mit extrem langsamem Gruppengeschwindigkeiten ausbreiten.^[150–152] Dies ist von grundlegendem und praktischem Interesse, da es die nichtlinearen optischen Wechselwirkungen, die Effizienz von Lasern und Sensoren sowie die photochemische Aktivität von Materialien verbessern kann.^[153]

In Medien mit dem Brechungsindex n ist die Geschwindigkeit der Lichtausbreitung – oder korrekter die Phasengeschwindigkeit – v_p gegeben durch $v_p = \omega/k = c/n$, wobei k die Wellenzahl des Lichtes mit einer jeweiligen Kreisfrequenz ω ist. Die Geschwindigkeit einer elektromagnetischen Pulsausbreitung ist jedoch verschieden von v_p und ist durch die Gruppengeschwindigkeit v_g bestimmt [Gl. (1)].^[154]

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = c \left(n + \omega \frac{dn}{d\omega} \right)^{-1} \quad (1)$$

In normalen Medien bestehen nur leichte Unterschiede zwischen den beiden Geschwindigkeiten, aber in photonischen Kristallen ändert sich die Situation drastisch, und v_g kann viel kleiner als v_p sein. Dies liegt an den Bandstrukturen $\omega(k)$ oder, nach Umrechnung, an der starken Dispersion $n(\omega)$ dieser Medien. Man spricht auch von langsamen Photonen (slow photons), wenn $v_g \ll c$ ist, unabhängig vom Wert der Phasengeschwindigkeit. In einigen Fällen kann v_g sogar null sein. In photonischen Kristallen steigen die Bänder $\omega(k)$ langsamer an, wenn man sich den Bandkanten nähert, d. h., die Ableitung von $\omega(k)$ geht gegen null. Dies bedeutet, dass die Gruppengeschwindigkeit bei Annäherung an die Bandlücken erheblich reduziert ist (Abbildung 19).

Die praktischen Anwendungen für langsames Licht beruhen auf der möglichen großen Verstärkung der Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie, z. B. bei Absorption und bei nichtlinear-optischen Effekten. Solch eine Verstärkung kann in optischen Verzögerungsstrecken, in Phasenschiebern, in optischen Mikroverstärkern und Mikrolasern genutzt werden.^[155] Außer diesen Anwendungen, die zurzeit in zweidimensionalen photonischen Wellenleitern intensiv für Telekommunikationszwecke erforscht werden, gibt es auch Bestrebungen, die langsamen Photonen in dreidimensionalen photonischen Kristallen zu verwenden,^[156] besonders für die Verstärkung photochemischer Prozesse.^[157]

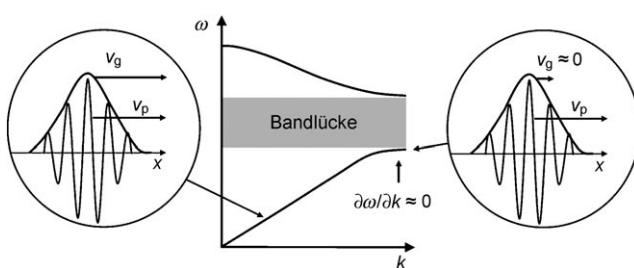


Abbildung 19. Ausbreitung eines elektromagnetischen Pulses in photonischen Kristallen. Nahe dem Zentrum der Brillouin-Zone pflanzt sich Licht wie üblich mit $v_g \approx v_p \approx c/n$ fort. Wenn sich die Photonenenergien einer Bandlücke nähern (einer partiellen oder einer vollständigen), nimmt die Gruppengeschwindigkeit ab und nähert sich null.

Photochemische Prozesse werden in Photovoltaikelementen und photochemischen Reaktoren genutzt. Ihre Verstärkung würde die Leistung der Bauelemente steigern, und langsame Photonen sind eine Möglichkeit dazu. Für Opale und inverse Opale wird die Gruppengeschwindigkeit offensichtlich in der Nähe der (vollständigen oder partiellen) Bandlücken verringert. Die Anwendung ist jedoch bisher schwierig, weil hohe Ansprüche an die Materialqualität gestellt werden.^[158]

Ein Ansatz zur Realisierung von Slow-Photon-Effekten bei Photokatalysatoren ist von Ozin et al. veröffentlicht worden.^[157] Sie stellten einen inversen TiO_2 -Opal durch Infiltration einer Opalmatrix her, um den Photokatalysator zu erhalten. Dieser Photokatalysator ist gut untersucht und hat den zusätzlichen Vorteil, dass er einen relativ hohen Brechungsindex aufweist, was starke photonische Effekte verspricht. Die Frequenz des photonischen Stopbandes, und damit gleichzeitig die der langsamsten Photonen, wurde im Hinblick auf die elektronische Bandlücke des Halbleiters so eingestellt, dass die auftretenden langsamsten Photonen effizient für die photochemische Reaktion genutzt werden können. Untersucht wurde das Ausbleichen des Farbstoffes Methylenblau, der am inversen TiO_2 -Opal adsorbiert worden war, bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen. Die Messungen ergaben, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit nahezu doppelt so hoch ist, wenn die Wellenlänge der Strahlung im Bereich der erwarteten Wellenlängen der langsamsten Photonen in dieser Struktur liegt. Winkelabhängige Messungen zum Ausbleichen belegten eine Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Strahlung und stützten somit die Interpretation, derzufolge die gemessene Verstärkung durch langsame Photonen verursacht wird (diese Verstärkung muss stark winkelabhängig sein).

Der relativ niedrige photochemische Verstärkungsfaktor kann auf nicht perfekte Proben und auf verstärkte Reflexion des Lichtes im Wellenlängenbereich der langsamsten Photonen zurückgeführt werden. Es gibt immer eine Konkurrenz zwischen der Verstärkung durch langsame Photonen und der verstärkten Reflektivität in der Nähe des Stopbandes. Ein Vorschlag lautete, durch das Zusammenspiel zwischen der photonischen Bandstruktur und der optischen Absorption des TiO_2 den ersten Effekt (Verstärkung) gegenüber dem zweiten (Reflexionserhöhung) zu begünstigen. Man könnte auch überlegen, ob Bragg-Peaks höherer Ordnung mit nied-

riger Gruppengeschwindigkeit an der Absorptionskante von TiO_2 genutzt werden können, um die Effizienz der Photokatalyse zu erhöhen, denn sie verhalten sich möglicherweise anders als die Stopbande erster Ordnung.^[157]

Außer durch langsame Photonen lassen sich Photovoltaikeffizienzen auch viel einfacher auf der Grundlage von Streuung und Reflexion durch die photonische Kristallstruktur verbessern. Der Photostrom von Solarzellen kann durch Aufbringen eines photonischen Kristalls auf eine konventionelle Photoelektrode erhöht werden. Hier kann der photonische Kristall zwei Aufgaben haben: zum einen als dielektrischer Spiegel für Wellenlängen im Bereich der Stopbande, zum anderen als ein Medium für verbesserte Lichtadsorption auf der langwelligen Seite der Stopbande.^[156]

Für Wellenlängen im UV/Vis-Bereich kann die Streuung zu einem dominierenden Faktor werden, weil die hergestellten dreidimensionalen photonischen Kristalle immer Defekte aufweisen. Gerade die Selbstorganisationsmethoden erzeugen viele Defekte, wie in Abschnitt 5 dargelegt wurde. Berücksichtigt man dies, so könnten Slow-Photon-Effekte von besonderem Interesse sein, weil sie viele Defekte tolerieren können. Hochgeordnete photonische Kristalle sind hier erwünscht, aber für die Anwendung in der Praxis nicht unbedingt erforderlich.^[159]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Opalforschung ist ein aktives und weites Feld. Es gibt etwa 1000 Publikationen mit direktem Bezug auf künstliche Opale, wobei jedoch in den enorm großen Bereichen der kolloidalen und photonischen Kristalle eine große Zahl von opalverwandten Arbeiten ohne direkten Bezug zu Opalen veröffentlicht wurde. Trotzdem haben diese Veröffentlichungen natürlich einen starken Einfluss auf die Opalforschung. Die große Zahl von relevanten Publikationen erfordert eine gründliche Selektion, die notwendigerweise subjektiv ist. Unsere Auswahl war durch den Wunsch bestimmt, die größte Herausforderung zu beleuchten, die wir in diesem Gebiet sehen, nämlich die Defekte. Entscheidende Fortschritte auf dem Opalgebiet werden davon abhängen, wie gut wir die Opalstörungen verstehen und kontrollieren können werden.

Opale erfüllen ihre Rolle als Prototyp für durch Selbstorganisation erhaltene photonische Kristalle hervorragend. Der Zugang zu photonischen Kristallen über Selbstorganisation funktioniert effizient, viele Variationen sind möglich, und die Steuerung gelingt immer besser. Das Potenzial des Selbstorganisationsansatzes zeigt sich klar an Beispielen in der Natur, wo ähnliche Systeme – die natürlichen Opale – in vielfältiger Form vorkommen.

Die Rolle der Opale als Prototypen für die Realisierung photonischer Bandstruktureffekte in strukturierten Medien ist wesentlich kritischer zu sehen. Bislang gibt es nur einige wenige Beispiele für künstliche Opale oder verwandte Systeme, die nichttriviale Bandstruktureffekte zeigen und nützliche Alternativen zu photonischen Kristallen, die durch den Top-down-Ansatz hergestellt werden, bieten. Der Top-down-

Ansatz hat bereits beeindruckende Beispiele hervorgebracht, die in photonischen Experimenten und Bauelement-artigen Aufbauten verwendbar sind. Für opalverwandte Systeme waren hingegen langwierige Arbeiten notwendig, um Strukturen zu erhalten, die für Bauelemente nützlich sind, und noch immer enthalten diese Strukturen zu viele spontan gebildete Defekte, die ihre Verwendbarkeit einschränken. Die mittlere freie Weglänge der Photonen in künstlichen Opalen beträgt selten mehr als 10 µm. Techniken zum Einschreiben funktioneller Strukturen in Opale haben bereits große Fortschritte gemacht, müssen aber immer noch verbessert werden. Wir glauben allerdings, dass die Nachteile der Top-down-Methode – die schwierige Herstellung photonischer Kristalle mit ausreichender Größe und Dicke bei geringem Kostenaufwand – ebenfalls nicht zu vernachlässigen sind. Man kann daher einen spannenden Wettkampf zwischen dem Top-down- und dem Bottom-up-Ansatz erwarten.

Photonische Kristalle sind nicht nur von Interesse für die Informationsverarbeitung, man hat auch bereits begonnen, nach so genannten robusten Anwendungen dieser Materialien zu suchen, d. h. nach Anwendungen, die hohe Defekt-konzentrationen tolerieren. Eines der wichtigsten Beispiele hierfür ist die Verstärkung photochemischer Effekte durch langsames Licht. Ob langsames Licht (Zustände mit niedriger Gruppengeschwindigkeit) jedoch wirklich unempfindlich gegen verschiedene Arten von Gitterstörungen ist, bleibt noch zu beweisen. Möglicherweise können ähnliche Effekte, die zur Verbesserung der Photokatalyse genutzt werden, auch die Effizienz von Photovoltaikzellen erhöhen.

Die Hürde einer konzeptionellen und praktischen Integration von Opalen in ein Bauelement, wie sie bereits in früheren Artikeln^[4,5] erwähnt wurde, ist noch nicht beseitigt, scheint aber verkleinert worden zu sein; zudem spielt sie nur bei Anwendungen in informationsverarbeitenden Systemen eine Rolle. Ein Bauelementkonzept kann nur entwickelt werden, wenn eine Technik zum Einschreiben von Defekten verfügbar wird.

Das Auftreten spontan gebildeter Defekte in Opalen ist ein weiteres schon lange bestehendes Problem, das – obwohl allgemein bekannt – weitgehend ignoriert wird, was vielleicht auch der Tatsache geschuldet ist, dass bereits eindrucksvolle Ergebnisse mit derzeit verfügbaren Opalen erzielt werden konnten. Jetzt scheint jedoch der Zeitpunkt gekommen zu sein, auch dieses nichttriviale, entscheidende Problem zu lösen.

Wir danken A. Lehmann für die Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche, Dr. R. Goddard für eine sehr sorgfältige Korrektur mit vielen substanziellen Hinweisen wie auch F. Schüth und den Gutachtern für wertvolle Anmerkungen. Bei der International Max-Planck Research School SurMat bedanken wir uns für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 13. Januar 2009

[1] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, *Photonic crystals: Molding the flow of light*, Princeton University Press, 1995.

- [2] H. S. Sözür, J. W. Haus, R. Inguva, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13962.
- [3] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 3896.
- [4] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- [5] C. Lopez, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1679.
- [6] B. Lange, F. Fleischhaker, R. Zentel, *Phys. Status Solidi A* **2007**, *204*, 3618.
- [7] D. Wang, H. Möwald, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 459.
- [8] A. R. Parker, *J. Opt. A* **2000**, *2*, R15.
- [9] S.-M Yang, S.G Jang, D.-G. Choi, S. Kim, H. K. Yu, *Small* **2006**, *2*, 458.
- [10] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz, *Science* **2001**, *292*, 258.
- [11] H. Guo, T. Narayanan, M. Sztuchi, P. Schall, G. Wegdam, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 188303.
- [12] P. Schall, D. A. Weitz, F. Spaepen, *Science* **2007**, *318*, 1895.
- [13] H. L. Li, W. Dong, H. J. Bongard, F. Marlow, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9939.
- [14] M. Okrusch, S. Matthes, *Mineralogie*, 7. Aufl., Springer, Berlin, 2005.
- [15] M. A. S. Kalceff, M. R. Phillips, A. R. Moon, A. Smallwood, *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24*, 131.
- [16] E. Gaillou, A. Delaunay, B. Rondeau, M. Bouhnik-le-Coz, E. Fritsch, G. Cornen, C. Monnier, *Ore Geol. Rev.* **2008**, *34*, 113.
- [17] A. W. Eckert, *The World of Opals*, Wiley, New York, 1997. Das Buch gibt eine beeindruckende Übersicht über die mineralogischen Aspekte der Opale. Leider gehen die Theorien über die Opalbildung etwas in persönlichen Geschichten unter. Außerdem treten Widersprüche zwischen der Bedeutung von „opalisiert“ (S. 380) und „Opaleszenz“ (S. 387, Notiz 1.3) auf.
- [18] K. Nassau, *Gems made by man*, Chilton Book Company, 1980.
- [19] C. V. Raman, A. Jayaraman, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1953**, *101*, 343.
- [20] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151.
- [21] J. B. Jones, J. V. Sanders, E. R. Segnit, *Nature* **1964**, *204*, 990.
- [22] J. V. Sanders, Diffraction of light by opal, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 427.
- [23] P. J. Darragh, A. J. Gaskin, B. C. Terrel, J. V. Sanders, *Nature* **1966**, *209*, 13.
- [24] C. Weise in *Opal. Extra-Lapis No. 10*, C. Weise, München, 1996.
- [25] A. P. Philipse, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, *8*, 1371.
- [26] a) T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502; b) T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1385.
- [27] W. Ebeling, R. Feistel, *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen*, Akademie, Berlin, 1982.
- [28] Z. Li, J. Wang, B. Gu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, *67*, 3288.
- [29] T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 7625.
- [30] V. Rastogi, S. Melle, O. G. Calderón, A. A. García, M. Marquez, O. D. Velev, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4263.
- [31] R. Anselmann, H. Winkler, *Adv. Eng. Mater.* **2003**, *5*, 560.
- [32] J. Park, J. Moon, H. Shin, D. Wang, M. Park, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 713.
- [33] K. Wostyn, Y. X. Zhao, G. de Schaetzen, L. Hellemans, N. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *Langmuir* **2003**, *19*, 4465.
- [34] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795.
- [35] Sh. H. Kim, J. M. Lim, W. Ch. J. , D. G. Choi, S. M. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3211.
- [36] S. M. Yang, G. Ozin, *Chem. Commun.* **2000**, 2507.
- [37] P. Ferrand, M. J. Minty, M. Egen, J. Ahopelto, R. Zentel, S. G. Romanov, C. M. Sotomayor Torres, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 323.
- [38] A. M. Kapitonov, *Photonics Nanostructures Fundamentals Applications* **2008**, *6*, 194.

- [39] M. Tymchenko, L. F. Marsal, T. Trifonov, I. Rodriguez, F. R. Manzano, J. Pallares, A. Rodriguez, R. Alcubilla, F. Meseguer, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2315.
- [40] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303.
- [41] Siehe z. B.: J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1553.
- [42] R. K. Iler, *Nature* **1965**, *207*, 472.
- [43] K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glantschnig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 411.
- [44] H. Míguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vazquez, *Langmuir* **1997**, *13*, 6009.
- [45] A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, G. A. Ragoisha, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2721.
- [46] M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibáñez, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. López, *Langmuir* **1999**, *15*, 4701.
- [47] A. van Blaaderen, K. P. Velikov, J. P. Hoogenboom, D. L. J. Vossen, A. Yethiraj, R. Dullens, T. van Dillen, A. Polman in *Photonic Crystals And Light Localization In The 21st Century* (Hrsg.: C. M. Soukoulis), Kluwer, Amsterdam, **2001**, S. 239–251.
- [48] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1499.
- [49] Q. Yan, Z. Zhou, X. S. Zhao, *Langmuir* **2005**, *21*, 3158.
- [50] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132.
- [51] Y. Xia, B. Gates, S. H. Park, *J. Lightwave Technol.* **1999**, *17*, 1956.
- [52] P. Gilson. Es ist keine Veröffentlichung bekannt, aber Gilson gab anderen, insbesondere Nassau, recht detaillierte Informationen. Siehe Lit. [18].
- [53] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802.
- [54] C. Fustin, G. Glasser, H. W. Spiess, U. Jonas, *Langmuir* **2004**, *20*, 9114.
- [55] Y. Li, T. Kunitake, S. Fujikawa, *Colloids Surf. Colloids Surf. A* **2006**, *275*, 209.
- [56] R. Anselmann, H. Winkler, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 560.
- [57] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [58] F. Li, S. A. Delo, A. Stein, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6786; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6666.
- [59] F. Schüth, F. Marlow, *Nature* **2007**, *449*, 550.
- [60] A. van Blaaderen, R. Ruelt, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321.
- [61] L. V. Woodcock, *Nature* **1997**, *385*, 141.
- [62] P. N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. G. Rarity, S. M. Underwood, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2753.
- [63] O. Vickreva, O. Kalinina, E. Kumacheva, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 110.
- [64] E. von Rhein, A. Bielawny, S. G. Weber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *901E*, 435.
- [65] a) G. A. Ozin, S. M. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 95; b) P. Jiang, M. J. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778.
- [66] Y. Xu, G. J. Schneider, E. D. Wetzel, D. W. Prather, *J. Micro lithogr. Microfabr. Microsyst.* **2004**, *3*, 168.
- [67] a) L. K. Teh, N. K. Tan, C. C. Wong, S. Li, *Appl. Phys. A* **2005**, *81*, 1399; b) A. Hartsuiker, W. L. Vos, *Langmuir* **2008**, *24*, 4670.
- [68] S. L. Kuai, X. F. Hu, A. Hache, V. V. Truong, *J. Cryst. Growth* **2004**, *267*, 317.
- [69] M. A. McLachlan, N. P. Johnson, R. M. De La Rue, D. W. McComb, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 144.
- [70] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature* **2001**, *414*, 289.
- [71] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15589.
- [72] S. M. Yang, H. Míguez, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 425.
- [73] V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 75.
- [74] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 013517.
- [75] J. Ye, R. Zentel, S. Arpiainen, J. Ahopelto, F. Jonsson, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, *Langmuir* **2006**, *22*, 7378.
- [76] Z. Zhou, X. S. Zhao, *Langmuir* **2004**, *20*, 1524.
- [77] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718.
- [78] H. L. Li, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3809.
- [79] H. L. Li, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1803.
- [80] Y. K. Koh, C. C. Wong, *Langmuir* **2006**, *22*, 897.
- [81] I. Popa, F. Marlow, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1541.
- [82] J. P. Hoogenboom, D. Derk, P. Vergeer, A. van Blaaderen, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11320.
- [83] M. Ishii, M. Harada, H. Nakamura, *Soft Matter* **2007**, *3*, 872.
- [84] R. E. Beckham, M. A. Bevan, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164708.
- [85] W. G. Hoover, F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3609.
- [86] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Schriener, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1393.
- [87] D. Gasperino, L. Meng, D. J. Norris, J. J. Derby, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 131.
- [88] J. Townsand in *Opal. Extra-Lapis No. 10*, C. Weise, München, **1996**.
- [89] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl. (Hrsg.: S. Johnson), Wiley, New York, **2005**.
- [90] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 5784.
- [91] Gebräuchliche nicht-primitive fcc-Elementarzelle aus vier primitiven Elementarzellen des kubisch flächenzentrierten Gitters. Der Zahlenwert ist eine Umrechnung der optimalen Angaben aus Lit. [79], Abbildung 6, unter Annahme einer gleichen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Defekten an der Oberfläche und im Volumen. In dieser Arbeit wird die Defektkonzentration in Defektzahl pro Kugelzahl angegeben.
- [92] A. S. Sinitskii, A. V. Knotko, Yu. D. Tretyakov, *Inorg. Mater.* **2005**, *41*, 1178.
- [93] R. D. Pradhan, I. I. Tarhan, G. H. Watson, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 13721.
- [94] N. Tétreault, H. Míguez, S. M. Yang, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1167.
- [95] P. Jiang, G. N. Ostožic, R. Narat, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389.
- [96] Y. H. Ye, T. S. Mayer, I. C. Khoo, I. B. Divlansky, N. Abrams, T. E. Mallouk, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3637.
- [97] F. Jonsson, C. M. S. Torres, J. Seekamp, M. Schnieders, A. Tiedemann, J. Ye, R. Zentel, *Microelectron. Eng.* **2005**, *78/79*, 429.
- [98] Q. Yan, Z. Zhou, X. S. Zhao, S. J. Chua, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1917.
- [99] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9318.
- [100] S. A. Rinne, F. G. Santamaría, P. V. Braun, *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 52.
- [101] J. Li, P. R. Herman, V. Kitaev, S. Wong, G. A. Ozin, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 141106.
- [102] W. Cai, R. Piestun, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 111112.
- [103] a) R. Xie, T. Sekiguchi, D. Li, D. Yang, M. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1107; b) L. A. Woldering, A. M. Otter, B. H. Husken, W. L. Vos, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5717.
- [104] Y. Zhao, K. Wostyn, G. de Schaetzen, K. Clays, L. Hellmanns, A. Persons, M. Szekeres, R. A. Schoonheydt, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3764.
- [105] M. Egen, R. Voss, B. Griesebrock, R. Zentel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3786.
- [106] P. Massé, S. Reculosa, K. Clays, S. Ravaine, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 251.

- [107] a) N. Tetreault, A. Mihi, H. Miguez, I. Rodriguez, G. A. Ozin, F. Meseguer, V. Kitaev, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 346; b) N. Tetreault, H. Miguez, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1471.
- [108] E. Palacios-Lidón, J. F. Galisteo-Lopez, B. H. Juarez, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 341.
- [109] N. Tétreault, A. Arsenault, A. Mihi, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, H. Miguez, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1912.
- [110] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2455.
- [111] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649.
- [112] Y. Cao, Y. Wang, Y. Zhu, H. Chen, Z. Li, J. Ding, Y. Chi, *Superlattices Microstruct.* **2006**, *40*, 155.
- [113] H.-S. Kitzerow, A. Lorenz, H. Matthias in *Nanophotonic Materials: Photonic Crystals, Plasmonics, and Metamaterials* (Hrsg.: R. B. Wehrsporn, H.-S. Kitzerow, K. Busch), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 221–237.
- [114] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447.
- [115] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948.
- [116] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
- [117] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897.
- [118] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabczak, M. Ibáñez, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature* **2000**, *405*, 437.
- [119] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature* **2001**, *414*, 289.
- [120] F. García-Santamaría, M. Ibáñez, I. Rodriguez, F. Meseguer, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 788.
- [121] J. S. King, E. Graugnard, C. J. Summers, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1010.
- [122] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 151113.
- [123] Y. A. Vlasov, A. N. Yao, D. J. Norris, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 165.
- [124] G. Subramanian, V. N. Manoharan, J. D. Thorne, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1261.
- [125] P. V. Braun, P. Wiltzius, *Nature* **1999**, *402*, 603.
- [126] P. V. Braun, P. Wiltzius, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 482.
- [127] A. Rugge, J. S. Becker, R. G. Gordon, S. H. Tolbert, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1293.
- [128] Z. Lei, J. Li, Y. Zhang, S. Lu, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2629.
- [129] W. Dong, D. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1457.
- [130] V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii, A. V. Prokofiev, L. A. Samoilovich, S. M. Samoilovich, Y. A. Vlasov, *Nuovo Cimento* **1995**, *17*, 1349.
- [131] F. Marlow, W. Dong, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 549.
- [132] A. Blanco, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1593.
- [133] W. Dong, H. J. Bongard, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 568.
- [134] W. Dong, F. Marlow, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *99*, 236.
- [135] Tatsächlich sind im Deutschen zwei Verben möglich: opaleszieren und opalisieren. Teilweise können sie sich auch in ihrer Bedeutung unterscheiden.
- [136] R. Hanselmann, *RÖMPP*, Thieme Chemistry, RÖMPP online Version 3.2, **2008**, www.roempp.com.
- [137] O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553.
- [138] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468.
- [139] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, A. Ghoussoub, I. Manners, G. A. Ozin, *J. Soc. Inf. Disp.* **2007**, *15*, 1095.
- [140] S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, D. E. Dausch, S. Greco, B. R. Stoner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 685.
- [141] A. C. Arsenault, H. Miguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 503.
- [142] A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. Wiersma, G. A. Ozin, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 179.
- [143] Y. Li, F. Cunin, J. R. Link, T. Gao, R. E. Betts, S. H. Reiver, V. Chin, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, *Science* **2003**, *299*, 2045.
- [144] D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, K. Kataoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *115*, 4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4197.
- [145] J. Martorell, N. M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1877.
- [146] S. V. Gaponenko, V. N. Bogomolov, E. P. Petrov, A. M. Kapitonov, D. A. Yarotsky, I. I. Kalosha, A. A. Eychmüller, A. L. Rogach, J. McGilp, U. Woggon, F. Gindele, *J. Lightwave Technol.* **1999**, *17*, 2128.
- [147] K. Nozaki, S. Kita, T. Baba, *Opt. Express* **2007**, *15*, 7506.
- [148] M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 201103.
- [149] K. Sakoda, *Optical Properties of Photonic Crystals*, Springer, Berlin, **2001**, Kap. 5.
- [150] M. Notomi, K. Yamada, A. Shinya, J. Takahashi, C. Takahashi, I. Yokohama, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 253902.
- [151] H. Gersen, T. J. Karle, R. J. Engelen, W. Bogaerts, J. P. Kortenrik, N. F. van Hulst, T. F. Krauss, L. Kuipers, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 073903.
- [152] Yu. A. Vlasov, M. O'Boyle, H. F. Hamann, S. J. McNab, *Nature* **2005**, *438*, 65.
- [153] M. Soljacic, J. D. Joannopoulos, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 211.
- [154] Siehe z. B.: H. J. Eichler, *Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik*, Vol. 3, 8. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1987**, S. 216.
- [155] Siehe z. B.: A. Figotin, I. Vitebskiy, *Waves in Random and Complex Media* **2006**, *16*, 293.
- [156] S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6306.
- [157] J. I. L. Chen, G. von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1915.
- [158] G. von Freymann, S. John, S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 053108.
- [159] G. von Freymann, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1196.