

# Kolloide und ihre Überstrukturen als Bausteine zur Herstellung funktioneller Materialien

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

LORENZ STEIDL

geboren in Hadamar

Mainz 2011



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2008 bis Oktober 2011 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] durchgeführt.

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2011

D77 (Dissertation Universität Mainz)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Synthese von Polymerkolloiden . . . . .	2
1.1.1. Emulsionspolymerisation . . . . .	3
1.1.2. Dispersionspolymerisation . . . . .	6
1.2. Anisotropie in Polymerkolloiden . . . . .	8
1.3. Kolloidale Kristalle . . . . .	11
1.3.1. Opale als 3D-Photonische Kristalle . . . . .	13
1.3.2. Anwendungen kolloidaler Kristalle . . . . .	18
1.4. Motivation und Zielsetzung . . . . .	23
<b>2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden</b>	<b>25</b>
2.1. Synthese monodisperser Kolloide mittels emulgatorfreier Emulsionspolymerisation . . . . .	25
2.1.1. Erhöhung der chemischen und thermischen Stabilität . . . . .	32
2.2. Herstellung von Opalfilmen aus Polymerkolloiden . . . . .	37
2.2.1. Opalfilme über horizontale und vertikale Kristallisation . . . . .	38
2.2.2. Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Opalfilmen . . . . .	40
2.2.3. Einstellung der Opalfilmdicke in Abhängigkeit der Kristallisationsbedingungen . . . . .	44
2.2.4. Untersuchung der Kristallqualität in Abhängigkeit der Opalfilmdicke . . . . .	45
2.2.5. Opalfilme über Aufschleudern . . . . .	58
2.3. Integration photonischer Kristalle in Fluoreszenzkollektoren . . . . .	61
2.3.1. Kristallisation von Opalfilmen auf Fluoreszenzkollektoren . . . . .	63
2.3.2. Einfluss von Opalfilmen auf die Lichtleitung in Fluoreszenzkollektoren . . . . .	64
2.3.3. Wege zur Herstellung freistehender Opalfilme . . . . .	66
<b>3. Invertierte Opale und deren Anwendung</b>	<b>69</b>
3.1. Invertierte Opale über Sol-Gel-Verfahren . . . . .	70
3.2. Invertierte Opale über chemische Gasphasenabscheidung (CVD) . . . . .	75

3.3.	Charakterisierung invertierter ZnO-Opale . . . . .	80
3.3.1.	Optische und strukturelle Eigenschaften . . . . .	80
3.3.2.	Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	83
3.4.	Hierarchische Strukturen aus invertierten ZnO-Opalen . . . . .	89
3.4.1.	Elektroabscheidung von ZnO-Nanostäbchen auf invertierten ZnO-Opalen	92
3.4.2.	Elektroabscheidung von ZnO-Nanostäbchen innerhalb invertierter ZnO- Opale . . . . .	94
3.4.3.	Einfluss der Elektroabscheidung auf die optischen Eigenschaften der Replika . . . . .	95
3.4.4.	Invertierte Opale als makroporöse Elektroden in Solarzellensystemen .	98
<b>4.</b>	<b>Funktionelle formanisotrope Kolloide</b>	<b>101</b>
4.1.	Synthese formanisotroper Partikel . . . . .	102
4.1.1.	Saatpartikel über Dispersionspolymerisation . . . . .	104
4.1.2.	Vernetzte Kolloide über Saatspolymerisation . . . . .	107
4.1.3.	Bildung formanisotroper Kolloide durch Entmischung vernetzter Kolloide	112
4.2.	Funktionalisierung formanisotroper Kolloide . . . . .	116
4.2.1.	Selektive Funktionalisierung einzelner Kolloidbereiche . . . . .	127
4.2.2.	Vorversuche zur Herstellung funktionalisierbarer Multimere . . . . .	138
4.2.3.	Ausrichtung funktioneller formanisotroper Kolloide an Grenzflächen .	140
4.3.	Funktionelle formanisotrope Kolloide mit Größen im Submikrometerbereich .	149
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>159</b>
6.1.	Verwendete Geräte . . . . .	159
6.2.	Verwendete Chemikalien . . . . .	162
6.3.	Synthese der Farbstoffe . . . . .	163
6.4.	Synthese monodisperser Kolloide mittels SFEP . . . . .	167
6.5.	Kristallisation zu Opalfilmen . . . . .	170
6.6.	Herstellung invertierter Opalfilme . . . . .	172
6.7.	Herstellung formanisotroper Kolloide . . . . .	175
6.8.	Funktionalisierung formanisotroper Kolloide . . . . .	178
<b>A.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>
<b>B.</b>	<b>Publikationen</b>	<b>199</b>



# Abkürzungen

AAO	anodisiertes Aluminiumoxid
Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“)
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
AMPTS	Aminopropyltrimethoxysilan
ATR	abgeschwächte Totalreflektion („attenuated total reflexion“)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
4CMS	4-Chlormethylstyrol
c-SFM	Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie („conductive scanning force microscopy“)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung („chemical vapour deposition“)
d. h.	das heißt
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTMMCl	4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholiniumchlorid
DVB	Divinylbenzol
EDX-Spektroskopie	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
et al.	et alii
FD	Felddesorption
Fluko	Fluoreszenzkollektor
FP-Interferenzen	Fabry-Pérot-Interferenzen
FT	Fourier-Transformation
FTO	fluor-dotiertes Zinnoxid
Gew.%	Gewichtsprozent
GMA	Glycidylmethacrylat
i. d. R.	in der Regel
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
KPS	Kaliumperoxodisulfat
mol%	Molprozent
MS	Massenspektroskopie

---

NaPSS	Natrium- <i>para</i> -Styrolsulfonat
n. b.	nicht bestimmt
NBD-MAE	2-(Methyl-(7-Nitrobenzofurazon-4-yl)-amino)-ethanol
NBD-MAEM	2-(Methyl-(7-Nitrobenzofurazon-4-yl)-amino)-ethyl-2-methylmethacrylat
NMR	Kernmagnetresonanz („nuclear magnetic resonance“)
N <sub>3</sub> -MA	9-Azidomethylantracen
PDI	Polydispersitätsindex
PFFA	Pentafluorphenylacrylat
PFPMA	Pentafluorphenylmethacrylat
POTS	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyltriethoxysilan
Pip-NBD	4-Piperazyl-7-nitrobenzofurazan
PLMA	Polylaurylmethacrylat
PMA	Polymethylacrylsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PtBMA	Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat
PrA	Propargylacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
RhB-ITC	Rhodamin B-Isothiocyanat
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
s.	siehe
SDS	Natriumdodecylsulfat („sodium dodecyl sulfate“)
SEM	Rasterelektronenmikroskop („scanning electron microscope“)
SFEP	Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation („surfactant-free emulsion polymerization“)
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Triethoxysilan
TFA	Trifluoressigsäure („trifluoro acetic acid“)
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
u. ä.	und ähnliches
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett
9VA	9-Vinylantracen
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar („visible“)
Vol.%	Volumenprozent
4VP	4-Vinylpyridin
XRD	Röntgenbeugung („X-ray diffraction“)
z. B.	zum Beispiel



# 1. Einleitung

Die Untersuchung von Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich stellt ein wichtiges Gebiet materialwissenschaftlicher Forschung dar. Phänomene wie die Trennung und der Transport von Ladungsträgern, die Leitung von Licht oder die Energieübertragung zwischen zwei Farbstoffen hängen nicht nur von materialbedingten Eigenschaften ab, sondern werden entscheidend durch strukturbedingte Faktoren wie Morphologien oder Gitterkonstanten beeinflusst. Unter den Strukturierungsmöglichkeiten besitzt die Selbstorganisation von Polymerkolloiden beispielsweise gegenüber lithographischen Methoden einige Vorteile. Polymerkolloide sind in der Regel kostengünstig und in großen Mengen herstellbar und lassen sich mit relativ geringem apparativem Aufwand in Kolloidpackungen kristallisieren. Dementsprechend beschäftigen sich zahlreiche Forschungsgruppen mit der Herstellung und Modifikation von kolloidalen Kristallen mit Anwendungen im Bereich photonischer und phononischer Kristalle, als Effektpigmente und Beschichtungsbestandteile oder als Bausteine für Sensoren, Filter oder Katalysatorsysteme.<sup>1-7</sup> Für viele dieser Anwendungen ist die Synthese von Kolloiden mit definierten Formen und Zusammensetzungen von großer Bedeutung. Durch die Kontrolle von Charakteristika wie Form, Größe, Einheitlichkeit, interne Struktur und Funktionalität können dabei Partikel hergestellt werden, deren Eigenschaften nicht nur auf eine bestimmte angestrebte Anwendung hin optimiert worden sind, sondern die durch eine Kombination der angesprochenen Charakteristika neue Anwendungen und Eigenschaften erschließen. Während Partikel aus Homopolymeren, Copolymeren oder Hybridmaterialien nicht nur für den Aufbau kolloidaler Kristalle, sondern auch in anderen Bereichen beispielsweise als Bestandteile von Kosmetika, Klebstoffen und Farben,<sup>8,9</sup> zum Wirkstofftransport<sup>10,11</sup> oder als Trägermaterialien für Katalysatoren<sup>12,13</sup> schon seit langer Zeit eine große Bedeutung besitzen, hat in der Forschung das Interesse an komplexen anisotropen Partikeln stark zugenommen. Fortschritte in der Herstellung und Orientierung von Januspartikeln,<sup>14-16</sup> formanisotropen Kolloiden,<sup>17,18</sup> Kompositpartikeln<sup>19</sup> und intern strukturierten Partikeln,<sup>20,21</sup> die in den letzten Jahren erzielt wurden, zeigen deren Potential in den angesprochenen Anwendungsbereichen wie auch in neuartigen Einsatzfeldern.

**Tabelle 1.1.**

Überblick über einige Heterophasenpolymerisationstechniken<sup>24,25</sup>

---

Polymerisations- technik	Partikelbildung	Initiator	Stabilisator	Kugelgröße
Fällungs- polymerisation	Nukleation und Wachstum	im Dispersions- medium löslich	ohne	mm-Bereich
Dispersions- polymerisation	Nukleation und Wachstum	löslich im Monomer	Polymere	1-20 $\mu\text{m}$
Emulsions- polymerisation	Nukleation und Wachstum	im Dispersions- medium löslich	alle Arten von Stabilisatoren oder ohne	5 nm-10 $\mu\text{m}$
Suspensions- polymerisation	Polymerisation im Monomertropfen	löslich im Monomer	Polymere oder Kolloide	10-500 $\mu\text{m}$
Miniemulsions- polymerisation	Polymerisation im Monomertropfen	löslich im Monomer	alle Arten von Stabilisatoren	50-500 nm
Microemulsions- polymerisation	Polymerisation im Monomertropfen	löslich im Monomer	alle Arten von Stabilisatoren	10-100 nm

---

### 1.1. Synthese von Polymerkolloiden

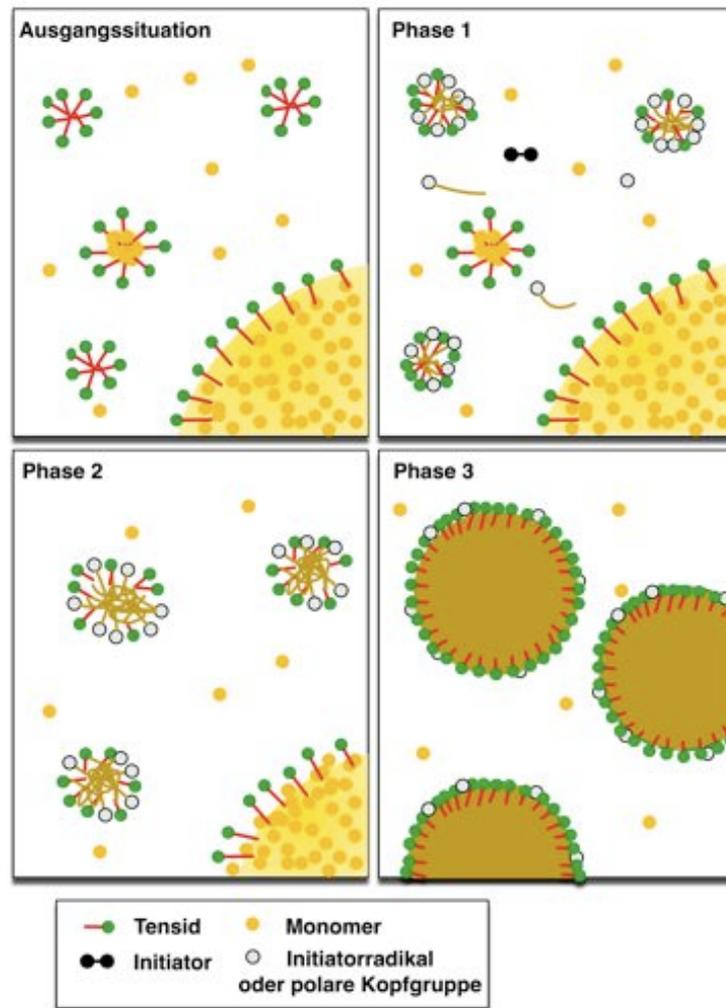
Polymerkolloide können beispielsweise über mikrofluidische Methoden<sup>22</sup> oder über Photostrukturierung<sup>23</sup> synthetisiert werden. Heterophasenpolymerisationen wie sie in Tabelle 1.1 zusammengestellt sind stellen allerdings die ältesten und wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Polymerkolloiden dar. Die Partikelbildung beruht bei diesen Techniken auf der Unlöslichkeit des entstehenden Polymers in dem verwendeten flüssigen Dispersionsmedium. Die Kolloide fallen dabei als Polymerdispersionen an. Unterschieden werden können die einzelnen Polymerisationsarten nach der Zusammensetzung der Polymerisationsmischung, dem Mechanismus der Partikelbildung, der Polymerisationskinetik sowie der Größe und Form der erhaltenen Kolloide.<sup>24-26</sup>

Unterscheidet man beispielsweise nach dem Mechanismus der Partikelbildung, so kann man die angegebenen Polymerisationsarten unterteilen in solche, bei denen sich die Polymerpartikel überwiegend im Dispersionsmedium bilden und solche, in denen die Polymerisation überwiegend in vorher gebildeten Monomertropfen stattfindet. Bei den letztgenannten Polymerisationen müssen Monomere verwendet werden, die eine geringe Löslichkeit im Dispersionsmedium aufweisen. Die Größe der Monomertropfen wird über die Art und Menge an Stabilisatoren und die Dispersionsmethode (Ultraschall oder Rühren) eingestellt. Die Wahl einer geeigneten Polymerisationsmethode hängt von verschiedenen Faktoren wie z. B. den angestrebten Polymereigenschaften, der Einstellbarkeit der Kugelgröße und der Monodispersität der erhaltenen Polymerkolloide ab. Für die in dieser Arbeit geplanten Anwendungen mussten monodisperse Kolloide im Größenbereich von wenigen hundert Nanometern bis einigen Mikrometern hergestellt werden. Hierfür boten sich die Methoden der Emulsions- und Dispersionspolymerisationen an, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

### 1.1.1. Emulsionspolymerisation

Die Reaktionsmischung einer klassischen Emulsionspolymerisation besteht aus einem Monomer, das im Dispersionsmedium unlöslich oder kaum löslich ist, einem im Dispersionsmedium löslichen Initiator und einem Tensid. Als Dispersionsmedium wird meist Reinstwasser verwendet, das typischerweise mit positiv oder negativ geladenen Initiatoren wie kationischen Azo-Initiatoren oder Kaliumperoxodisulfat und Tensiden mit geladenen Kopfgruppen und unpolaren Seitengruppen wie Natriumdodecylsulfat kombiniert wird. In dieser Reaktionsmischung sind monodisperse Kolloide aus zahlreichen Acrylaten, Methacrylaten und auf Styrol basierenden Monomeren zugänglich.<sup>2, 25-27</sup>

Das Monomer wird durch Schütteln oder Rühren im Dispersionsmedium emulgiert und liegt zum Teil in Tropfenform (mit Größen von einigen Mikrometern), zum Teil in den von den Tensidmolekülen gebildeten Mizellen (mit Größen von wenigen Nanometern) vor. Darüber hinaus ist etwas Monomer im Dispersionsmedium gelöst. Durch den Zerfall des im Dispersionsmedium löslichen Initiators wird die Polymerisation gestartet. Die Partikelbildung findet dabei im Unterschied beispielsweise zur Suspensionspolymerisation nicht in den Monomertröpfchen sondern im Dispersionsmedium statt. Der exakte Mechanismus von Partikelbildung und -wachstum hängt stark von der Zusammensetzung der Polymerisationsmischung ab, doch lässt sich der Ablauf vieler typischer Emulsionspolymerisationen durch den von Harkins vorgeschlagenen Mechanismus beschreiben.<sup>26, 28, 29</sup> Harkins unterschied für die Emulsionspolymerisation drei Polymerisationsphasen, deren jeweilige Situation in Abbildung 1.1 skizziert ist.



**Abbildung 1.1.**

Schema für die Ausgangssituation und die einzelnen Phasen der Emulsionspolymerisation.

In der ersten Phase bilden sich durch die Polymerisation des im Dispersionsmedium gelösten Monomers Oligomere, die durch die Adsorption von Tensid und Absorption von Monomer entweder Mizellen bilden oder von bereits vorhandenen Mizellen absorbiert werden. Diese Mizellen wachsen nun durch die Aufnahme weiterer Oligomerradikale und Monomer zu Latexpartikeln, die zur Stabilisierung der wachsenden Oberfläche weitere Tensidmoleküle adsorbieren. Das durch die Polymerisation innerhalb der sich so bildenden Latexteilchen verbrauchte Monomer wird aus den Monomertröpfchen nachgeliefert, die somit als Monomerreservoir dienen. Durch die in dieser Phase zunehmende Anzahl wachsender Latexpartikel steigt die Polymerisationsrate an. Erst wenn die Konzentration der Tensidmoleküle unter die kritische Mizellenkonzentration fällt, werden keine neuen Partikel gebildet. Dies ist bei einem Umsatz von etwa 10% der Fall. Ab diesem Zeitpunkt ist die Polymerisationsrate konstant und die zweite Phase der Polymerisation beginnt. In dieser zweiten Phase wachsen die Latexteilchen kontinuierlich. Die

konstante Polymerisationsrate resultiert dabei aus der ebenfalls konstanten Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers aus den Monomertröpfchen in die wachsenden Latexpartikel. Sind bei einem Umsatz von 60-80% alle Monomertröpfchen verbraucht endet Phase 2 und die dritte Phase der Emulsionspolymerisation beginnt, in der das im Dispersionsmedium und in den Latexpartikeln noch vorhandenen Monomer polymerisiert wird. Hierbei sinkt die Polymerisationsrate. Die Vorteile der Emulsionspolymerisation gegenüber Reaktionen, bei denen die Polymerisation in den Monomertropfen stattfindet, liegt in der Möglichkeit, während der Reaktion weiteres Monomer zuzusetzen. Dadurch kann während einer Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit, der Polymerisationsgrad, die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung gesteuert werden.<sup>26,29</sup> Durch die Zuführung funktioneller Comonomere sind darüber hinaus monodisperse, funktionelle Kompositpartikel etwa in Form von Kern-Schale-Systemen herstellbar.<sup>2,30</sup>

### **Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP)**

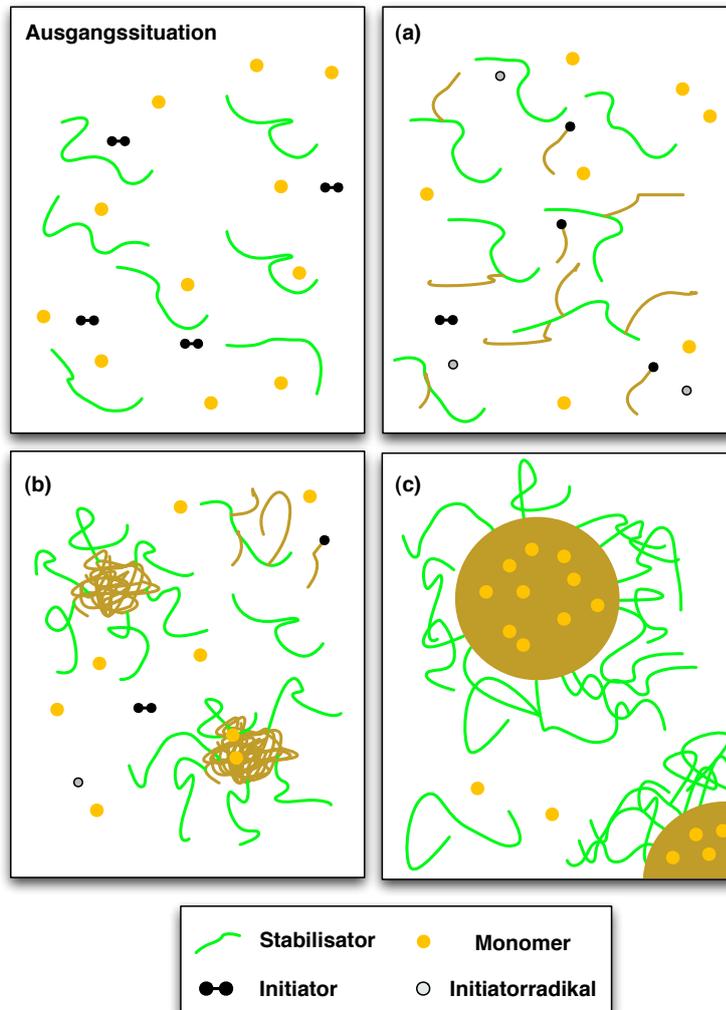
Ein Spezialfall der Emulsionspolymerisation ist die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP). Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich monodisperse Kolloiddispersionen herzustellen, aus denen qualitativ hochwertige Kolloidkristalle präpariert werden können.<sup>27,31</sup> Diese Kolloidkristalle sind vor allem für die Darstellung photonischer Kristalle von Interesse (s. Abschnitt 1.3.1). Der Ablauf der Polymerisation ähnelt dem der herkömmlichen Emulsionspolymerisation, doch sind bei der SFEP weniger Stoffe beteiligt. Wie auch bei der herkömmlichen Emulsionspolymerisation wird bei der SFEP üblicherweise Wasser als Lösungsmittel in Kombination mit einem wasserlöslichem Initiator und einem wasserunlöslichem Monomer benutzt, allerdings fehlen hierbei die bei der Emulsionspolymerisation zugesetzten Detergentien. Das im Lösungsmittel dispergierte Monomer bildet Tröpfchen, aus denen einzelne Monomermoleküle in die wässrige Phase diffundieren. Mit Hilfe eines wasserlöslichen Initiators (üblicherweise Kaliumperoxodisulfat) wird hier die Polymerisation initiiert und es bilden sich Oligomere, welche eine geladene Kopfgruppe besitzen und als Detergentien fungieren. Sobald die Konzentration der Oligomere über die kritische Mizellenkonzentration steigt, bilden diese Mizellen. Die weitere Polymerisation findet nun innerhalb dieser Mizellen analog der klassischen Emulsionspolymerisation statt, wobei das Monomer aus den Monomertröpfchen nachgeliefert wird. Da eine nur geringe Konzentration von zu Beginn der Reaktion gebildeten Mizellen mit konstanter Geschwindigkeit zu Polymerkugeln anwachsen, erhält man monodisperse Polymerlatizes.

Das Fehlen der Tenside bei der SFEP hat einige Vorteile. Auf der einen Seite lassen sich die so synthetisierten Kolloide meist leichter zu Opalen kristallisieren, da Zusätze wie Tensidmoleküle ein Verkleben und damit eine unkontrollierte Aggregation der Latizes bewirken könnten.

Auf der anderen Seite sind die mittels SFEP hergestellten Partikel über kovalent angebundene geladene Gruppen stabilisiert, die sich schwerer auswaschen lassen als physikalisch adsorbierte Tenside. Der Durchmesser der mit Hilfe der SFEP hergestellten Polymerkugeln liegt je nach Monomer und Polymerisationsbedingungen zwischen 100 und 1000 nm.<sup>25,27</sup> Die Kontrolle der Kugelgröße durch das Verhältnis von eingesetztem Monomer zur Wasserphase und das Zufüttern verschiedener Monomere zur Herstellung funktioneller Kolloide ist mit dieser Methode ebenfalls möglich.<sup>31–33</sup>

### 1.1.2. Dispersionspolymerisation

Bei der Dispersionspolymerisation ist das Monomer, der Stabilisator und der Initiator löslich in der Polymerisationsmischung, das entstehende Polymer allerdings unlöslich. Damit kann die Dispersionspolymerisation als ein Spezialfall der Fällungspolymerisation angesehen werden, bei dem das ausfallende Polymer in Form sterisch stabilisierter Polymerpartikel anfällt. Typische Polymerisationssysteme sind dabei Mischungen aus Styrol oder Methacrylaten in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen oder Mischungen aus Alkoholen, Wasser oder Alkoholethern. Als Stabilisatoren finden Polymere, Block-co-polymere und Oligomere Verwendung, die eine nicht allzu hohe Löslichkeit in der Polymerisationsmischung und eine angemessene Affinität für das entstehende Polymer aufweisen. In polaren Lösungsmitteln und Lösungsmittelmischungen werden hier beispielsweise Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole und Cellulosederivate genutzt.<sup>25,26,29</sup> Der Mechanismus der Partikelbildung ist in Abbildung 1.2 skizziert. Nach dem Polymerisationsstart bilden sich Oligomere und Polymere in der zunächst homogenen Polymerisationsmischung. Zusätzlich polymerisiert auch Monomer auf die im verwendeten Lösungsmittel löslichen zur Stabilisation dienenden Polymere auf und bildet Pfropf-copolymere (Abb. 1.2 (a)). Die Löslichkeit dieser Polymere hängt von deren Molekulargewicht und der Zusammensetzung der Pfropf-copolymere ab. Werden die Polymere unlöslich, so fallen sie aus und bilden zunächst instabile Partikel. Durch Koagulation dieser instabilen Partikel und Adsorption von Stabilisatoren bzw. Propf-copolymeren entstehen sterisch stabilisierte Partikel 1.2 (b). Sind alle Partikel ausreichend stabilisiert, um weitere Koagulationen zu verhindern, findet keine weitere Nukleation statt. Die Partikel wachsen durch Adsorption von Oligomeren, Polymeren, Stabilisatorpolymeren oder durch Polymerisation von absorbiertem Monomer innerhalb der Partikel bis alles Monomer verbraucht ist 1.2 (c). Ähnlich wie bei der Emulsionspolymerisation ist für eine hohe Größeneinheitlichkeit der Partikel eine kurze Nukleationsphase nötig. Die Partikelgröße kann über die Zusammensetzung des Lösungsmittels, die Menge und Art des Stabilisators und die Monomermenge beeinflusst werden.

**Abbildung 1.2.**

Schema für die Ausgangssituation und den Verlauf der Dispersionspolymerisation. (a) Initiierung durch Starten der Polymerisation in Lösung oder durch Übertragung des Radikals über H-Abstraktion auf den Stabilisator, der anschließend ein Propf-copolymer bildet (b) Nukleation und Partikelbildung, (c) Partikelwachstum.

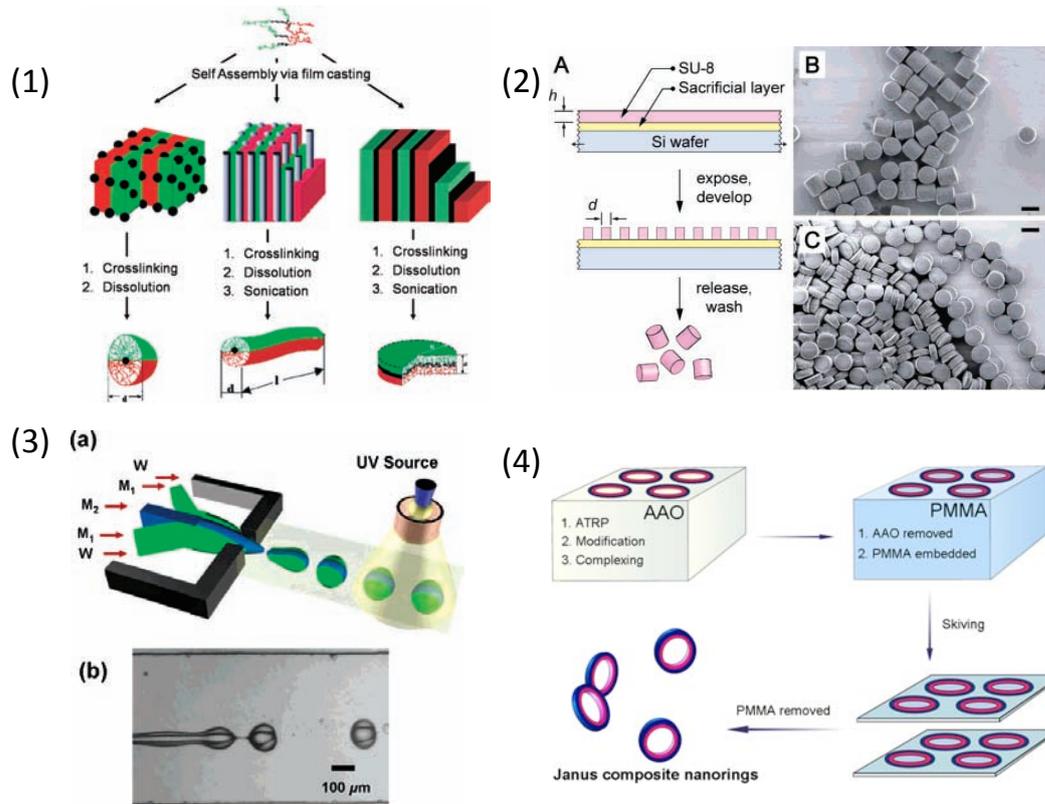
### 1.2. Anisotropie in Polymerkolloiden

Kolloide, die entweder in ihrer Form oder in ihrer Funktionalität eine Anisotropie aufweisen, sind aufgrund ihrer potentiellen physikalischen Eigenschaften in vielen Bereichen der Forschung von Interesse. Formanisotrope Kolloide von elliptisch geformten Partikeln<sup>34–36</sup> bis hin zu komplexen Clustern aus Polymerkolloiden<sup>37,38</sup> werden als Modellsysteme für Moleküle,<sup>39</sup> Bausteine für Kolloidkristalle mit neuartigen optischen Eigenschaften<sup>40,41</sup> und als Replikationstemplate zur Herstellung komplexer Strukturen aus verschiedenen Materialien untersucht.<sup>42</sup> Beispiele für Kolloide, die eine funktionelle Anisotropie aufweisen, sind so genannte Januspartikel. Das sind meist sphärische Partikel, die aus unterschiedlich funktionalisierten Halbkugeln bestehen. Amphiphile Januspartikel, die eine hydrophile und eine hydrophobe Seite besitzen, sind sehr effektive Stabilisatoren für Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen.<sup>14</sup> Darüber hinaus können Kolloide aus flüssigkristallinen Monomeren hergestellt werden, die eine bipolare interne Struktur aufweisen. Die Vorzugsorientierung der Mesogene in diesen Kolloiden erlaubt sowohl die Manipulation der Rotation und Bewegung derselben mit magnetischen, elektrischen Feldern und optischen Pinzetten als auch die Detektion dieser Bewegung über die Beobachtung von Texturänderungen im Polarisationsmikroskop.<sup>43–45</sup>

Ein gesteigertes Interesse besteht darin, Partikel herzustellen, in denen Formanisotropie mit einer funktionellen Anisotropie kombiniert sind. Mit Hilfe solcher Kolloide können die angesprochenen Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden. Ein Beispiel stellt eine in der Gruppe von Axel H. E. Müller entwickelte Methode zur Herstellung amphiphiler Janusscheiben dar. Diese Janusscheiben wiesen gegenüber sphärischen Kolloiden eine erhöhte Grenzflächenaktivität auf.<sup>46</sup> Eine durch eine entsprechende Funktionalisierung formanisotroper Partikel ermöglichte Orientierung wäre darüber hinaus der erste Schritt zu einer kontrollierten Kristallisation derselben in komplexe Überstrukturen.<sup>47</sup>

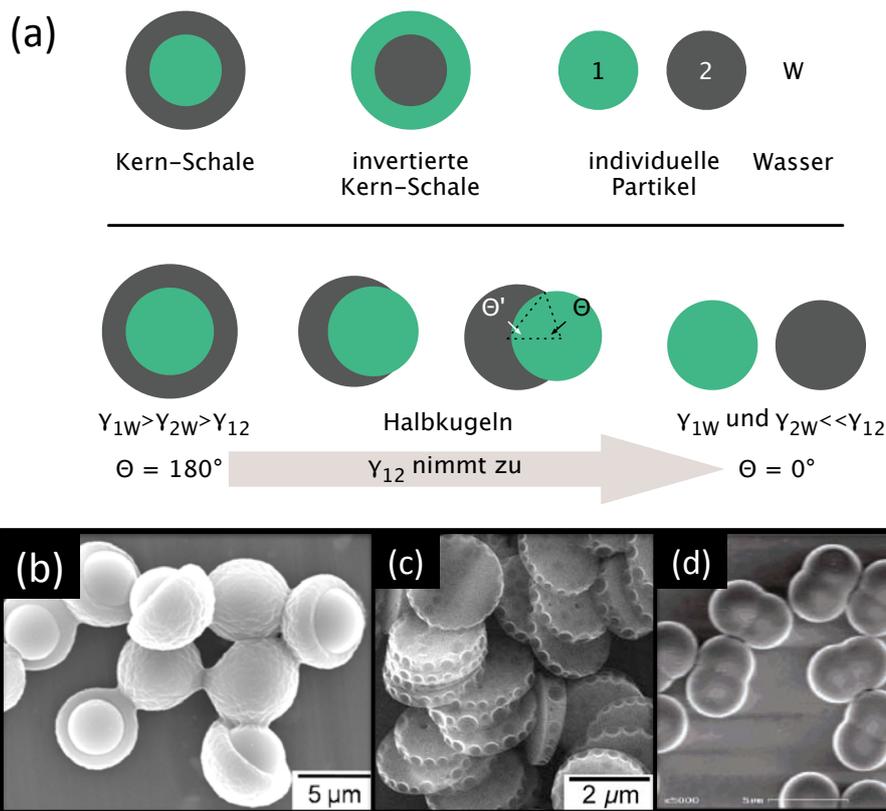
An die Synthesemethoden zur Herstellung funktioneller formanisotroper Kolloide werden allerdings hohe Ansprüche gestellt. Neben der Möglichkeit, die Form der Partikel zu kontrollieren sowie eine selektive Funktionalisierung zu erreichen, spielen Faktoren wie die Einheitlichkeit der Partikel, der abdeckbare Größenbereich, die herstellbare Partikelmenge und der (apparative) Aufwand eine Rolle. Genutzte oder potentiell nutzbare Methoden sind beispielsweise Partikelsynthesen unter Ausnutzung der Phasenseparation von Terpolymeren, durch Lithographie, über Elektrospinnen sowie mit Hilfe von Templaten oder mikrofluidischen Apparaturen.<sup>15, 48–51</sup>

Strook und Mitarbeiter entwickelten eine Methode zur Herstellung anisotroper Partikel mit komplexen Strukturen durch die Bestrahlung eines auf einer Opferschicht gespincoateten Pho-

**Abbildung 1.3.**

Verschiedene Herstellungsmethoden für Januspartikel und funktionelle Januspartikel. (1) Schema zur Darstellung von Januspartikeln unterschiedlicher Formen aus ABC-Triblockcopolymeren,<sup>15</sup> (2) Lithographisch erzeugte Januspartikel unterschiedlicher Aspektverhältnisse aus einem Photolack,<sup>48</sup> (3) Mikrofluidische Synthese ternärer Partikel aus unterschiedlichen Monomeren<sup>51</sup> und (4) Schema zur Herstellung von Janus-Nanoringen aus Polystyrol, die durch Polymerisation von Styrol in einem AAO-Templat, anschließende Sulfonierung, Entfernen des Templates und Schneiden der in PMMA eingebetteten Strukturen entstehen.<sup>50</sup>

tolacks mit Hilfe einer Maske. Nach dem Entwickeln des Photolacks und dem Auflösen der Opferschicht erhielten sie zylinderförmige Kolloide mit einem Durchmesser zwischen  $0,8$  und  $8 \mu\text{m}$  und einer Höhe von  $0,3$  bis  $3 \mu\text{m}$ .<sup>48</sup> Das Konzept wurde mittlerweile auf die Synthese selektiv funktionalisierter, Januspartikel erweitert, die durch das Aufbringen oder Aufdampfen anderer Materialien vor der Entfernung der Opferschicht hergestellt wurden.<sup>52</sup> Durch die Phasenseparation gespincoateter ABC-Triblockcopolymere sind Januspartikel unterschiedlicher Strukturen zugänglich.<sup>15,46</sup> Diese können durch die Vernetzung eines Segments verschiedener phasenseparierter Strukturen aus den Triblockcopolymeren und der anschließenden, teilweise durch Ultraschallbehandlung unterstützten, Wiederauflösung des Polymers erhalten werden (vgl. Abbildung 1.3 (1)). Weitere Beispiele für über Mikrofluidik hergestellte funktionelle



**Abbildung 1.4.**

Morphologien von Partikeln aus zwei verschiedenen Polymeren in Wasser in Abhängigkeit der Grenzflächenspannungen zwischen den Partikelkomponenten und dem Dispersionsmedium nach einem Modell von Chen et al. (a)<sup>53</sup> und Beispiele formanisotroper Kolloide über Heterophasenpolymerisation: b) amphiphile pilzförmige Kolloide durch seitenselektive ATRP;<sup>54</sup> c) scheibenförmige Polystyrol/Polylaurylmethacrylat (PS/PLMA)-Kolloide durch Fütterungspolymerisation unter Zusatz von Dodecan hergestellt nach Entfernen des PLMA;<sup>55</sup> d) erdnussförmige Partikel durch Entmischen gequollener vernetzter Polystyrolkolloide.<sup>56</sup>

ternäre Partikel<sup>51</sup> und mit Hilfe von anodisierten Aluminiumoxid (AAO)-Templaten erzeugte selektiv sulfonierte Polystyrolringe sind in Abbildung 1.3 (3) und (4) dargestellt.

Gegenüber den genannten Methoden besitzen Heterophasenpolymerisationen einige potentielle Vorteile, die vor allem in der größeren Menge an pro Ansatz herstellbaren anisotropen Partikeln liegen. Für die Synthese werden meist Fütterungspolymerisationen unter den Bedingungen der Emulsions- oder Dispersionspolymerisation angewendet, aber auch Miniemulsionsprozesse werden genutzt. Ein wesentlicher Punkt ist die Kontrolle der internen Morphologie der Partikel, die vor allem durch die Oberflächenspannung zwischen den verwendeten Komponenten bestimmt wird. Basierend auf einer Minimierung der Oberflächenenergie werden für in Wasser dispergierte Partikel aus zwei unterschiedlichen Polymeren verschiedene thermodynamisch

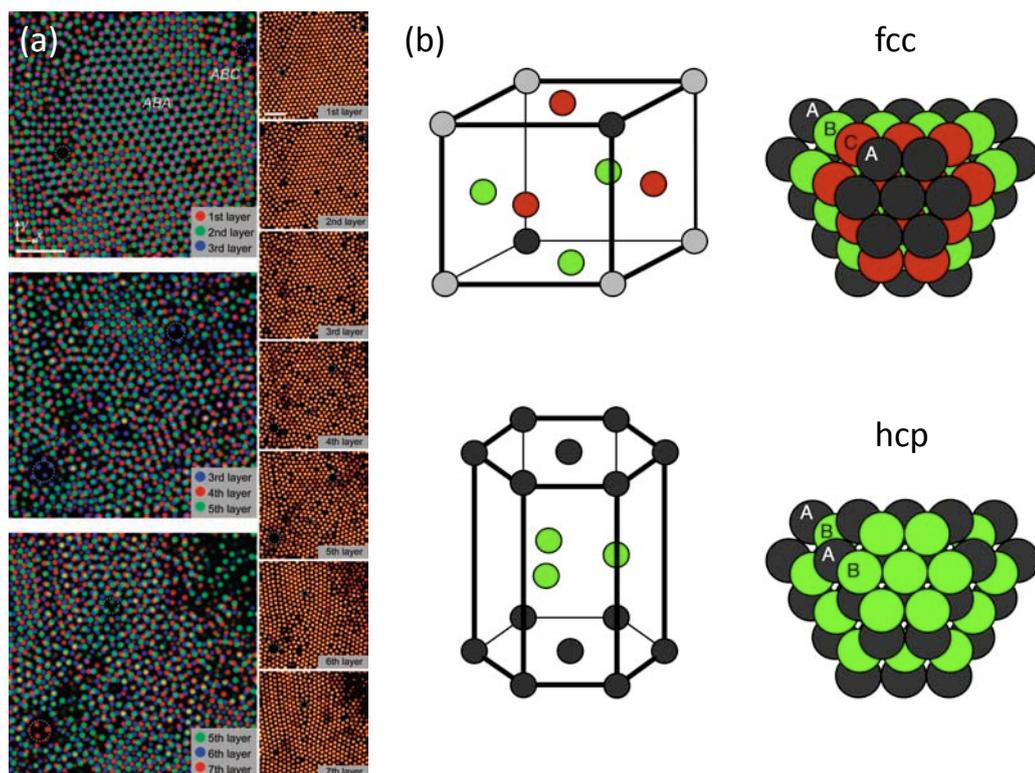
stabile Morphologien vorhergesagt.<sup>29,53,57</sup> Diese reichen von einem idealen Kern-Schale System über anisotrope Morphologien bis zu vollständig separierten Kolloiden (s. Abbildung 1.4). Sowohl die interne Struktur als auch die Form der Kolloide wird dabei nicht nur von thermodynamischen sondern auch von kinetischen Faktoren beeinflusst. Ist eine sphärische Form der Kolloide thermodynamisch günstig, was in vielen Fällen zutrifft, können anisotrope Formen durch die Beeinflussung der Beweglichkeit einer Kolloidkomponente etwa durch Zusatz von Vernetzern ermöglicht werden. Formanisotrope Kolloide sind durch Quellung und Entmischung vernetzter Partikel,<sup>56,58–61</sup> durch Aufpolymerisieren verschiedener Monomere auf Siliziumdioxidpartikel,<sup>62–64</sup> durch Erhöhung der Konzentration eines Vernetzermomomers während der Polymerisation<sup>65,66</sup> oder durch Polymerisation einer Mischung von Monomeren und Lösungsmittel bei gleichzeitiger Verdampfung des Lösungsmittels<sup>55,67</sup> hergestellt worden. In dieser Arbeit wurde die Entmischung vernetzter Partikel zur Herstellung formanisotroper Kolloide genutzt. Auf die die Partikelbildung beeinflussenden Faktoren wird im vierten Kapitel, in dem die Ergebnisse dieser Experimente besprochen werden, näher eingegangen.

Eine weitere Möglichkeit besteht im selektiven Aufpolymerisieren von Monomeren auf vorher hergestellte Januspartikel. Okubo und Mitarbeiter produzierten pH-responsive pilzförmige Polymerpartikel durch eine oberflächen-induzierte kontrollierte Polymerisation ausgehend von zweiphasigen sphärischen Januspartikeln. Die Januspartikel wurden dabei durch interne Phase-separation zweier Polymere, von denen eines ATRP-Initiatorgruppen trug, in einem Mini-emulsionsprozess hergestellt. Anschließend wurde ein pH-sensitives Monomer von den Makroinitiatorgruppen ausgehend polymerisiert.<sup>54</sup> Ähnliche Vorgehensweisen können genutzt werden, um Form und Funktionalität von zweiphasigen oder mehrphasigen Januspartikel nachträglich zu ändern.

## 1.3. Kolloidale Kristalle

Kolloidale Kristalle sind ausgedehnte Strukturen „geordneter Kolloide“, die, was Eigenschaften und Aufbau betrifft, meist in gewisser Analogie zu atomaren oder molekularen Kristallen betrachtet werden. Kolloidkristalle aus monodispersen, sphärischen Kolloiden sind in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht und für verschiedene Anwendungen maßgeschneidert hergestellt worden (vgl. Abschnitt 1.3.2).

Die einfachste Möglichkeit, einen Kolloidkristall aus sphärischen Kolloiden herzustellen, ist die Sedimentation. Die Kolloide, dispergiert in einem flüssigen Medium, sinken hierbei unter



**Abbildung 1.5.**

(a) Visualisierung der Packungsfolge dichtest gepackter fluoreszierender Kolloide mit Hilfe hochauflösender Fluoreszenzmikroskopie. Die einzelnen Schichten des Kolloidkristalls sind rechts dargestellt, Projektionsbilder, die drei Kugellagen gleichzeitig darstellen auf der linken Seite.<sup>68</sup> (b) Dichtestpackungen sphärischer Kolloide: kubisch (fcc) mit der Kugelabfolge ABC und hexagonal (hcp) mit der Kugelabfolge AB. Beide Packungsarten finden sich auch in den Projektionsbildern wieder ((a) links oben).

Einfluss der Gravitationskraft auf den Grund des verwendeten Behälters und ordnen sich in einer Dichtestpackung an. Dieser als Selbstorganisation bezeichnete Prozess der Kristallisation tritt bei harten Kugeln wie den über Emulsionspolymerisation erhältlichen schwach geladener Polymerkolloiden ab einer Kolloidkonzentration von etwa 50 Volumenprozent auf.<sup>69</sup> Die hieraus resultierenden Packungsarten sind die hexagonale Dichtestpackung mit der Kugelabfolge ABAB, die kubische Dichtestpackung mit der Kugelabfolge ABCABC und Mischformen wie die zufällige hexagonale Dichtestpackung, eine Mischung aus kubischer und hexagonaler Dichtestpackung. Zumeist wird dabei die kubische Dichtestpackung als vorliegende Packungsart beobachtet, was in einigen Arbeiten mit einer thermodynamischen Bevorzugung dieser Packungsart gegenüber der hexagonalen Dichtestpackung begründet wird.<sup>70</sup> Die Parameter der verwendeten Kristallisationstechnik können die Packungsart der Kolloide beeinflussen, wirken sich aber vor allem auf die Qualität des Kristalls aus. Durch das Anlegen äußerer Felder,<sup>71,72</sup> durch Kristallisation in Zellen mit definierten Formen<sup>73–75</sup> oder auch durch kon-

trollierte Kristallisation im sich bewegenden Meniskus<sup>76-78</sup> kann die Defektdichte, die Ausdehnung oder die Schichtdicke der Kolloidkristalle kontrolliert werden. Mit Hilfe der letztgenannten Methode konnten Colvin und Mitarbeiter qualitativ hochwertige Kolloidkristalle mit kontrollierter Schichtdicke aus ethanolischen Siliziumdioxidkolloiddispersionen herstellen. Hierzu tauchten sie hydrophilisierte Glaträger in die Kolloiddispersionen und ließen das Ethanol langsam verdampfen. Die Kristallisation findet im Bereich des Meniskus, der sich an der Grenzfläche zwischen Substrat, Luft und Ethanol ausbildet, statt. Hier führt der durch die erhöhte Verdampfungsrate des Lösungsmittels induzierte Partikelfluss zu einer Vergrößerung der Partikelkonzentration und schließlich zur Bildung dichtest gepackter Kolloidkristalle. Vorteilhaft für die Anwendung dieser Kolloidkristalle ist neben der Möglichkeit der Schichtdickeneinstellung die bevorzugte Orientierung der überwiegenden kubischen Dichtestpackung mit der 111-Ebene senkrecht zum Substrat.<sup>76</sup>

Eine Weiterentwicklung der Methode von Colvin ist das langsame Herausziehen eines Substrates aus einer Kolloiddispersion. Unter geeigneten Bedingungen dient hierbei die Kolloiddispersion als Reservoir für den Kristallisationsprozess. Durch die Vermeidung von Konzentrationsveränderungen, wie sie beim Eintrocknen auftreten, können hiermit homogenere Kolloidkristalle mit relativ konstanten Schichtdicken über einen großen Bereich erhalten werden.<sup>77-79</sup> Versuche zur Verbesserung der Kristallqualität wurden beispielsweise durch vertikale Kristallisation unter akustischen Signalen<sup>80</sup> sowie durch Zusatz von Additiven in die Kolloiddispersion<sup>81</sup> unternommen. Da neben den Kristallisationsparametern auch die Benetzbarkeit, die Struktur und die Rauigkeit der verwendeten Substrate einen Einfluss auf Defektdichte und Kristallstruktur haben, ist je nach geplanter Anwendung der Kolloidpackung die Wahl und Optimierung einer geeigneten Kristallisationsmethode von entscheidender Bedeutung.

### 1.3.1. Opale als 3D-Photonische Kristalle

Künstliche Opale bestehen aus dichtest gepackten Kristallstrukturen, die durch Kristallisation von monodispersen Kolloiden mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methoden hergestellt werden können. In der Regel werden hierfür  $\text{SiO}_2$ - oder Polymerkolloide verwendet, welche über einen Sol/Gel-Prozess<sup>82</sup> oder durch Emulsionspolymerisation synthetisiert werden.<sup>27,83,84</sup> Künstliche Opale sind synthetische Kopien natürlicher Opale wie sie schon seit Jahrtausenden als Schmucksteine Verwendung finden. Die Bezeichnung Opal (aus dem altgriechischen Wort „opallios“ für „Farbwechsel“) steht dabei für eine der auffälligsten Eigenschaften solcher Strukturen, nämlich deren farbenprächtiges Schillern. Dieses Schillern ist auf eine winkelabhängige Reflektion des einfallenden Lichtes zurückzuführen, die wiederum auf der peri-

odischen Struktur des Opals beruht. Der Zusammenhang zwischen der Struktur solcher Systeme und deren Einfluss auf Reflektion und Leitung von Licht hat zur Idee des photonischen Kristalls geführt, die von John und Yablanovitch Ende der 80er Jahre postuliert worden ist.<sup>85,86</sup>

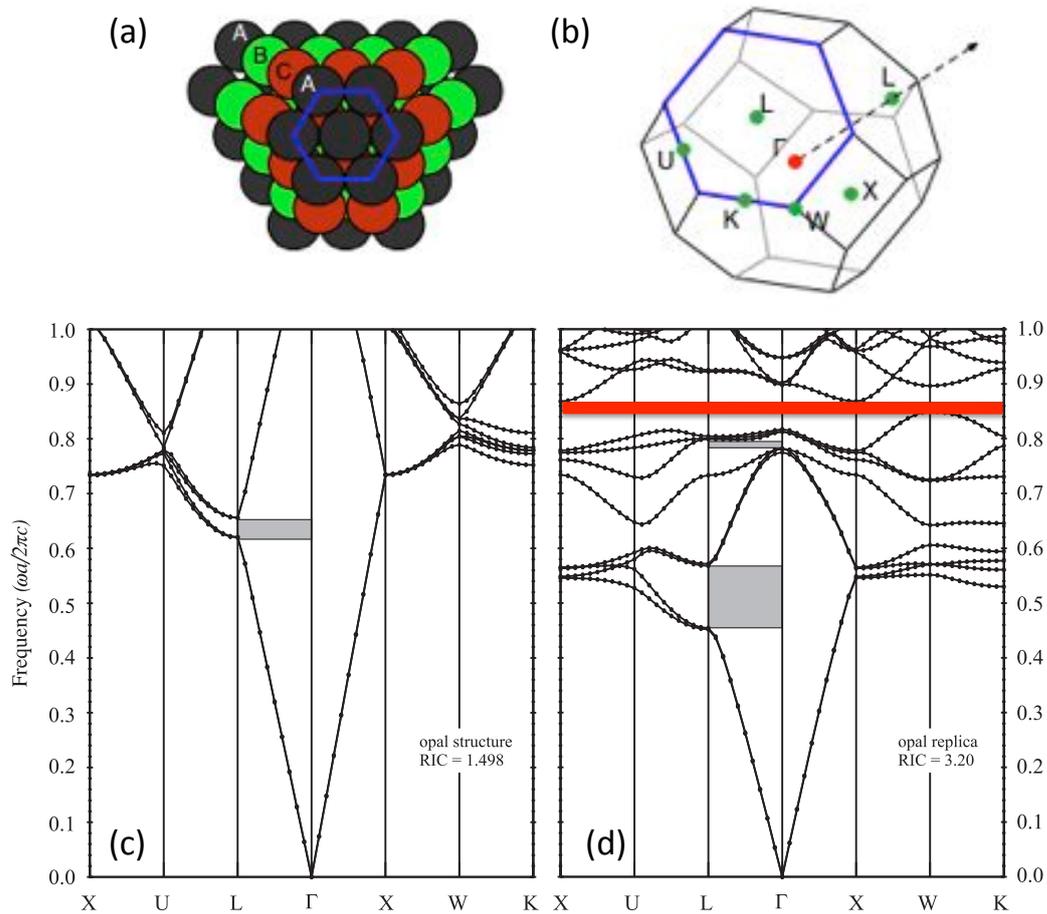
In einem Medium mit einem periodisch variierendem Brechungsindex, einem photonischen Kristall, kann die Ausbreitung von Licht in eine bestimmte Richtung unterdrückt werden. Diese Eigenschaft kann in Anlehnung an die Beschreibung elektronischer Halbleiter mit Hilfe optischer oder photonischer Bandlücken beschrieben werden. Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen läßt sich unter Verwendung einiger realistischer Näherungen folgende Gleichung für die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem dielektrischen Medium herleiten:<sup>88</sup>

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\varepsilon(r)} \nabla \times H(r) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 H(r) \quad (1.1)$$

mit dem magnetischen Feldvektor  $H(r)$ , der elektrischen Permeabilität  $\varepsilon(r)$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Lichtfrequenz  $\omega$ . Als Lösungen dieser Gleichung erhält man vektorabhängige Werte für die Eigenfrequenzen  $\omega$ , die in sich in Bandstrukturdiagrammen darstellen lassen. Aufgrund der periodischen Veränderung der elektrischen Permeabilität in einem photonischen Kristall beschränkt man sich dabei auf die Elementarzelle des reziproken Raums, der ersten Brillouinzone.<sup>88-90</sup>

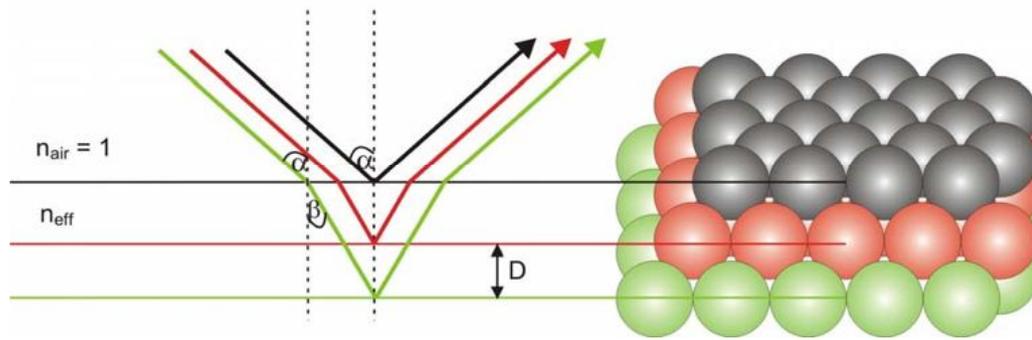
In Abbildung 1.6 (c) ist ein solches Bandstrukturdiagramm für eine kubische Dichtestpackung von PMMA-Kolloiden dargestellt. Die Vektoren ergeben sich als Verbindungslinien der Symmetriepunkte der in Abbildung 1.6 (b) dargestellten ersten Brillouinzone der kubischen Packung und sind gegen normierte Eigenfrequenzen aufgetragen. In Analogie zu den elektronischen Bandstrukturen treten dabei so genannte photonische Bandlücken auf, d. h. richtungsabhängige Bereiche im Kristall, in denen die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen einer bestimmten Frequenz nicht möglich ist. Diese Bandlücken sind in der Abbildung mit grauen Balken markiert. Ist die Ausbreitung von Licht einer bestimmten Frequenz in allen Bereichen der ersten Brillouinzone verboten, so spricht man von einer vollständigen photonischen Bandlücke. Diese kann allerdings nur auftreten, wenn der Brechungsindexkontrast gegeben durch das Verhältnis der periodisch variierenden Brechungsindizes  $\left( \eta = \frac{n_1}{n_2} \right)$  extrem groß ist. Systeme mit einer vollständigen Bandlücke im sichtbaren Bereich sind deshalb - bis heute - nicht realisiert.

Neben dem Kontrast der Brechungsindizes ist die Gitterperiode und die räumliche Anordnung der Brechungsindexvariation für die Eigenschaften eines photonischen Kristalls von Bedeutung. Die Gitterperiode legt fest, in welchem Wellenlängenbereich photonische Bandlücken auftreten. Da die meisten Anwendungen im sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereich liegen, sind Strukturen in Mikro- und Nanometergröße nötig. Bezüglich der Anordnung des dielektri-



**Abbildung 1.6.**

Photonischer Kristall aus kubisch dichtest gepackten Kolloiden mit Blickrichtung senkrecht zur 111-Ebene des Kolloidkristalls (a). Die Blickrichtung entspricht der  $\Gamma$ -L-Richtung der ersten Brillouinzone des Gitters, die in (b) dargestellt ist. Bandstrukturen photonischer Kristalle aus kubisch dichtest gepackten PMMA-Kolloiden (c) und Hohlkugeln in einer Matrix aus  $\text{SnS}_2$  (d).<sup>87</sup> Nur in (d) ist der Brechungsindexkontrast hoch genug, um eine vollständige photonische Bandlücke zwischen dem achten und neunten Band auszubilden (markiert durch den roten Balken). Die Bandlücken in  $\Gamma$ -L-Richtung sind durch graue Balken in (c) und (d) markiert.



**Abbildung 1.7.**

Strahlengang von unter dem Winkel  $\alpha$  einfallenden Photonen in einem Kolloidkristall.<sup>91</sup>

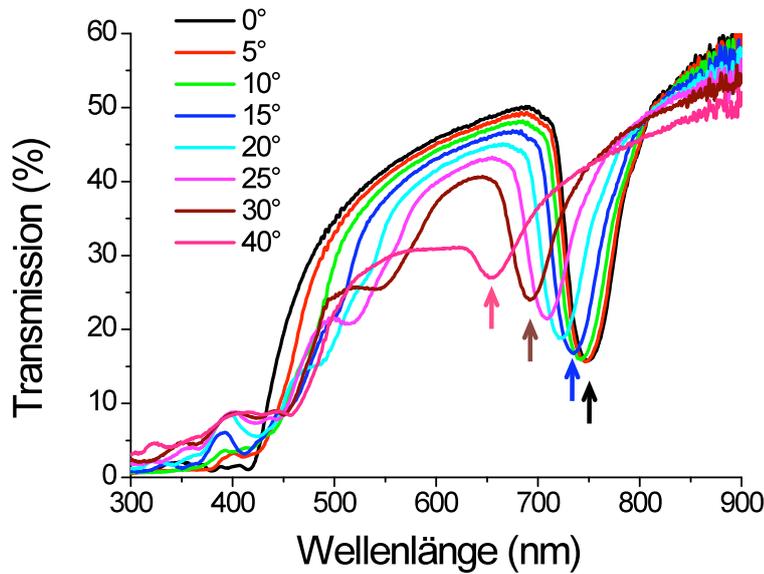
schen Materials kann man ein-, zwei- und dreidimensionale photonische Kristalle unterscheiden. Opale gehören zu den dreidimensionalen photonischen Kristallen, bei denen die Variation des Brechungsindex in alle drei Raumrichtungen erfolgt. Die in diesen Strukturen auftretenden Bandlücken lassen sich mit Hilfe spektroskopischer Methoden messen. Da in vielen künstlichen Opalen die 111-Ebene der kubischen Dichtestpackung senkrecht zum Substrat orientiert ist und die optischen Messungen oftmals ebenfalls senkrecht zum Substrat erfolgen, resultieren die bei den Messungen aufgenommenen Spektren aus den Bandlücken in  $\Gamma$ -L-Richtung (vgl. Abbildung 1.6). Die Auswertung dieser Spektren muss aber nicht ausschließlich mit Hilfe von Bandstrukturdiagrammen erfolgen, sondern ist auch über folgende wellenoptische Überlegungen möglich. Der Strahlengang durch einen photonischen Kristall aus dichtest gepackten Kolloiden ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Licht, das unter einem bestimmten Winkel auf einen photonischen Kristall aus Polymerkugeln trifft, wird nach dem Brechungsgesetz von Snellius zum Lot hin gebrochen und an den folgenden Kugellagen reflektiert.

$$\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{eff}}} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \quad (1.2)$$

mit dem Brechungsindex der Luft  $n_{\text{Luft}}$  und dem effektiven Brechungsindex der Kugelpackung  $n_{\text{eff}}$ . Der effektive Brechungsindex kann als Summe der Brechungsindices der Komponenten des Kolloidkristalls angenähert werden. In einer kubischen Dichtestpackung von Kugeln werden 74% des Volumens von den Kugeln und 26% des Volumens von Luft eingenommen, damit ergibt sich:

$$n_{\text{eff}} = 0,74 \cdot n_{\text{Kugel}} + 0,26 \cdot n_{\text{Luft}} \quad (1.3)$$

Konstruktive Interferenz des reflektierten Lichtes tritt nach Bragg nur dann auf, wenn die reflektierten elektromagnetischen Wellen in Phase schwingen, d. h. die Wellenlänge des reflektierten Lichts ist winkelabhängig.



**Abbildung 1.8.**

Winkelabhängiges Transmissionsspektrum eines PMMA-Opals. Aus der Position der Bandlücke bei  $\alpha = 0$  lässt sich mit Hilfe von Gleichung (1.5) die Kugelgröße der zur Herstellung des Opalfilms verwendeten Kolloide zu 340 nm berechnen. Die mit Pfeilen markierte Position der Bandlücke verschiebt sich mit zunehmendem Betrachtungswinkel  $\alpha$  zu kürzeren Wellenlängen.

$$i \cdot \lambda = 2D \cdot n_{\text{eff}} \cdot \cos \beta \quad \text{mit } i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4)$$

Kombiniert man beide Gleichungen unter Verwendung der Beziehung  $\sin^2 \beta + \cos^2 \beta = 1$  und ersetzt den Netzebenenabstand  $D$  durch den Kugelradius  $d$  (hierbei gilt aus geometrischen Gründen:  $D = \sqrt{\frac{2}{3}}d$ ), so erhält man folgende Gleichung:

$$i \cdot \lambda = 1,633 \cdot d \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \alpha} \quad (1.5)$$

Misst man die Wellenlänge der unter einem bestimmten Winkel reflektierten elektromagnetischen Strahlung, so kann man also den Kugelradius der den Kristall bildenden Kolloide bestimmen und umgekehrt. In Abbildung 1.8 sind winkelabhängige Transmissionsspektren eines aus PMMA-Kugeln bestehenden Opalfilms dargestellt. Die bei einem Winkel von  $\alpha = 0^\circ$  gemessene Transmissionsbande bei 750 nm entspricht der photonischen Bandlücke niedrigster Ordnung. Man erkennt, dass sich diese für Winkel  $\alpha$  größer als  $0^\circ$  zu kürzeren Wellenlängen hin verschiebt. Dies ist der Grund für den sich ändernden Farbeindruck von Opalfilmen bei

unterschiedlichen Betrachtungswinkeln. Optische Messungen wie die dargestellten Transmissionspektren dienen auch dazu, die Qualität des Opalfilms zu überprüfen. Eine schmale und scharfe Transmissionsbande spricht hierbei für eine gute Qualität des entsprechenden Opals. Zu beachten ist dabei auch, dass für die Herleitung der Gleichung (1.5) von einer kubischen Dichtestpackung der Kolloide mit einer Orientierung der 111-Netzebene senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl ( $\alpha = 0^\circ$ ) ausgegangen wurde. Aus dem Vergleich gemessener Bandpositionen mit berechneten Werten sind somit Rückschlüsse auf Defekte, andere Packungsarten und unter Umständen sogar auf die Orientierung des Kolloidkristalls relativ zum für die Kristallisation genutzten Substrat möglich.

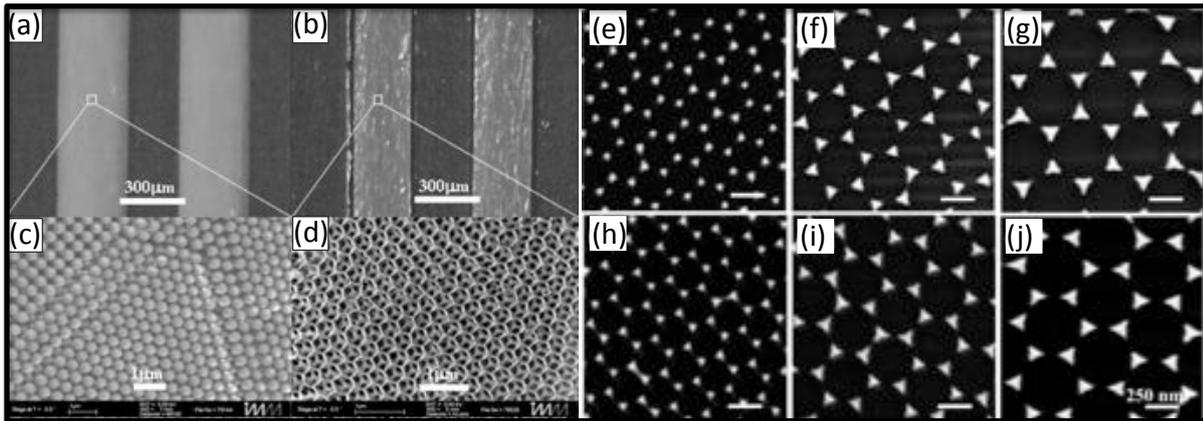
### 1.3.2. Anwendungen kolloidaler Kristalle

Anwendungsmöglichkeiten kolloidaler Kristalle beruhen zum einen auf Parametern ihrer definierter Struktur, was beispielsweise Form und Gitterkonstante betrifft, zum anderen auf Eigenschaften, die mit dieser Struktur verbunden sind. Strukturbedingte Eigenschaften beschränken sich dabei nicht auf die beschriebene Möglichkeit der Manipulation der Lichtausbreitung im photonischen Kristall. Gerade in den letzten Jahren ist beispielsweise die Kontrolle der Schallausbreitung in Kolloidkristallen intensiv bearbeitet worden. Die untersuchten Systeme werden dabei als phononische Kristalle bezeichnet.<sup>92,93</sup>

Die Ausnutzung von Selbstorganisationsprozessen vorgefertigter Kolloide ermöglicht prinzipiell einen kostengünstigen und großflächigen Aufbau komplexer kolloidaler Kristalle. Die Einsetzbarkeit dieser Strukturen hängt allerdings von der Defekttoleranz der geplanten Anwendung ab, da perfekte Kristalle (vor allen Dingen in größerer Ausdehnung) mit auf Selbstorganisation beruhenden Methoden in der Regel nicht erhältlich sind. Für andere Anwendungen ist die Kombination der Kolloidkristallisation mit anderen, kostenintensiveren aber definierteren Methoden das Mittel der Wahl. Beispielsweise können mit Hilfe lithographischer Techniken Defektstrukturen fast beliebiger Form und Ausdehnung in auf kolloidalen Kristallen basierenden Systemen eingebracht werden.<sup>94–96</sup> Um die breite Anwendungsmöglichkeiten kolloidaler Kristalle zu demonstrieren, soll im Folgenden auf einige Beispiele näher eingegangen werden.

#### **Kolloidale Kristalle als Template und Masken**

Eine klassische Methode zur Herstellung komplexer Strukturen und Beschichtungen aus verschiedenen Materialien ist die Verwendung zwei- und dreidimensionaler kolloidaler Kristalle als Template. Vorteilhaft ist dabei, dass sich Template aus Polymerkolloiden unter Bedingungen

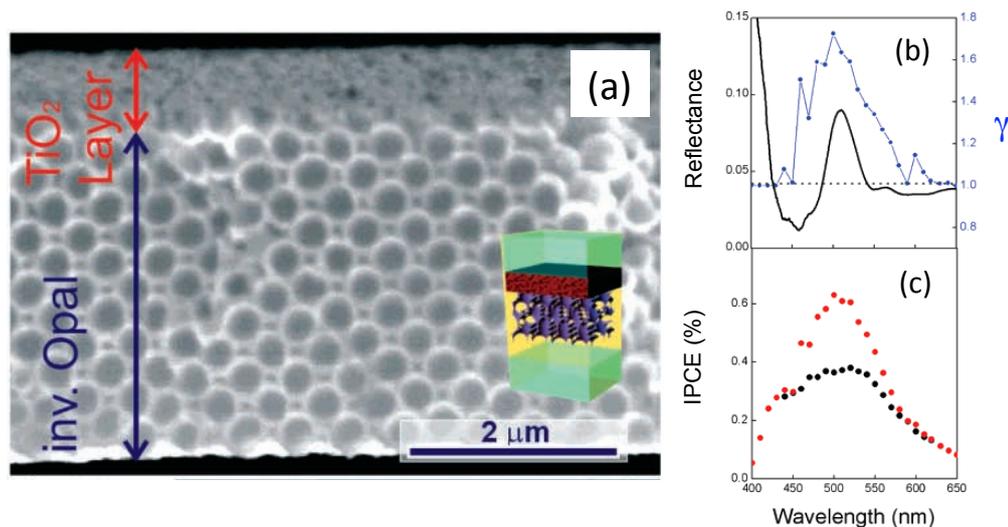


**Abbildung 1.9.**

Beispiele für die Verwendung kolloidaler Kristalle als Template:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Replika ((b) und (d)) als poröse Pt-Katalysatorträger hergestellt durch Invertierung eines in einem Mikrokanal kristallisierten PMMA-Opals ((a) und (c)).<sup>97</sup> Periodische Ag ((e) bis (g)) und Au ((h) bis (j)) Nanoprismengitter über Kolloidlithographie.<sup>98</sup>

entfernen lassen, bei denen anorganische oder metallische Materialien stabil bleiben. Monodisperse Polymerkolloide werden in der Kolloidlithographie genutzt. Hierbei werden Substrate aus unterschiedlichsten Materialien mit einer Mono- oder Multilage aus diesen Kolloiden bedeckt und die durch die Lücken zwischen den Kolloiden ungeschützten Bereiche anschließend durch Bedampfung oder eine andere Abscheidungsmethode mit einem anderen Material beschichtet.<sup>99–101</sup> So konnten beispielsweise periodische Nanoprismen aus Gold und Silber mit unterschiedlichen Größen und Abständen erzeugt werden (vgl. Abb. 1.9 (rechts)).<sup>98</sup> Weitere Beispiele finden sich in Ansätzen zur Erzeugung hierarchischer Strukturen auf der Basis kolloidaler Monolagen oder Multilagen mittels Elektroabscheidung,<sup>102,103</sup> wie sie auch in dieser Arbeit angewendet wurde.

Zur Herstellung so genannter invertierter Opale werden die Hohlräume der aus dichtest gepackten Kolloiden bestehenden Opale mit einem anderen Material gefüllt und das Templat anschließend entfernt. Die so zugänglichen Strukturen können aus einer Vielzahl unterschiedlicher Materialien bestehen und dienen als photonische Strukturen oder poröse Matrizen für Katalysatoren. Durch die Infiltration transparenter anorganischer Substanzen lässt sich insbesondere der Brechungsindexkontrast gegenüber den als Templat verwendeten Opalen aus Polymer- oder Siliziumdioxidkolloiden deutlich erhöhen. Die Ausbildung einer vollständigen Bandlücke im Bereich sichtbaren Lichts, die damit zumindest theoretisch möglich ist, stellt die Motivation vieler Arbeiten auf diesem Gebiet dar.<sup>84,104,105</sup>



**Abbildung 1.10.**

Beispiel für die Verwendung eines durch Replizierung kristallisierter Kolloide hergestellten invertierten Opals aus  $\text{TiO}_2$  in einer Farbstoffsolarzelle. Der invertierte Opal ist direkt an eine aktive poröse  $\text{TiO}_2$ -Schicht gekoppelt und genau wie diese mit einem Rutheniumfarbstoff sensibilisiert (SEM Bild links). Die Verlängerung des Lichtweges durch Reflexion im Bereich der Bandlücke des invertierten Opals (b) führt zu einer verstärkten Effizienz der Solarzelle (IPCE) im Vergleich zu einer unter gleichen Bedingungen, aber ohne Reflektorschicht hergestellten (c). Die Effizienzsteigerung in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts wird durch den Verstärkungsfaktor  $\gamma$  (in blau) visualisiert (rechts).<sup>106</sup>

## Reflektoren und Sensorsysteme basierend auf kolloidalen Kristallen

Einer der wichtigsten Anwendungsbereiche von Kolloidkristallen liegt in der Lichtmanipulation. Die Grundlage hierfür bildet die von der Gitterkonstante des kolloidalen Kristalles abhängige Lichtreflektion (s. Abschnitt 1.3.1). Photonische Kristalle aus Polymer-, Siliziumdioxidkolloiden oder invertierten Systemen werden beispielsweise als Effektpigmente,<sup>107</sup> als Sensoren,<sup>108</sup> als optische Datenspeicher<sup>109</sup> oder als Selektivreflektoren<sup>110</sup> für unterschiedliche Systeme eingesetzt.

Innerhalb dieser Anwendungen stellt der Einsatz auf Kolloiden basierender photonischer Kristalle als wellenlängenselektive Reflektoren in Solarzellen ein Forschungsfeld von aktuellem Interesse dar. Solarzellen absorbieren in Abhängigkeit ihres Baumaterials und ihres Typs Licht innerhalb bestimmter Wellenlängenbereiche des Sonnenspektrums. Die absorbierten Photonen sorgen für eine Ladungstrennung in der aktiven Schicht der Solarzelle, die wiederum für den Aufbau einer elektrischen Spannung und eines elektrischen Stromes verantwortlich ist. Die Effizienz der Solarzelle hängt davon ab, wie hoch der so erzeugte Photostrom relativ zur eingestrahlt Lichtmenge ist. Die Verlängerung des Lichtweges durch Streuung oder Reflexion ist

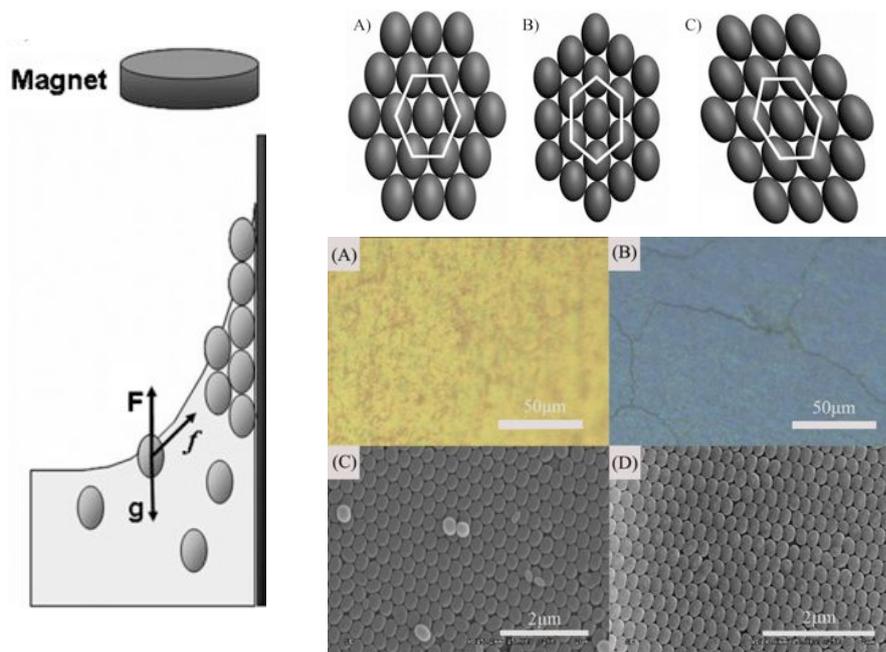
eine Möglichkeit den Photostrom und damit die Effizienz einer Solarzelle zu erhöhen. Theoretische und experimentelle Arbeiten zeigen, dass eine solche Effizienzsteigerung durch die Anbindung eines photonischen Kristalls an die Absorberschicht von Farbstoffsolarzellen möglich ist.<sup>106, 111, 112</sup> Daneben wurde auch diskutiert, invertierte Opale beispielsweise aus  $\text{TiO}_2$  als Absorberschichten zu nutzen. In diesem Fall soll die Lichtlokalisierung im Bereich der Kanten der photonischen Bandlücken ausgenutzt werden. Diese wird durch eine Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts mit Wellenlängen im Bereich der Bandkanten (so genannte langsame Photonen) hervorgerufen.<sup>113</sup> Opale und invertierte Opale besitzen den Vorteil, dass sie - je nach Gitterkonstante - nur in bestimmten Wellenlängenbereichen reflektieren. Ihr Einsatz ist also dort sinnvoll, wo die Solarzelle transparent bleiben soll. Farbstoffsolarzellen, deren Verwendung beispielsweise als farbige, lichtsammelnde Fensterverkleidungen diskutiert wird, bieten sich hier ebenso an wie Tandemsolarzellen, die aus Schichten von Solarzellen mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen bestehen.

In Abbildung 1.10 ist ein Beispiel für den Einsatz invertierter Opale in einer Farbstoffsolarzelle dargestellt. Die Autoren dieser Arbeit verglichen eine Standardzelle, bestehend aus einer mit einem Rutheniumfarbstoff sensibilisierten nanokristallinen  $\text{TiO}_2$ -Schicht, mit Zellen verschiedener Bauart, in die ein oder mehrere invertierte  $\text{TiO}_2$ -Opale integriert wurden. Abbildung 1.10 zeigt den Vergleich einer Standardzelle und einer Zelle mit angekoppeltem invertierten Opal. Auf der linken Seite ist ein SEM-Bild der aktiven Schicht und der angebundenen  $\text{TiO}_2$ -Replika dargestellt, auf der rechten Seite die Reflektion dieser Replika zusammen mit dem Vergleich der Effizienzen und dem Verstärkungsfaktor  $\gamma$ . Die Lichtreflektion durch den Opal führt im Bereich der Bandlücke zu einer Erhöhung der Effizienz.

Neben der Optimierung der optischen Eigenschaften der Opale (durch Kontrolle der Defektdichte, großflächige Homogenität u. ä.) müssen bei einer Integration derselben in ein Solarzellensystem oftmals material- oder strukturbedingte Eigenschaften des photonischen Kristalls eingestellt werden. Gerade wenn die Opalstruktur nicht nur als Reflektor, sondern auch als Absorberschicht dienen soll, müssen Faktoren wie Ladungsträgerbeweglichkeit, Oberfläche, Anbindungseffizienz eines sensibilisierenden Farbstoffs u. ä. ebenfalls berücksichtigt werden.

### **Kolloidkristalle aus anisotropen Kolloiden**

Die Verwendung anisotroper Kolloide zum Aufbau von Kristallen ist ein Forschungsbereich, der in den letzten Jahren stark an Bedeutung zugenommen hat. Neben der Erweiterung der erzeugbaren Kristallstrukturen stellen mögliche Verbesserungen der Eigenschaften eine Motivation



**Abbildung 1.11.**

Fabrikationsschema dreidimensionaler photonischer Kristalle aus magnetischen Ellipsoiden (links). Mögliche 2D-Packungen der Ellipsoide (rechts, oben) und resultierende Kolloidkristalle aus Ellipsoiden mit zwei verschiedenen Größen und Aspektverhältnissen jeweils unter dem optischen Mikroskop und SEM (rechts, unten).<sup>114</sup>

für diese Arbeiten dar. Für Dichtestpackungen aus ellipsoidförmigen Kolloiden wurde im Unterschied zu denen aus sphärischen Kolloiden die Möglichkeit, eine vollständige photonische Bandlücke im Bereich sichtbaren Lichts mit Materialien mit zugänglichen Brechungsindizes auszubilden, vorhergesagt.<sup>40</sup> Da aber die kontrollierte Kristallisation formanisotroper Kolloide durch die größere Anzahl an Packungsmöglichkeiten ein nicht unerhebliches Problem darstellt, sind bis dato mit Standardkristallisationsmethoden wie der vertikalen Kristallisation geordnete Kristalle nur in sehr geringer Ausdehnung hergestellt worden.<sup>115–117</sup>

Ein Ansatz, dieses Problem zu umgehen, liegt in der Kombination von Formanisotropie und funktioneller Anisotropie, die es erlaubt, die Orientierung der Kolloide während der Kristallisation beispielsweise durch Anlegen eines äußeren Feldes zu steuern. Eines der wenigen publizierten Beispiele, in denen dieses Konzept genutzt wurde, ist in Abbildung 1.11 dargestellt. Ellipsoide Kern-Schale-Kolloide aus einem magnetischen spindelförmigen  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kern und einer Schale aus  $\text{SiO}_2$  wurden hier unter Anlegung eines magnetischen Feldes über vertikale Kristallisation kristallisiert. Die resultierenden Strukturen zeigten über einen großen Bereich orientierte Ellipsoide in einer triklinen Dichtestpackung. Durch UV-Vis-Messungen konnte darüber hinaus eine von der Kolloidgröße abhängige Selektivreflektion der Kristalle nachgewiesen werden.<sup>114</sup>

## 1.4. Motivation und Zielsetzung

Polymerkolloide dienen unter anderem als Bausteine zur Erzeugung komplexer Strukturen mit vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten, von denen einige in der Einleitung angesprochen worden sind. Für eine erfolgreiche Anwendung ist allerdings oftmals die Kontrolle der chemischen Eigenschaften dieser Bausteine sowie - teilweise damit verknüpft - die Kontrolle der Orientierung und Kristallisation derselben nötig. In dieser Arbeit sollen sowohl Kolloide unterschiedlicher Form und Größe als auch Kolloidkristalle hergestellt werden. Die dabei verfolgten Ziele konzentrieren sich in zwei Forschungsbereichen, die sich folgendermaßen voneinander unterscheiden.

Der erste Teilbereich umfasst die Präparation von maßgeschneiderten Polymerkolloiden und Opalen für die Anwendung in Solarzellensystemen und wurde im Rahmen des DFG-Projektes Pak 88 („nanosun“) in Zusammenarbeit mit Projektpartnern aus verschiedenen Forschungsgruppen bearbeitet. Die Eigenschaften der Kolloide und der Kolloidkristalle sollen hierbei für konkrete Anwendungen optimiert werden. Die Arbeit beinhaltet damit einen starken ingenieurstechnischen Anteil. Im zweiten Teil der Arbeit sollen neue Wege zur chemischen Modifizierung formanisotroper Kolloide erschlossen werden, um die Möglichkeiten zur Erzeugung kolloidaler Kristalle aus formanisotropen Polymerkolloiden zu erweitern. Die Ziele der einzelnen Teilbereiche werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Durch die Ausnutzung der Möglichkeit, die Reflektion von Polymeropalen über die Kugelgröße der zur Kristallisation verwendeten Kolloide einzustellen, können optische Filter erzeugt werden, die als Selektivreflektoren dienen. Im DFG-Projekt Pak 88 soll mit Hilfe dieser Selektivreflektoren - ähnlich wie in den in der Einleitung genannten Konzepten - eine Erhöhung der Effizienzen von Solarzellen erreicht werden. Vorwiegend werden dabei zwei Solarzellensysteme bearbeitet: zum einen Solarzellensysteme auf der Basis von Fluoreszenzkollektoren, zum anderen Tandemsolarzellen, bestehend aus zwei Absorptionsschichten (aus amorphem und mikrokristallinem Silizium). Die Arbeiten zu diesen Projekten werden in den Kapiteln 2 und 3 besprochen, in denen auch auf die Solarzellenkonzepte näher eingegangen wird.

Um eine sinnvolle Integration der Opale zu ermöglichen, müssen Polymeropale hoher Reflektivität mit definierter Reflektionswellenlänge hergestellt werden. Damit ist es nicht nur nötig, monodisperse Kolloide unter möglichst präziser Kontrolle der Kolloidgröße im großen Maßstab zu synthetisieren, sondern deren Kristallisation so zu optimieren, dass großflächige und qualitativ möglichst hochwertige Opalfilme erhalten werden können. Aufbauend auf Vorarbeiten aus der Arbeitsgruppe soll darüber hinaus die chemische und thermische Beständigkeit der Opal-

filme durch eine entsprechende chemische Modifizierung der Polymerkolloide erhöht werden, um die Verwendbarkeit der Reflektoren in Solarzellen zu verbessern.

Durch eine eingehende Charakterisierung sollen limitierende Faktoren für die Qualität, also Reflektivität und optische Transparenz, der Opalfilme in Abhängigkeit der Kristallisationsparameter und der verwendeten Kristallisationsmethode untersucht werden.

Für die Anwendung in der Tandemsolarzelle ist der Einbau der Opalstruktur zwischen den beiden Absorberschichten geplant. Hierzu muss diese Struktur eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um einen elektrischen Kontakt zwischen den Absorberschichten zu gewährleisten. Dies soll durch die Herstellung invertierter Opale aus halbleitenden Materialien, für deren Synthese Opale aus Polymerkolloiden als Template dienen, erreicht werden. Die invertierten Opale müssen dabei nicht nur leitfähig sein, sondern wie die Polymeropale eine hohe optische Qualität besitzen. Um neben diesen Anforderungen die Reflektionswellenlänge derselben im gewünschten Bereich einstellen zu können, muss eine geeignete Invertierungsmethode gefunden und optimiert werden.

Der zweite Aufgabenbereich liegt in der Herstellung und Funktionalisierung formanisotroper Kolloide und wird im Kapitel 4 behandelt. Das wesentliche Problem bei der Erzeugung „geordneter“ Strukturen aus formanisotropen Partikeln liegt darin, deren Orientierung zu kontrollieren. Formanisotrope Kolloide mit entsprechend funktionalisierten Kompartimenten könnten sich allerdings mit Hilfe äußerer Stimuli, z. B. in magnetischen oder elektrischen Feldern, ausrichten lassen. Mit Hilfe von Heterophasenpolymerisationstechniken sollen Kolloide hergestellt werden, in denen Formanisotropie und funktionelle Anisotropie kombiniert sind. Die Synthese soll zu einheitlichen, variabel - möglichst orthogonal - funktionalisierbaren Partikeln führen, deren Größe prinzipiell im Bereich zwischen einigen hundert Nanometern und mehreren Mikrometern einstellbar ist. Schließlich soll versucht werden, über eine Ausrichtung funktionalisierter, formanisotroper Partikel eine kontrollierte Kristallisation zu erreichen.

## **2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden**

Der Einsatz von Opalen als Selektivreflektoren erfordert auf der einen Seite die Einstellung der Bandlücke auf die angestrebte Wellenlänge und auf der anderen Seite eine möglichst intensive Reflektion bei gleichzeitig geringer Streuung. Die Ausprägung der Bragg-Reflektion hängt von der Perfektion des Kolloidkristalls ab. Für die Herstellung eines möglichst perfekten Kristalls sind dabei mehrere Schritte nötig: (1.) die Synthese monodisperser Kolloide und (2.) die Kristallisation dieser Kolloide unter möglichst optimierten Bedingungen. Auf die Experimente, die in dieser Hinsicht unternommen wurden, wird im folgenden Kapitel eingegangen. Hierbei wird zunächst die Synthese der Kolloide besprochen.

Die Anforderungen an die herzustellenden Kolloide bestanden in erster Linie in einer möglichst hohen Monodispersität bei gleichzeitiger Möglichkeit der Kugelgrößenkontrolle. Für einige Anwendungen war es daneben nötig, eine mechanische und chemische Stabilisierung der Kugeln und Opalfilme zu erreichen. So wurden funktionelle Kern-Schale-Kolloide zur Herstellung freistehender Filme (s. Abschnitt 2.3.3) genutzt und vernetzte Kolloide mit höherer Temperaturstabilität und chemischer Resistenz synthetisiert, um die Möglichkeiten für die Herstellung von Opalfilmen über Aufschleudern (s. Abschnitt 2.2.5) sowie von invertierten Opalen (s. Abschnitt 3.1) zu erweitern. Vernetzte, über Emulsionspolymerisation hergestellte Polymerkolloide dienen auch als Basis zur Darstellung formanisotroper Kolloide im Submikrometerbereich (s. Abschnitt 4.1.3).

### **2.1. Synthese monodisperser Kolloide mittels emulgatorfreier Emulsionspolymerisation**

Um die genannten Anforderungen an Monodispersität und Kontrolle der Kugelgröße zu erfüllen, wurden zunächst PMMA-Kolloide mittels emulgatorfreier Emulsionspolymerisation hergestellt.

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

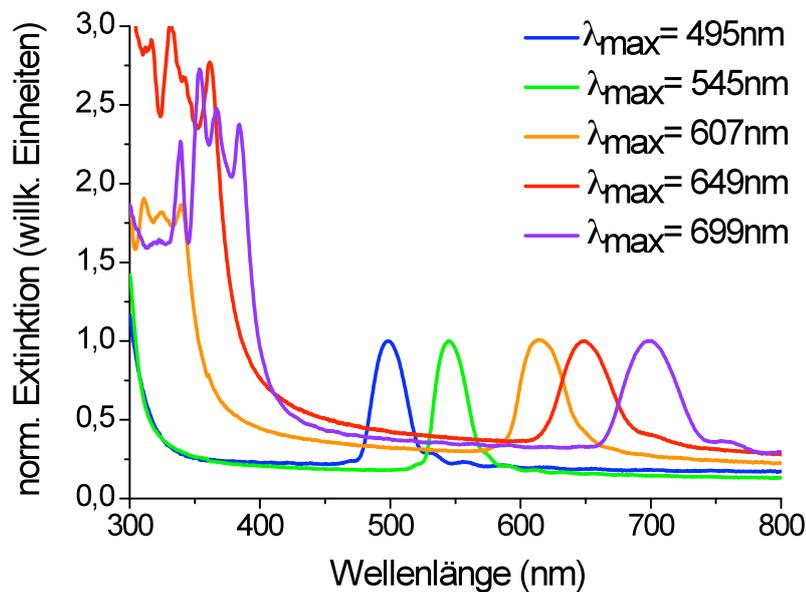
---

**Tabelle 2.1.**

Auflistung repräsentativer Syntheseansätze für PMMA-Kolloide unterschiedlicher Größe

Probe	Ansatzgröße	Monomerkonzentration	Kugelgröße	$\lambda_{max}$
P1	150 mL	0,30 mol/L	222 nm	495 nm
P2	150 mL	0,48 mol/L	245 nm	545 nm
P3	150 mL	0,53 mol/L	273 nm	607 nm
P4	150 mL	0,54 mol/L	292 nm	649 nm
P5	150 mL	0,90 mol/L	314 nm	699 nm
P6	1200 mL	0,86 mol/L	313 nm	697 nm
P7	150 mL	0,97 mol/L	339 nm	754 nm
P8	1200 mL	1,17 mol/L	363 nm	807 nm

Aus früheren Arbeiten war dabei bekannt, dass bei gegebener Temperatur und Initiatorkonzentration die Größe über das Monomer-zu-Wasser Verhältnis eingestellt werden kann.<sup>31</sup> Eine Adaption dieser Methode erschien aufgrund der in dieser Arbeit beschriebenen geringen Empfindlichkeit der erhaltenen Kugelgröße von Varianzen wie in der verwendeten Initiatorkonzentration sinnvoll. Für die Polymerisationen wurde Kaliumperoxodisulfat als Initiator, Reinstwasser als Lösungsmittel und variable Mengen Methylmethacrylat verwendet. Die Polymerisationen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C und einer Initiatorkonzentration von 12 mmol/L durchgeführt. Durch gelegentliche Entnahme kleiner Probenmengen, die zu Opalfilmen kristallisiert und mittels UV-Vis-Spektroskopie vermessen wurden, konnte das Kugelwachstum beobachtet werden (siehe unten). Der Umsatz war je nach eingesetzter Monomermenge innerhalb von 1 bis 3 h vollständig. In Abhängigkeit der benötigten Kolloidmenge wurden für die Synthese verschiedene Ansatzgrößen verwendet. In Tabelle 2.1 sind einige dieser Ansätze zusammen mit der zur Einstellung der Kugelgröße verwendeten Monomerkonzentration (Monomermenge pro Wasservolumen) zusammengestellt. Die Größenbestimmung erfolgte hierbei über die Position der über UV-Vis-Spektroskopie gemessenen Bragg-Reflektion mit Hilfe von Gleichung (1.5). Einige der hierzu herangezogenen Extinktionsspektren sind in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Spektren gehören zu den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Proben P1 bis P5. Der geringe Anstieg des

**Abbildung 2.1.**

UV-Vis-Messungen von Opalfilmen der mittels SFEP hergestellten Polymerkolloidchargen P1 bis P5 aus Tabelle 2.1.

Streuuntergrundes zu kürzeren Wellenlängen, die zu beobachtenden Fabry-Pérot-Interferenzen sowie die starke Ausprägung der Bragg-Reflexe höherer Ordnung sind hier ein Zeichen für die hohe Qualität der Kristalle entsprechend den Ergebnissen früherer Arbeiten aus dieser Gruppe.<sup>32,118</sup> Die Kristallqualität ist ein starkes Indiz für die hohe Monodispersität der Kolloide. Zur Überprüfung der Kugelgröße und der Größeneinheitlichkeit wurden einige Chargen zusätzlich mittels SEM bzw. mit Hilfe eines Particle Sizers der Firma Nicomp charakterisiert. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten dabei hoch geordnete Dichtestpackungen aus einheitlichen Kolloiden (vgl. Abbildung 2.21). Bei der Charakterisierung mittels Particle Sizer beruht die Größenbestimmung auf der Auswertung von Messwerten aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen bei einem festen Winkel. Der Polydispersitätsindex (PDI) wurde aus dem Quotienten der gemessenen zahlen- und gewichtsgemittelten Kugelgrößen bestimmt ( $\text{PDI} = d_w/d_n$ ). In Tabelle 2.2 sind die Ergebnisse dieser Messungen für drei verschiedene Kugelgrößen zusammengestellt. Die über SEM und UV-Vis-Spektroskopie bestimmten Kugelgrößen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung überein. Die über Lichtstreuung ermittelten hydrodynamischen Durchmesser sind etwas größer als die mittels UV-Vis-Spektroskopie und SEM bestimmten Kugelgrößen getrockneter Proben. Die niedrigen PDI-Werte zeigen hier die enge

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

**Tabelle 2.2.**

Messergebnisse für die mit verschiedenen Methoden durchgeführte Kugelgrößenbestimmung repräsentativer Kolloidsuspensionen.

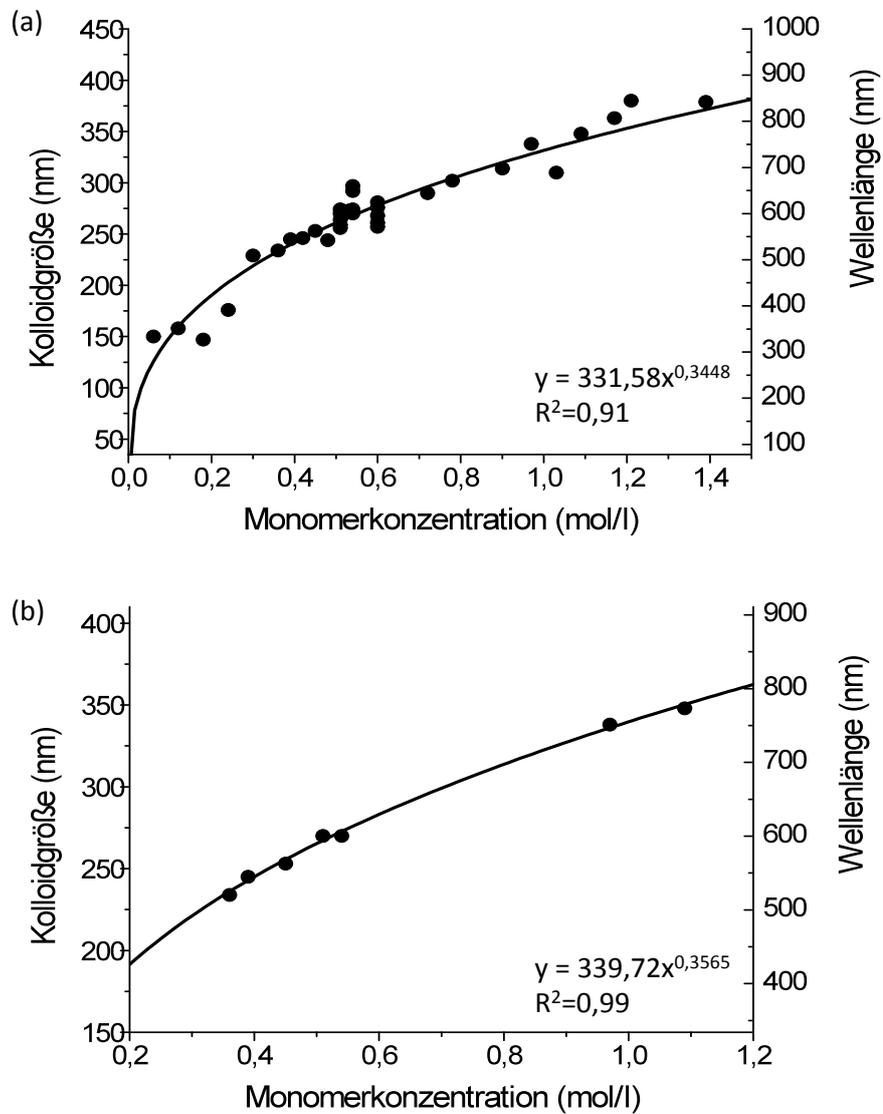
Probe	Methode				
	UV-Vis-Spektroskopie $\lambda_{max}$	Durchmesser	SEM Durchmesser	Particle Sizer Durchmesser	PDI
P2	545 nm	245 nm	239 nm	276 nm	1,063
P4	649 nm	292 nm	290 nm	345 nm	1,049
P7	754 nm	339 nm	334 nm	419 nm	1,016

Größenverteilung der hergestellten Kolloide. Somit sind diese gut für die Herstellung qualitativ hochwertiger Opale geeignet.

Für die Einstellung der Kolloidgröße muss man berücksichtigen, dass bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation die Mizellenbildung, aus denen die Polymerpartikel wachsen, wie beschrieben in der wässrigen Phase stattfindet. Der größte Teil des Monomers liegt dabei zu Beginn der Reaktion in Monomertröpfchen vor und hat, da nicht in der wässrigen Phase gelöst, keinen Einfluss auf deren Bildung. Unter dieser Voraussetzung sollte man oberhalb einer bestimmten Konzentration, die von der Löslichkeit des Monomers in der Wasserphase abhängig ist, die Kugelgröße mit der dritten Wurzel des zugesetzten Monomervolumens skalieren ( $d \sim \sqrt[3]{V}$ ). Deshalb sollte folgender Zusammenhang zwischen der Monomerkonzentration in der Wasserphase und der erhaltenen Kugelgröße gelten:

$$d = a \times c^{\frac{1}{b}} \quad (2.1)$$

mit dem Kugeldurchmesser  $d$ , dem Monomerkonzentration  $c$  und zwei Konstanten  $a$  und  $b$ . Hierbei ist idealerweise  $b = 3$ . Die Abhängigkeit der Kugelgröße von den in den durchgeführten Emulsionspolymerisationen eingesetzten Monomermengen ist in Abbildung 2.2 grafisch dargestellt. Ein Anfitzen der Daten aus Abbildung 2.2 (A) mit einer entsprechenden Gleichung führt zu Werten von  $a = 331,6$  und  $b = 2,9$ . Das bestätigt den erwarteten kubischen Zusammenhang. Bei einer entsprechenden Kalibration ist damit die Kugelgröße über die verwendete Monomermenge vorhersagbar. Die Abweichung der Kolloidgröße von der Vorhersage lag bei den durchgeführten Reaktionen im Einklang mit der in der Literatur angegebenen Genauigkeit<sup>31,32</sup> bis auf wenige Ausnahmen bei unter 20 nm. Diese Abweichung liegt nicht zuletzt dar-



**Abbildung 2.2.**

Zusammenhang zwischen Kugelgröße, Monomerkonzentration und Reflektionswellenlänge der korrespondierenden Opalfilme für Emulsionspolymerisation aus verschiedenen Ansatzgrößen (a) und unter identischen Bedingungen (b).

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

**Tabelle 2.3.**

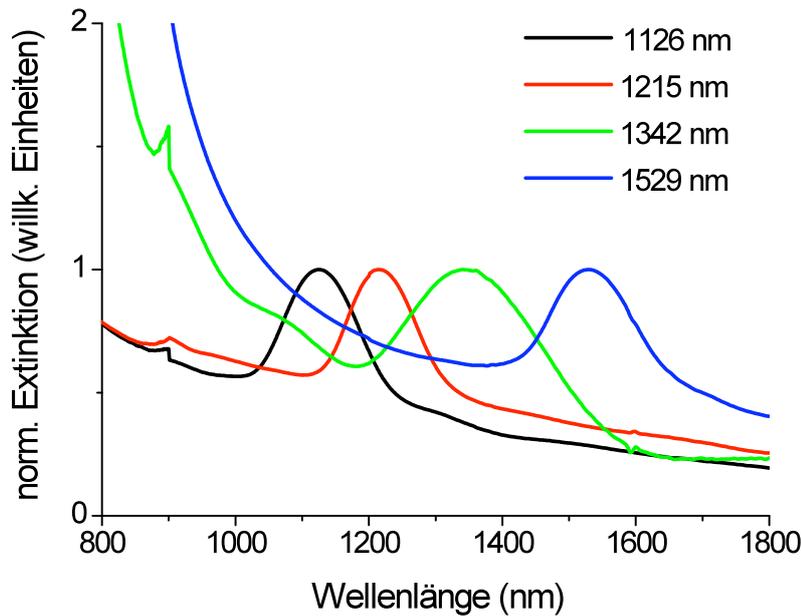
Repräsentative Ansätze zur Herstellung großer Kolloide über Fütterungspolymerisation durch portionsweise Zugaben von Monomer (P9 und P10) bzw. kontinuierliche Zugabe von Monomer zu vorgelegten Saatpartikeln (P11 und P12). Für die Kugelgrößenberechnung wurde ein vollständiger Umsatz angenommen.

Probe	Ansatzgröße	Kugelgröße (Saat)	Masse (Saat)	Volumen (MMA)	Kugelgröße (gemessen)	Kugelgröße (berechnet)
P9 <sup>a</sup>	150 mL	-	-	30 + 75 mL	690 nm	630 nm
P10 <sup>a</sup>	150 mL	-	-	40 + 60 mL	603 nm	630 nm
P11 <sup>b</sup>	150 mL	362 nm	5 g	15 mL	570 nm	565 nm
P12 <sup>b</sup>	150 mL	362 nm	2,5 g	15 mL	615 nm	680 nm

<sup>a</sup>Polymerisation der zu Beginn vorgelegten Monomermenge durch Zusatz von 10 mL 10%iger KPS-Lösung. Nach einstündiger Polymerisation portionsweise Zugabe des restlichen Monomers (15 mL alle 45 min)

<sup>b</sup>mit 0,5 g KPS und 0,02 g NaPSS. Initiierung durch Zugabe des Monomers mit 2,5 mL/h.

an, dass sich Varianzen in den Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Ansatzgrößen durch die Verwendung unterschiedlicher Apparaturaufbauten nicht vollständig vermeiden lassen. Unter identischen Bedingungen durchgeführte Reaktionen ergaben hier etwas andere Ergebnisse. Das wird in Abbildung 2.2 (B) illustriert. Die entsprechenden Reaktionen wurden in einem 500 mL-Dreihalskolben mit 150 mL Reinstwasser, einer Rührgeschwindigkeit von  $400 \text{ Umin}^{-1}$  und einer Reaktionstemperatur von  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  für 2,5 h durchgeführt. Die zugesetzte Menge an Methylmethacrylat wurde dabei zwischen 6 und 18 mL variiert. Hier ergeben sich Werte von  $a = 339,7$  und  $b = 2,8$  für die entsprechende Fitkurve. Die Abweichung der einzelnen Kugelgrößen von dieser Kurve liegt unter 5 nm. Dies erlaubt eine hinreichende Kontrolle über die Kugelgröße und damit auch über die Reflektion der in späteren Experimenten verwendeten Opalfilmen. Durch Variation des Verhältnisses von Monomer zu Wasser im Bereich zwischen 150 zu 1 und etwa 3,5 zu 1 (Konzentrationen von 0,06 bis etwa 2,5 mol/L) konnten monodisperse Kolloide im Größenbereich zwischen 150 und etwa 450 nm hergestellt werden. Die Bragg-Reflektion von Opalfilmen aus diesen Kolloiden deckt einen Bereich von etwa 300 bis etwa 1000 nm ab. Für die Synthese größerer Kolloide wurde eine Fütterungspolymerisation verwendet, bei der ein Teil des Monomers entweder über eine Spritzenpumpe oder portionsweise zugesetzt wurde. Diese Vorgehensweise sollte eine Koagulation der Kolloide durch ein zu hohes Monomer-zu-Wasser-Verhältnis zu Beginn der Reaktion verhindern. Die zunächst entstehenden Kolloide

**Abbildung 2.3.**

NIR-Aufnahmen von Polymerfilmen aus Kolloiden im Größenbereich von 500 bis 700 nm.

dienen dabei als Saatpartikel, auf die das im zweiten Schritt zugesetzte Monomer aufpolymerisiert. Hiermit wurden Kolloide mit Größen bis etwa 700 nm synthetisiert. Opalfilme aus Kugeln dieser Größe sind zum einen dadurch interessant, dass Bragg-Reflexe höherer Ordnung in den sichtbaren Lichtbereich rücken, zum anderen dadurch, dass sie Licht unter flachen Winkeln beugen können (vgl. Abbildung 2.23). Sie wurden in Kooperation mit der Universität Halle zur Herstellung von 3D-Bragg-Beugungsgittern aus invertierten Opalen zur Lichtwegverlängerung in Tandemsolarzellen verwendet. Um die Kugelgröße auf den gewünschten Wert einzustellen, wurden dabei die Größe der Kolloide mit Hilfe der Gleichung 2.1 über die anfangs zugesetzte Monomermenge abgeschätzt und die noch zuzufügende Monomermenge über folgende Gleichung berechnet:

$$d_2 = d_1 \cdot \sqrt[3]{1 + \frac{m_2 U_2}{m_1}} \quad (2.2)$$

mit dem erwarteten Kugeldurchmesser  $d_2$ , der zugesetzten Monomermenge  $m_2$ , dem erwarteten Umsatz  $U_2$  sowie dem Durchmesser  $d_1$  und der Masse  $m_1$  der Saatkolloide. Bei einigen Ansätzen wurde eine Saatpartikelmenge mit Kolloiden bekannter Größe zusammen mit Kaliumperoxodisulfat (KPS) und etwas Natrium-*para*-styrolsulfonat (NaPSS) vorgelegt und die berechnete Monomermenge über eine Spritzenpumpe zugeführt. Die Bedingungen einiger Ansätze sind zusammen mit den Ergebnissen in der Tabelle 2.3 aufgeführt. Bei vielen Ansätzen

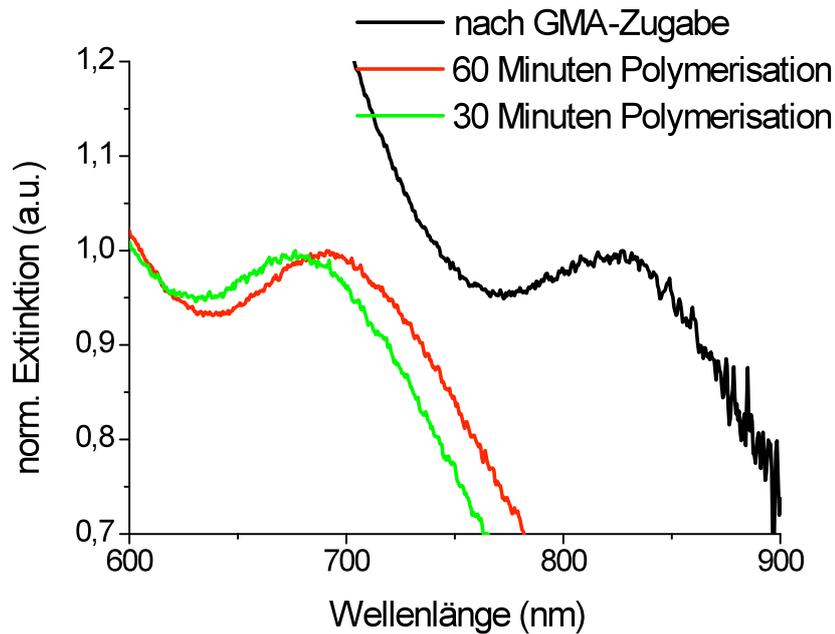
konnte dabei die Kugelgröße recht genau vorhergesagt werden. Abweichungen sind vermutlich auf unvollständige Umsätze oder fehlerhafte Einwaagen zurückzuführen. Zur besseren Kontrolle wurde die Kugelgröße vor dem Ende der Reaktion durch Entnahme kleiner Proben und Vermessen der hieraus kristallisierten Opale überprüft. Da bei Kugeln dieser Größe die Bragg-Reflektion erster Ordnung außerhalb des Messbereichs des standardmäßig verwendeten UV-Vis-Spektrometers lag, wurde für deren Detektion ein UV-Vis/NIR-Spektrometer der Firma Jasco verwendet. In Abbildung 2.3 sind NIR-Spektren einiger Opalfilme aus so hergestellten Kugeln mit Kolloidgrößen zwischen 500 und 700 nm zu sehen. Alternativ konnte bei qualitativ hochwertigen Filmen die Größe der Kolloide auch über die Positionen der Bragg-Reflexe höherer Ordnung ausgerechnet werden.<sup>32</sup> Insgesamt wurden damit Kolloide hergestellt, deren Opalfilme einen Reflektionsbereich von etwa 300 bis etwa 1500 nm abdecken.

### 2.1.1. Erhöhung der chemischen und thermischen Stabilität

Eine Limitierung für die Verwendung von Opalfilmen aus Polymerkolloiden in optischen Bauteilen - z. B. als Selektivreflektoren in Solarzellen - liegt in deren geringer Resistenz gegenüber mechanischer und thermischer Belastung. Eine Möglichkeit, diese Resistenz zu erhöhen besteht in der Vernetzung der Kolloide. In Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>83,119</sup> wurden hierbei zwei Strategien verfolgt, die im Folgenden beschrieben werden.

Im ersten Ansatz wurde das vernetzbare Monomer Glycidylmethacrylat (GMA) in die Kugeln eingebracht. Das geschah vornehmlich in Form von Kern-Schale-Kolloiden, wobei der Kern aus PMMA und die Schale aus GMA besteht. Unter Erhitzen kann eine ringöffnende Polymerisation des Glycidylmethacrylats erreicht werden. Dies erlaubt nicht nur eine interne Vernetzung sondern auch eine Bildung von Vernetzungspunkten zwischen kristallisierten Kugeln und damit eine mechanische Stabilisierung der entsprechenden Opalfilme.<sup>30</sup> Dies ist von großer Bedeutung für die Anwendungsmöglichkeiten solcher Filme in Solarzellen. Durch die Verwendung von Kern-Schale-Kolloiden konnte in dieser Arbeit beispielsweise die Herstellung freischwimmender Opalfilme realisiert werden (vgl. Kapitel 2.3.3).

Bei der Synthese werden zunächst Kolloide aus PMMA hergestellt und nach vollständigem Umsatz des hierzu eingesetzten MMA durch Zusatz des weiteren Monomers die Polymerisation der Schale erreicht. Durch die niedrige Erweichungstemperatur des Polyglycidylmethacrylats von 63 °C<sup>120</sup> und der gleichzeitigen Vernetzung der GMA-Gruppen kommt es bei den für die Synthese der PMMA-Kolloide verwendeten Reaktionstemperaturen von 90 °C zur Koagulation. Deshalb ist eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 80 °C entweder von Beginn an oder vor der Zugabe des GMA nötig. Ähnlich wie bei der Synthese der großen PMMA-Kolloide über



**Abbildung 2.4.**

Verschiebung der Bragg-Reflektion während der Polymerisation von Kern-Schale-Kolloiden aus PMMA und GMA. Nach 60 min Reaktionszeit ist das Wachstum des Kerns abgeschlossen. Die Zugabe des GMA führt zu einer weiteren Verschiebung der Reflektion des entsprechenden Opalfilms.

**Tabelle 2.4.**

Auswahl synthetisierter PMMA-co-GMA Kern-Schale-Kolloide. Die verwendete Reaktionstemperatur beträgt 80 °C. Das Glycidylmethacrylat wurde nach Umsatz des Methylmethacrylats zugesetzt.

Probe	Ansatzgröße	Volumen (MMA)	Volumen (GMA)	$\lambda_{max}$	Kugelgröße
P13	150 mL	6 mL	0,6 mL	516 nm	209 nm
P14	150 mL	8,5 mL	0,85 mL	647 nm	291 nm
P15	150 mL	10 mL	3 mL	658 nm	296 nm
P16	150 mL	15 mL	5,5 mL	> 900 nm	> 400 nm

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

**Tabelle 2.5.**

Repräsentative Ansätze zur Herstellung vernetzter Kolloide. Die Reaktionen wurden in 150 mL Reinstwasser entweder ohne Zusätze oder mit Zusatz von Toluol, Natrium-para-Styrolsulfonat (NaPSS) oder Acrylsäure (AA) durchgeführt. Die Kugelgröße in Ansatz P24 wurde mit SEM bestimmt. Eine Kristallisation dieser Kolloide zu einem Opalfilm mit einer messbaren Bragg-Reflektion war nicht möglich.

Probe	Vernetzer (mol%)	Monomervolumen	Zusatz	Kugelgröße	$\lambda_{max}$
P17	EGDMA (2,8 mol%)	8,5 mL	ohne	250 nm	557 nm
P18	EGDMA (5 mol%)	10 mL	ohne	283 nm	629 nm
P19	EGDMA (5 mol%)	10 mL	0,1 g NaPSS <sup>a</sup>	275 nm	610 nm
P20	EGDMA (5 mol%)	10 mL	0,5 mL AA	276 nm	615 nm
P21	EGDMA (5 mol%)	10 mL	10 mL Toluol	330 nm	734 nm
P22	EGDMA (7,5 mol%)	5,5 mL	5,7 mL Toluol	229 nm	510 nm
P23	EGDMA (10 mol%)	5,7 mL	5,7 mL Toluol	245 nm	546 nm
P24	EGDMA (15 mol%)	6,1 mL	5,7 mL Toluol	ca. 200 nm	-

<sup>a</sup>5 min nach der Initiierung als 0,2 Gew.%ige Lösung innerhalb einer Stunde zugegeben

Fütterungspolymerisation kann das Wachstum der Schale mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden. In Abbildung 2.4 ist hierfür ein Beispiel gezeigt. Für die entsprechende Synthese wurden zwei Volumenanteile MMA (für die Synthese des Kerns) und ein Volumenanteil GMA (für die Synthese der Schale) verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 60 min ist das Wachstum des Kerns aus PMMA abgeschlossen. Die danach erfolgende Zugabe des GMA führt nach einer Reaktionszeit von weiteren 60 min zu einer Verschiebung der Bragg-Reflektion von 691 zu 823 nm, was einer Zunahme der Kugelgröße von etwa 60 bis 70 nm entspricht. Das entspricht einem Volumenanteil der Schale von etwa 40% des Gesamtvolumens. Wie bei der Homopolymerisation von MMA ist die Kugelgröße der Kern-Schale-Kolloide von der zugesetzten Monomermenge abhängig. Einige der durchgeführten Synthesen sind in der Tabelle 2.4 mit den Reaktionsbedingungen und Ergebnissen zusammengestellt.

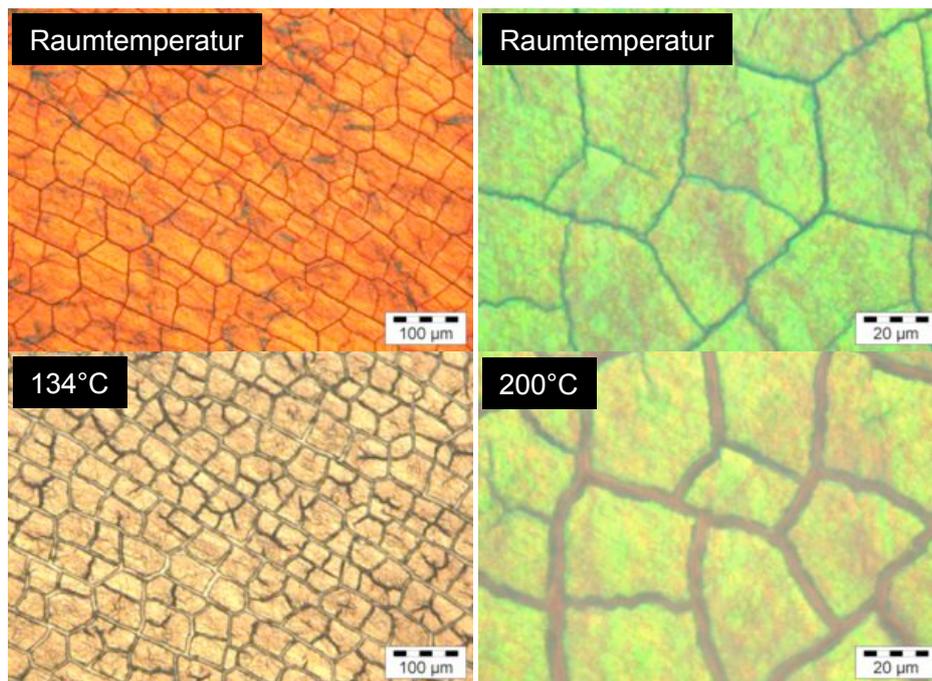
**Tabelle 2.6.**

Eigenschaften vernetzter Kolloide (Synthese unter Zusatz von Toluol als Regler).

Probe	Vernetzer (mol%)	Gelanteil	Erweichungstemperatur
P2	unvernetzt	-	ca. 134 °C
P21	EGDMA (5 mol%)	ca. 23%	ca. 145 °C
P22	EGDMA (7,5 mol%)	ca. 50%	ca. 188 °C
P23	EGDMA (10 mol%)	ca. 77%	> 200 °C

Im zweiten Ansatz wurde der Vernetzer Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) direkt in die Kugeln einpolymerisiert. Die Vernetzung führt dabei zu einer höheren thermischen und chemischen Stabilität der erhaltenen Kolloide. Allerdings sind unter den für die Homopolymerisation von MMA verwendeten Bedingungen die Kolloidsuspensionen nur bis zu einem gewissen Anteil (etwa 5 mol%) an EGDMA stabil. Dadurch, dass die Polymerketten durch Quervernetzung zu schnell wachsen, um durch die polaren Kopfgruppen stabilisiert zu werden, führt eine zu hohe Konzentration zur Koagulation und zu vollkommen polydispersen Systemen. Um noch höhere Anteile an Vernetzer einzubauen, wurden der Monomermischung zum einen Toluol als Regler, zum anderen ionische Comonomere wie Natrium-*para*-Styrolsulfonat (NaPSS) und Acrylsäure (AA) zugesetzt. Hiermit gelang es die Dispersionen auch mit höheren Vernetzeranteilen stabil zu halten. Mit Toluol als Regler konnten stabile Dispersionen bei einem Vernetzeranteil von bis zu 15 mol% erhalten werden. Monodisperse Kolloide waren dabei bis zu einem Vernetzeranteil von 10 mol% EGDMA herstellbar. In der Tabelle 2.5 sind einige der durchgeführten Ansätze mit den Reaktionsbedingungen und den erhaltenen Kugelgrößen aufgeführt.

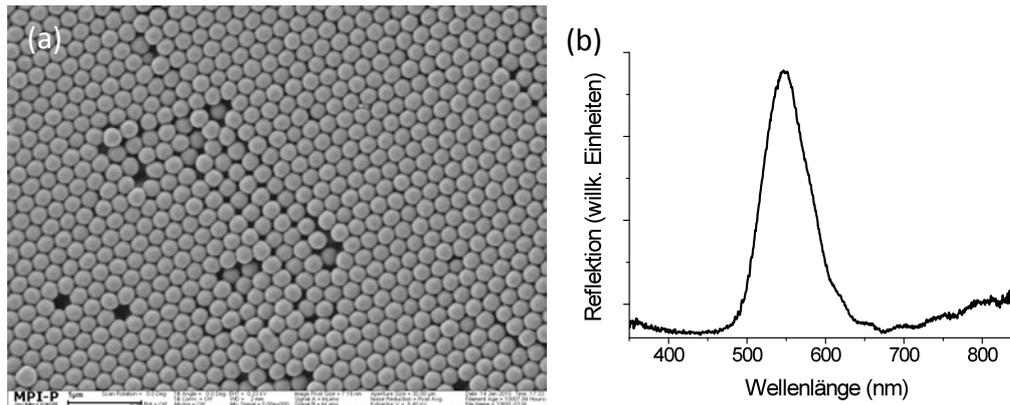
Um den Einfluss des Vernetzers auf die chemische Stabilität zu untersuchen, wurde der Gelanteil der Polymere durch Herauslösen der löslichen Anteile mit Tetrahydrofuran und anschließendes Auswiegen der Polymerreste bestimmt. Die Werte für die mit Toluol als Regler durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 2.6 dargestellt. Ab einem Vernetzeranteil von etwa 10 mol% zeigt sich eine fast vollständige Unlöslichkeit des Polymers. Die thermische Resistenz wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>32,83</sup> durch Erhitzen der kristallisierten Opalfilme bestimmt. Diese zeigen eine von der Kugelgröße abhängige Reflektionsfarbe, die beim Erweichen des Polymers und dem Zusammensintern der Kolloide verschwindet. Die Temperatur, bei



**Abbildung 2.5.**

Mikroskopbilder von Opalfilmen aus unvernetzten Kolloiden (links) und vernetzten Kolloiden (10 mol% EGDMA; rechts) bei unterschiedlichen Temperaturen.

der das vollständige Verschwinden der Reflektionsfarbe festgestellt wurde, wurde als Erweichungstemperatur definiert. Opalfilme aus den Kolloiden mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden wurden mit einem Heiztisch bei einer Heizrate von 4 °C/min auf Temperaturen von über 200 °C erhitzt und mit Hilfe eines optischen Mikroskops beobachtet. In Abbildung 2.5 sind Mikroskopbilder von Opalfilmen aus Kolloiden mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Der Film aus unvernetzten Kolloiden verliert schon bei 134 °C seine Reflektionsfarbe vollständig, der aus vernetzten Kolloiden bestehende Film dagegen behält diese auch bei Temperaturen von 200 °C. Lediglich die während der Filmherstellung auftretenden Trocknungsrisse sind durch das Verdunsten der letzten Wasserreste und das leichte Zusammensintern der Kolloide etwas vergrößert. Die gute Ordnung der kristallisierten vernetzten Kolloide zeigt sich in SEM-Aufnahmen dieses Opalfilms (vgl. Abbildung 2.6 (a)). Eine Selektivreflektion war in Reflektionsspektren, die von den aus hochvernetzten Kolloiden hergestellten Opalfilmen aufgenommen wurden, messbar (vgl. Abbildung 2.6 (b)). Obwohl die Brillanz der Opalfilme mit zunehmenden Vernetzergehalt etwas abnimmt, sind somit prinzipiell thermisch stabile Selektivreflektoren aus Polymerkolloiden zugänglich.



**Abbildung 2.6.**

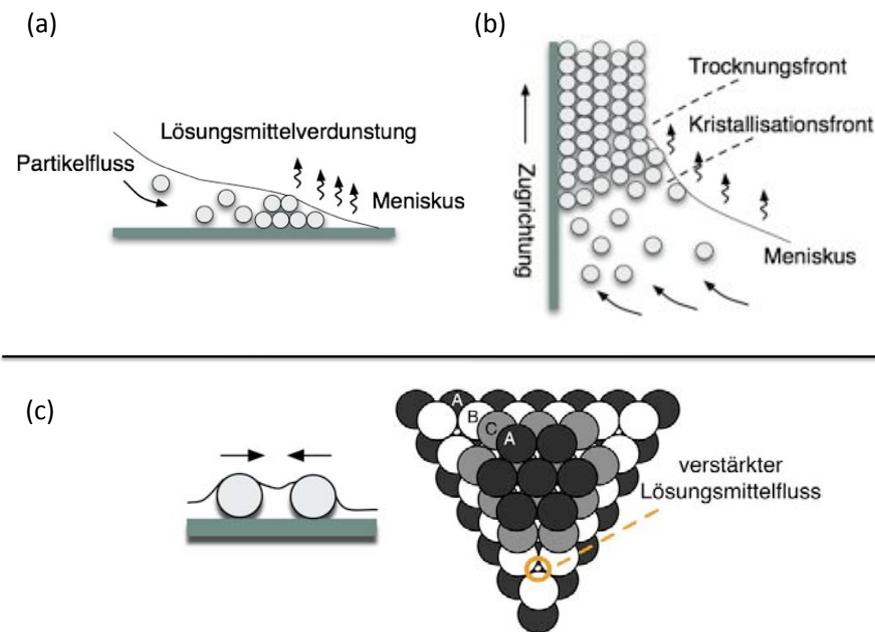
(a) SEM-Aufnahme eines Opalfilms aus Kolloiden mit 10 mol% Vernetzer (EGDMA) und entsprechendes Reflektionsspektrum (b).

## 2.2. Herstellung von Opalfilmen aus Polymerkolloiden

Die Kristallisation monodisperser Polymerkolloide, deren Synthese in den vorherigen Abschnitten beschrieben worden ist, führt unter geeigneten Bedingungen zu Polymeropalen. Die Kolloide gehen dabei von der dispergierten Phase in eine feste Phase über und ordnen sich in einer Dichtestpackung an. Die kubische Dichtestpackung stellt hierbei die thermodynamisch stabilste Packungsart dar und wird in Opalfilmen als vorherrschende Struktur beobachtet.<sup>3,5</sup>

Für eine hohe Kristallqualität, d. h. eine gute Ordnung dieser Dichtestpackung, ist eine hohe Einheitlichkeit der Kolloide Voraussetzung. Allerdings wird der Ordnungsprozess der Kolloide ebenfalls stark von Faktoren wie beispielsweise der Verdampfungsrate des Lösungsmittels, der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates oder der Größe der verwendeten Kolloide beeinflusst. Da gerade photonische Eigenschaften stark von der Perfektion des Kristalls abhängig sind, war für die geplanten Anwendungen der Opalfilme als Selektivreflektoren die Optimierung der Kristallisationsbedingungen von großer Bedeutung. Gleichzeitig sollte eine Kontrolle der Schichtdicke und eine gute Homogenität der Opalfilme erreicht werden. Hierzu wurden verschiedene Kristallisationsmethoden genutzt und die erhaltenen Opalfilme einer eingehenden Charakterisierung unterzogen. Auf beides soll im folgenden Kapitel eingegangen werden.

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

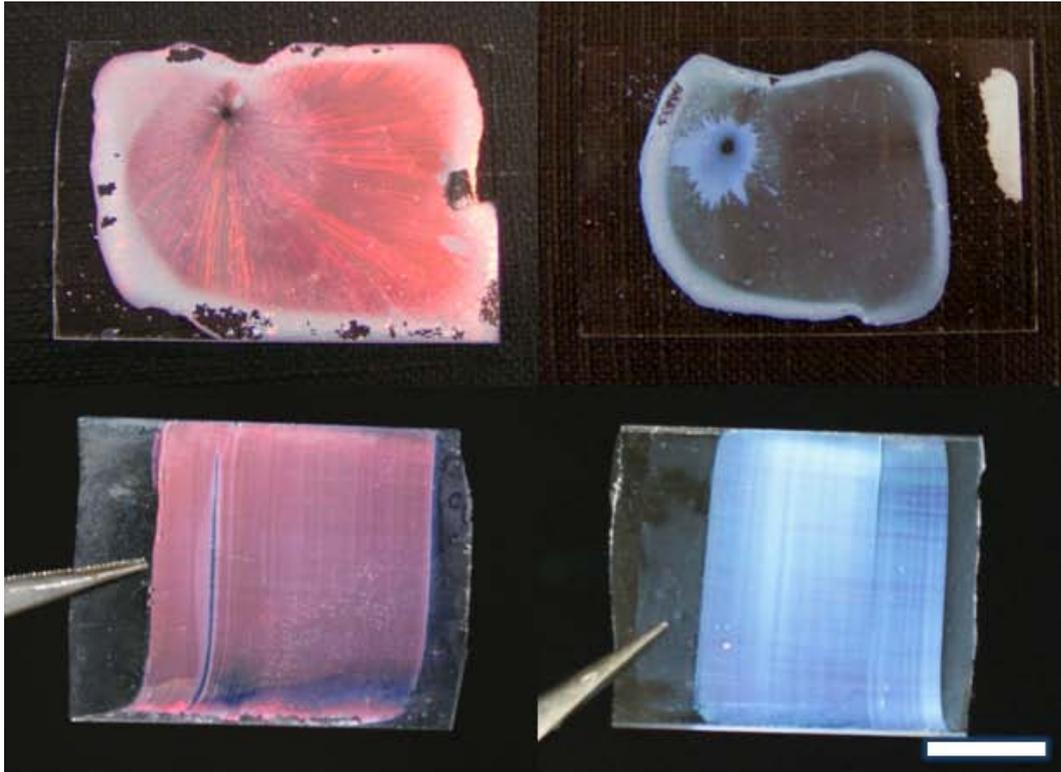


**Abbildung 2.7.**

Skizze der bei der horizontalen und vertikalen Kristallisation ablaufenden Prozesse: beginnende Kristallisation im horizontalen Meniskus (a) und fortschreitende Kristallisation im vertikalen Meniskus (b). Die Bildung der kubischen Dichtestpackung sowie die Orientierung der 111-Ebene des Kristalls senkrecht zum Substrat wird vermutlich durch Kapillarkräfte und Lösungsmittelströmungen beeinflusst (c).

### 2.2.1. Opalfilme über horizontale und vertikale Kristallisation

Aus früheren Arbeiten war bekannt, dass sich über horizontale und vertikale Kristallisationsmethoden qualitativ hochwertige Opalfilme herstellen lassen.<sup>32,118</sup> Beide Methoden weisen Ähnlichkeiten im Kristallisationsmechanismus auf und wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Bei der horizontalen Kristallisation wird eine Suspension von Kolloiden auf einem hydrophilierten Substrat ausgestrichen und langsam eingetrocknet. Hierbei bilden sich durch Selbstorganisation Kolloidkristalle, in denen die Kolloide in einer kubischen Dichtestpackung angeordnet sind. Die dabei ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Die treibende Kraft für diese Art der Kristallisation ist der durch die Verdunstung des Lösungsmittels induzierte Partikelfluss, der zu einer Anreicherung der Kolloide im Meniskus führt. Sobald die Höhe des Wasserfilms unter den Durchmesser der Kolloide sinkt, sorgen Kapillarkräfte zwischen den Kolloiden für die Bildung einer kubischen Dichtestpackung mit der Orientierung der hexagonalen 111-Ebene senkrecht zum Substrat. In früheren Arbeiten wurde hierbei beobachtet, dass sich zu Beginn der Kristallisation zunächst eine wenige Kugeln breite Monolage bildet,



**Abbildung 2.8.**

Beispiele von Opalfilmen, die mit horizontaler Kristallisation (oben) bzw. vertikaler Kristallisation (unten) hergestellt wurden. Die durch Konzentrationsgradienten während der horizontalen Kristallisation auftretenden Schichtdickenunterschiede zwischen dem Rand der Filme und dem Ort der letzten Trocknung wird in der vertikalen Kristallisation vermieden. Die Länge des Messbalkens beträgt 1 cm.

die vermutlich für die Vorzugsorientierung der 111-Ebene senkrecht zum Substrat verantwortlich ist.<sup>121</sup> Die Bildung von Multilagen, die an diese vororientierten Kolloide ankrystallisieren umfasst mehrere Stufen: (1.) die Verdichtung der Kugeln bis zu einem Sättigungspunkt, in dem die Kolloide bereits dichtest gepackt vorliegen, das Lösungsmittel aber noch nicht verdunstet ist (nasser Kristall), (2.) die Verdunstung des Lösungsmittels, die eventuell mit einer Umorientierung der Kugeln in Richtung der hexagonalen Dichtestpackung verbunden ist und schließlich (3.) die Bildung des trockenen Opals nach der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels. Diese Prozesse finden zwischen der Kristallisations- und der Trocknungsfront statt. Ein verstärkter Lösungsmittelfluss durch die Oktaederlücken der sich ausbildenden kubischen Dichtestpackung in der (2.) Phase begünstigt hierbei diese Packungsart zusätzlich gegenüber anderen Dichtestpackungen.<sup>122</sup>

Die Kristallisation der Kolloide kann durch eine Umgebung hoher Luftfeuchtigkeit verlangsamt werden, so dass die Herstellung eines Opalfilms bis zu drei Tagen in Anspruch nimmt, die Qua-

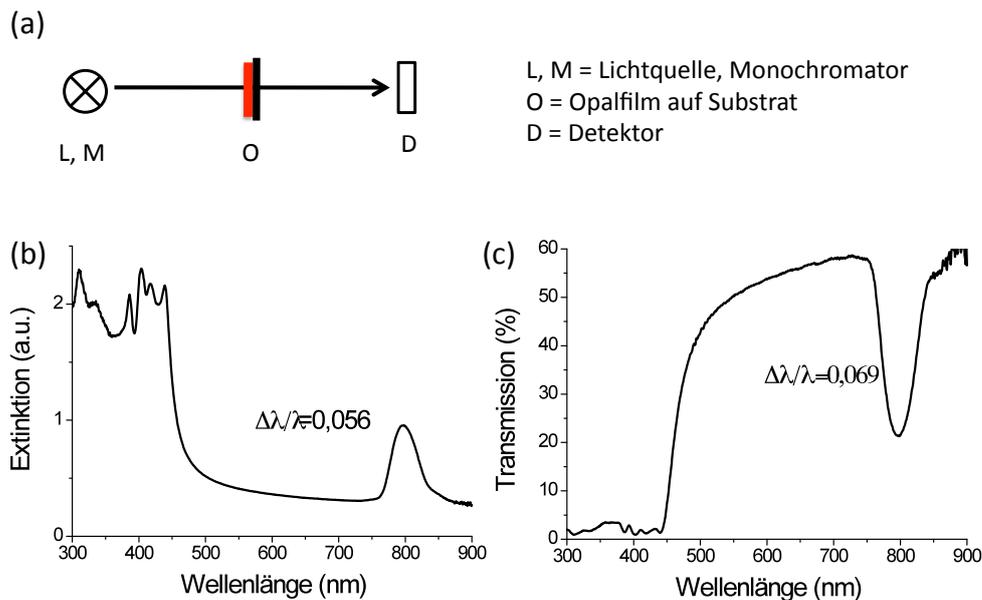
lität des Opalfilms aber durch den langsameren Verdunstungsprozess erhöht wird.<sup>32,121</sup> Zwar lassen sich hierdurch stark reflektierende und im Zentimeterbereich relativ homogene Opalfilme herstellen, doch ist es mit dieser Methode schwierig, gleichzeitig auch die Schichtdicke der entsprechenden Filme zu kontrollieren. Die horizontale Kristallisation leidet dabei unter einem Konzentrationsgefälle, das sich während der Verdunstung des Lösungsmittels einstellt. Die resultierenden Filme sind in der Regel an den Rändern sehr dick, während sie am Ort der letzten Trocknung nur eine sehr geringe Schichtdicke aufweisen (s. Abbildung 2.8). Zur Herstellung von Opalfilmen homogener Dicke hat sich die vertikale Kristallisation als geeigneter erwiesen. Hierbei wird das zu beschichtende Substrat mit einer Geschwindigkeit von mehreren hundert nm/s aus einer Kolloidsuspension gezogen. Auch bei dieser Methode kristallisieren die Kolloide im sich ausbildenden Meniskus, der sich mit der Ziehgeschwindigkeit über das Substrat bewegt. Im Unterschied zur horizontalen Kristallisation dient die Kolloiddispersion als Reservoir. Die Konzentration der Suspension im Meniskus ändert sich dementsprechend während des Kristallisationsprozesses praktisch nicht und es können somit homogene Filme erzeugt werden (s. Abbildung 2.7 (b)). Die Dicke dieser Filme lässt sich - eine konstante Verdampfungsrate des Lösungsmittels vorausgesetzt - über die Ziehgeschwindigkeit und die Konzentration der Kolloidlösung einstellen.<sup>121</sup>

In Abbildung 2.8 sind typische Beispiele von Opalfilmen gezeigt, die mit den erwähnten Methoden hergestellt worden sind. Die mittels vertikaler Kristallisation hergestellten Filme sind deutlich homogener. Leichte Schichtdickenvarianzen ergeben sich hier in Zugrichtung dadurch, dass unter den Laborbedingungen Luftfeuchtigkeit und Temperatur nicht kontrolliert werden konnten. Insgesamt können mit dieser Methode aber Opalfilme hergestellt werden, die im Bereich von Quadratzentimetern eine homogene Filmdicke aufweisen.

Um Opalfilme unterschiedlicher Schichtdicke herzustellen, wurde überwiegend auf die Methode der vertikalen Kristallisation zurückgegriffen. Hierzu wurden hydrophilisierte Glasträger mit einer Ziehgeschwindigkeit von etwa 200 nm/s aus Kolloidsuspensionen mit Konzentrationen von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent herausgezogen.

### **2.2.2. Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Opalfilmen**

Die hergestellten Filme wurden standardmäßig mit Hilfe eines im Arbeitskreis vorhandenen UV-Spektrometers in Transmission und Reflektion vermessen. Diese Messungen dienen dem Zweck, generelle Aussagen über die Qualität der Opalfilme zu ermöglichen. Reflektionsspektren wurden darüber hinaus zur Bestimmung der Kolloidgröße mit Hilfe von Gleichung (1.5)

**Abbildung 2.9.**

Messaufbau (a) und exemplarische Spektren ((b) und (c)) eines in Transmission vermessenen Opalfilms. Die Transmissionsmessungen wurden entweder im Absorptionsmodus (b) oder im Transmissionsmodus (c) durchgeführt.

sowie der Schichtdicke genutzt. In den Abbildungen 2.9 und 2.10 sind exemplarische Spektren eines auf Glas kristallisierten Opalfilms dargestellt. Transmissionsspektren (s. Abb. 2.9) wurden im Absorptions- und Transmissionsmodus aufgenommen. Die Opalfilme wurden hierfür so in den Strahlengang des Spektrometers gestellt, dass der Messstrahl senkrecht auf die Oberfläche des Opals trifft. Detektiert wurde ebenfalls senkrecht zur Oberfläche. Da der Messstrahl relativ große Abmessungen von etwa  $3 \times 6 \text{ mm}^2$  besitzt, wird bei den Messungen über einen großen Bereich des Kolloidkristalls gemittelt. Dieser Bereich umfasst mehrere tausend Gitterkonstanten und eine große Anzahl von Kristallschollen, die sich durch die während der Kristallisation auftretenden Trocknungsrisse bilden.

Da im gewählten Messbereich weder Polymer noch Substrat absorbieren, sind die gemessenen Lichtverluste auf Beugungs- und Streueffekte innerhalb des Opals zurückzuführen. Daher ist mit Hilfe der Spektren eine Aussage über die Qualität des Kolloidkristalls möglich. Nimmt man als Beispiel das im Absorptionsmodus gemessene Transmissionsspektrum, so kann man drei Bereiche unterscheiden: eine intensive Bande zwischen 850 nm und 750 nm, mehrere definierte Banden unterhalb von 450 nm und einen langsam ansteigenden Untergrund, der mit den genannten Banden überlagert. Die bei einer Wellenlänge von 799 nm zentrierte intensive Bande entspricht dem Bragg-Peak erster Ordnung und resultiert aus der Bandlücke entlang der  $\Gamma - L$ -Richtung im Opal bzw. senkrecht zur 111-Ebene der kubischen Dichtestpackung. Über

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

---

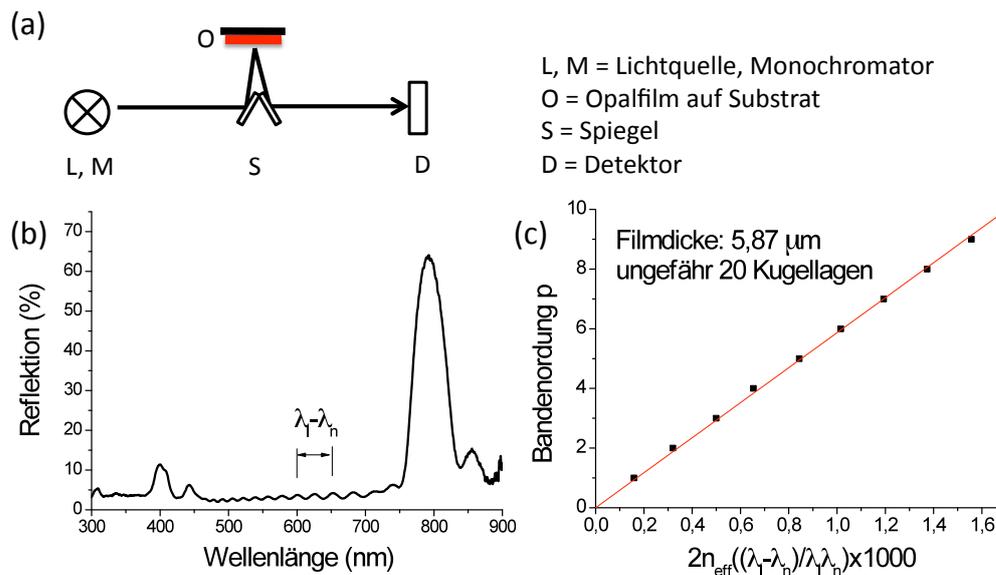
das Maximum kann wie schon in Abschnitt 2.1 beschrieben die Kugelgröße der verwendeten Polymerkugeln berechnet werden. Die Halbwertsbreite dieser Peaks, definiert als mittlere Bandbreite pro Peakmaximum  $\Delta\lambda/\lambda$ , kann als Maß für die Qualität des Kolloidkristalls herangezogen werden. Sie hängt von der Schichtdicke, vom Brechungsindexgradienten und von der Perfektion des Kristalls ab. Hierbei sorgen dünnere Filme, höhere Brechungsindexgradienten und Überlagerungen mit durch Defekte im Kristall erzeugten Streueffekten für eine Verbreiterung. In der Literatur wird eine Bandbreite von etwa 5 Prozent als theoretisches Limit für einen perfekten Kolloidkristall aus  $\text{SiO}_2$ -Kolloiden angegeben.<sup>76,123</sup>

Bei den Banden unterhalb von 450 nm handelt es sich um Bragg-Peaks höherer Ordnung. Diese sind sehr empfindlich gegenüber Defekten, die schnell zu einer Verbreiterung der Banden und zu einem Verschwinden der Feinstruktur führen.<sup>118</sup> Der von 900 nm bis 300 nm proportional zu  $1/\lambda^4$  leicht ansteigende Untergrund schließlich ist auf Streueffekte an Defekten, Fehlstellen und ungeordneten Kugelpackungen zurückzuführen. Die Charakteristika des im Absorptionsmodus aufgenommenen Spektrums finden sich auch im Transmissionsmodus, allerdings mit etwas anderer Ausprägung. Insgesamt zeigt der geringe Anstieg der Streuung, die ausgeprägten Feinstruktur der Bragg-Reflektion höherer Ordnung sowie die engen Bandbreiten, dass es sich bei dem vermessen Opal um einen qualitativ sehr hochwertigen Kolloidkristall handelt.

Um die Opalreflektion zu messen, wird der Messstrahl mit Hilfe von Umlenkspiegeln auf den Opalfilm und weiter zum Detektor geleitet (s. Abb. 2.10). Die Messung erfolgt hier ebenfalls senkrecht zum Opalfilm. Betrachten wir das in Abbildung 2.10 (b) dargestellte Reflektionsspektrum, so können wir neben dem Bragg-Peak erster und den viel schwächeren Bragg-Reflektionen höherer Ordnung so genannte Fabry-Pérot-Interferenzen erkennen. Diese Banden resultieren aus der Interferenz des an den beiden Seiten des Opalfilms reflektierten Lichts. Behandelt man den Opalfilm als kompakten Film mit konstantem Brechungsindex, so lässt sich ausgehend von der Gleichung (1.4) bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 0^\circ$  folgende Beziehung zwischen der Schichtdicke des Films und dem Abstand der Fabry-Pérot-Banden herstellen:<sup>76</sup>

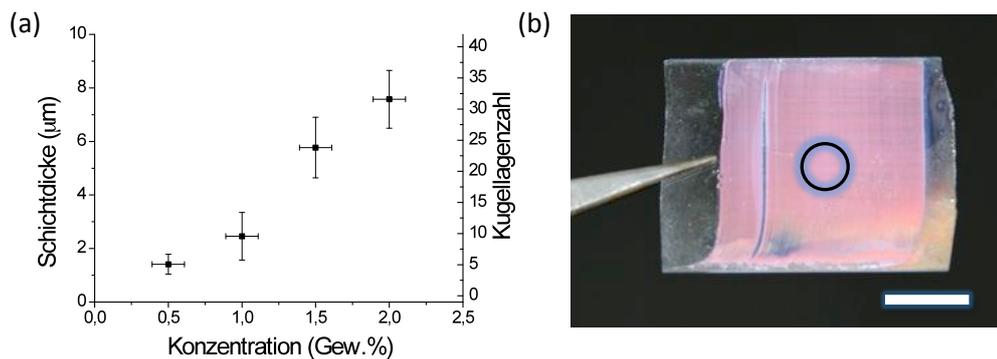
$$D = \frac{p\lambda_l\lambda_n}{2n_{\text{eff}}(\lambda_l - \lambda_n)} \quad (2.3)$$

hierbei entspricht  $\lambda_l$  dem Fabry-Pérot-Maximum mit der längsten Wellenlänge,  $\lambda_n$  einem benachbarten Maximum mit der Bandenordnung  $p$  und  $n_{\text{eff}}$  dem effektiven Brechungsindex, der sich im Fall einer dichtesten Kugelpackung aus der Beziehung  $n_{\text{eff}} = 0,74 \cdot n_{\text{Kugel}} + 0,26 \cdot n_{\text{Luft}}$  ergibt. Aus einer linearen Regression der Auftragung von  $2n_{\text{eff}} \frac{(\lambda_l - \lambda_n)}{\lambda_l \lambda_n}$  gegen die Bandenordnung  $p$  ergibt sich aus der Steigung die Schichtdicke  $D$ .

**Abbildung 2.10.**

Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Reflektionsmessungen (a) und Reflektionsspektrum eines Opalfilms. Über die Abstände der Fabry-Pérot-Interferenzbanden kann die Schichtdicke des Films berechnet werden ((b) und (c)).

Aus der Auswertung des Reflektionsspektrums ergibt sich eine Schichtdicke von 5,87  $\mu\text{m}$  und daraus mit der aus dem Reflektionsmaximum über Gleichung (1.5) berechneten Kugelgröße von 359 nm eine Kugellagenzahl von etwa 20. Diese Methode der Schichtdickenbestimmung hat den Vorteil, dass sie zerstörungsfrei ist und sich die Reflektivität des vermessenen Opalfilms direkt mit seiner Dicke korrelieren lässt. Eine Voraussetzung für die Beobachtung von FP-Interferenzen ist eine konstante Schichtdicke im vermessenen Bereich. Nach Jiang et al. führt schon eine Varianz in der Dicke von 10 Prozent zum Verschwinden der Interferenzen.<sup>76</sup> Die Tatsache, dass standardmäßig ein relativ großer Bereich mit einem Durchmesser von 0,5 cm für die Reflektionsmessungen genutzt wurde und hierbei sich zumeist Fabry-Pérot-Banden zeigten, spricht für die homogene Schichtdicke der hergestellten Opalfilme. Die Schichtdickenbestimmung nach der beschriebenen Methode hat allerdings auch Grenzen. Mit zunehmender Dicke rücken die FP-Interferenzen zusammen. Außerdem führen mit zunehmender Schichtdicke Streu- und Beugungseffekte zu Lichtverlusten und zu einer Verringerung der Intensität dieser Interferenzbanden. Sie sind dementsprechend bei dicken Filmen zunehmend schwerer auszumachen. Die größten vermessenen Schichtdicken betragen in der Regel etwas über 9  $\mu\text{m}$ .



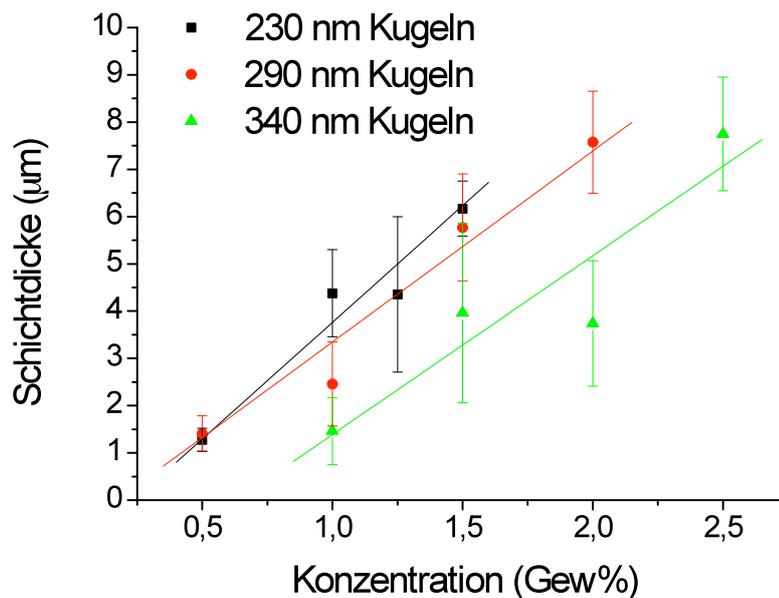
**Abbildung 2.11.**

Über Auswertung von FP-Interferenzen bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit der Suspensionskonzentration für Kolloide mit einem Durchmesser von ungefähr 290 nm; Ziehgeschwindigkeit: ca. 200 nm/s (a) und Beispiel eines entsprechenden Opalfilms mit ungefährender Position der vermessenen Fläche. Der Messbalken hat eine Länge von 1 cm (b)).

### 2.2.3. Einstellung der Opalfilmstärke in Abhängigkeit der Kristallisationsbedingungen

Durch die Verwendung von Kolloiddispersionen unterschiedlicher Konzentrationen wurde nun versucht, die Schichtdicke der entsprechenden Opalfilme einzustellen. Zur Messung einer mittleren Schichtdicke wurden wie beschrieben Reflektionsspektren herangezogen, die wie in Abbildung 2.11 dargestellt jeweils im mittleren Bereich eines Filmes aufgenommen wurden. Damit sollte sichergestellt werden, dass die Ergebnisse nicht durch am Rand des Opalfilms auftretende Schichtdickenvarianzen verfälscht werden. Die gemittelten Schichtdicken ergaben sich aus dem Mittelwert der Messung mehrerer Filme (in der Regel 4 bis 7). Bei dickeren Filmen wurde aufgrund der beschriebenen Problematik der Detektion der FP-Interferenzen auch über weniger Filme gemittelt. Die Konzentrationsfehler der verwendeten Suspensionen wurden über den Konzentrationsfehler der verwendeten Stammlösung und die durch Verdünnung entstehenden Fehler abgeschätzt. In Abbildung 2.11 (a) ist ein Beispiel des so erhaltenen Zusammenhangs zwischen der mittleren Schichtdicke bei konstanter Ziehgeschwindigkeit und variabler Suspensionskonzentration für Kugeln einer Größe von ungefähr 290 nm abgebildet. Man erkennt einen linearen Zusammenhang, der sich aus ähnlichen in der Literatur beschriebenen Experimenten erwarten lässt.<sup>77</sup>

In Abbildung 2.12 sind die für 290 nm großen Kolloide gemessenen Werte zusammen mit Werten von Opalfilmen zweier anderer Kugelgrößen dargestellt. Trotz der hohen Standardabweichungen von bis zu 1,9 µm und Schwankungen in der mittleren Schichtdicke, die vorwiegend auf Luftfeuchtigkeits- und Temperaturschwankungen während der Kristallisationsexperimente



**Abbildung 2.12.**

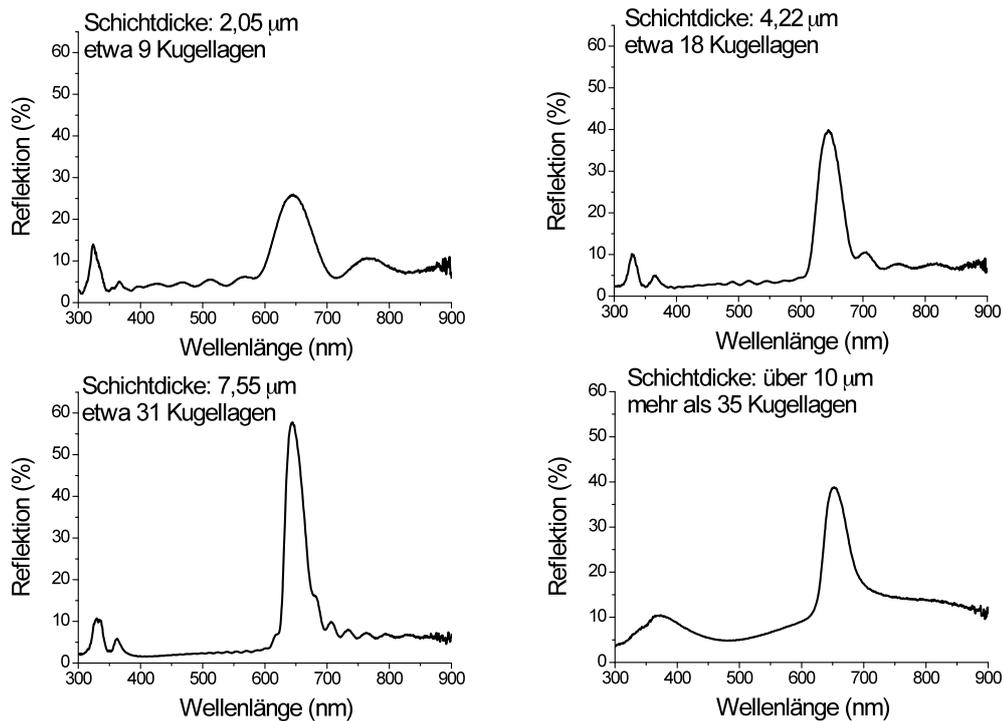
Korrelation zwischen Schichtdicke und Suspensionskonzentration für Kolloide unterschiedlicher Durchmesser; Ziehgeschwindigkeit ca. 200 nm/s. Die durch die Punkte gelegten Geraden sind lineare Fits der Messwerte.

zurückzuführen sind, ist auch für die beiden anderen Kugellagen ein linearer Anstieg der Dicke mit der gewählten Suspensionskonzentration zu erkennen. Je größer die kristallisierten Kolloide, desto flacher ist hierbei die Steigung der Geraden. Das ist damit zu erklären, dass größere Kolloide stärker sedimentieren. Die Sedimentation wirkt dem durch die Verdunstung induzierten Partikelfluss entgegen und sorgt für eine geringere Kolloidkonzentration im Meniskus. Für die erfolgreiche Kristallisation von Kolloiden mit einer Größe von über 500 nm ist ein leichtes Rühren der Kolloidsuspension erforderlich, um der Sedimentation der Kolloide entgegenzuwirken.

#### 2.2.4. Untersuchung der Kristallqualität in Abhängigkeit der Opalfilmdicke

Da eine hohe Reflektion eine wesentliche Anforderung an die herzustellenden Opalfilme war, wurde untersucht, inwieweit sich diese mit zunehmender Schichtdicke ändert. Eine typische Entwicklung ist in Abbildung 2.13 dargestellt: zunächst nimmt die Reflektion mit der Dicke zu, die FP-Interferenzen rücken näher zusammen und die Bandbreite des Bragg-Peaks verringert sich. Sehr dicke Filme zeigen allerdings eine recht geringe Reflektion und zunehmend anisotro-

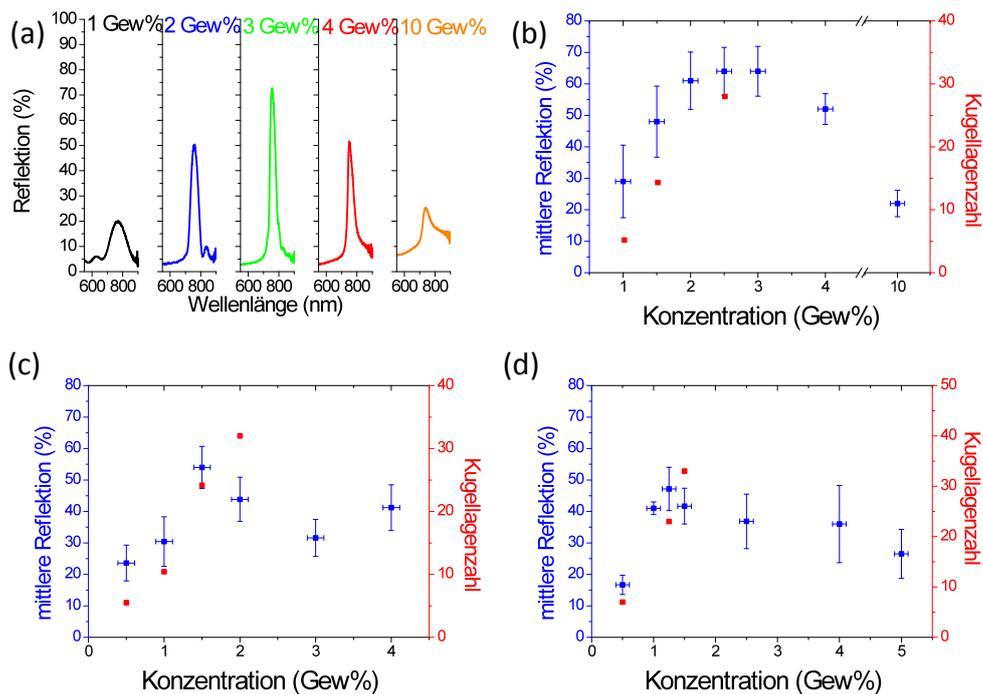
## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden



**Abbildung 2.13.**

Reflektionsspektren von Opalfilmen verschiedener Schichtdicke aus Kolloiden mit einem Durchmesser von ungefähr 290 nm. Der Opalfilm, dessen Spektrum unten rechts abgebildet ist, wurde aus einer Kolloidsuspension von 4 Gewichtsprozent herausgezogen und besitzt eine Schichtdicke von weit über 35 Kugellagen.

pe Form der Bragg-Bande (Abbildung 2.13 unten rechts). Trägt man den Mittelwert der Reflektion mehrerer Filme gegen die Konzentration auf, so erkennt man, dass nur innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche Opalfilme hoher Reflektion zu erhalten sind. Hierbei zeigte sich für Kolloide größeren Durchmessers eine leichtere Kontrollierbarkeit der Schichtdicken- und Reflektionseinstellung. Dies wird an den in Abbildung 2.14 dargestellten Beispielen deutlich: die mittleren Reflektionen der Opalfilme aus kleineren Kolloiden sind größeren Schwankungen unterworfen. Darüber hinaus wurden für kleinere Kolloide geringere maximale Reflektionen erreicht. Während die Zunahme der Reflektion mit zunehmender Schichtdicke und damit zunehmender Anzahl reflektierender Kristallebenen einleuchtend erscheint, ist die darauf folgende Abnahme zunächst etwas verwunderlich. Diese lässt eine Abnahme der Kristallqualität mit der Schichtdicke vermuten, die eine Verbreiterung des reflektierten Lichtstrahls verursacht, so dass ein Teil des Lichts nicht mehr detektiert wird. Geht man davon aus, dass für die Reflektion eines Opalfilms in erster Linie die Kugellagen an der Oberfläche und weniger die in der Tiefe des Opals befindlichen Kugellagen eine Rolle spielen, bedeutet das, dass bei dicken Filmen eine ähnliche Anzahl von Kugellagen für die erhöhte Streuung verantwortlich ist. Transmissions-

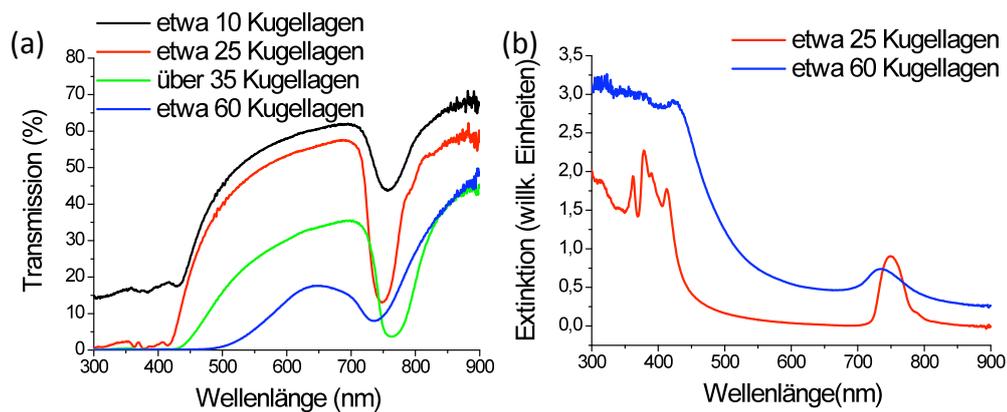


**Abbildung 2.14.**

Entwicklung der Reflektion von Opalfilmen aus Kolloiden mit einem Durchmesser von ungefähr 340 nm in Abhängigkeit der zur Kristallisation genutzten Suspensionskonzentration (a) und Auftragung der mittleren Reflektion gegen die Suspensionskonzentration bzw. der mittleren Schichtdicke für Kolloide mit einem Durchmesser von 340 nm (b), 290 nm (c) und 230 nm (d).

messungen von Filmen unterschiedlicher Dicke, bei denen nicht nur einige Kugellagen, sondern der gesamte Kristall vermessen wird, sind in Abbildung 2.15 (a) dargestellt. Diese gehören zu einem dünnen Film (ca. 10 Kugellagen), einem Film mittlerer Dicke (ca. 25 Kugellagen) und zwei dicken Filmen (mit mehr als 35 Kugellagen). Die Filme wurden durch Herausziehen eines Glasträgers aus 1, 2, 4 und 5 gew.%iger Dispersion mit ca. 200 nm/s präpariert. Auch bei den Transmissionsspektren ist zunächst eine Zunahme und danach eine Abnahme der Intensität der Bragg-Reflektion zu erkennen. Der Streuuntergrund der Spektren steigt mit der Dicke der Filme ebenfalls an. Vergleicht man die im Extinktionsmodus durchgeführten Transmissionsmessung des aus 2 und 5 gew.%iger Dispersion präparierten Filme, so ist neben dem deutlich ausgeprägteren und steiler ansteigenden Streuuntergrund das Verschwinden der Reflexe höherer Ordnung im dickeren Film erkennbar. Die aus den Daten der Extinktionsmessung ermittelte Bandbreite der Bragg-Bande nimmt hier von etwa 5,2 auf 8,4 Prozent zu. Außerdem zeigt die Bande eine geringere Intensität und eine zunehmend anisotrope Form. All diese Charakteristika

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden



**Abbildung 2.15.**

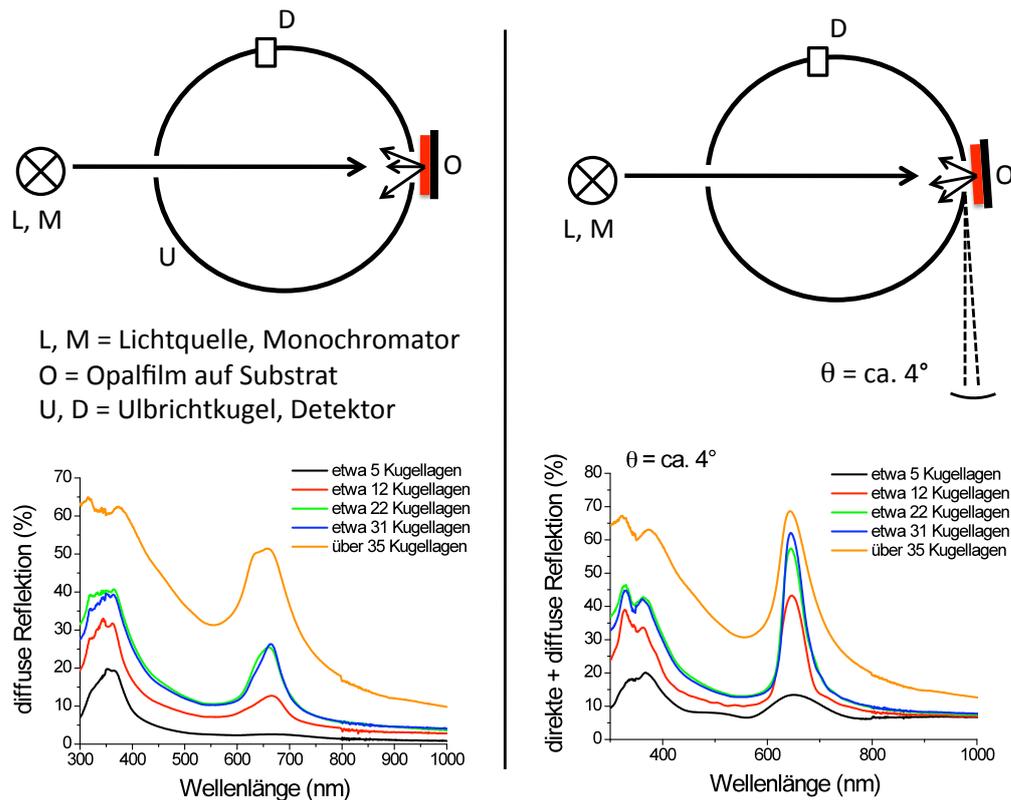
Vergleich der Transmissionsspektren von Opalfilmen unterschiedlicher Dicke vermessen im Transmissionsmodus (a) und im Extinktionsmodus (b).

weisen darauf hin, dass die Schichtdickenzunahme mit einer Verringerung der Kristallordnung verbunden ist.

Ein weiteres Phänomen, das sich in den abgebildeten Transmissionsspektren, aber auch in den entsprechenden Reflektionsspektren zeigt, ist die Verschiebung des Bandenmaximums bei dickeren Filmen. Besonders ausgeprägt ist diese Verschiebung für den aus 10 gew.%iger Dispersion hergestellten Film von 750 nm im 25 Kugellagen dicken Film nach 734 nm in dem etwa 60 Kugellagen dicken Film. Da bei beiden Messungen genau darauf geachtet wurde, dass das Substrat gegenüber dem Messstrahl nicht verkippt ist, muss diese Verschiebung auf Eigenschaften des Opalfilms zurückzuführen sein.

Die Verschiebung der Bragg-Bande zu kürzeren Wellenlängen ist dabei verwunderlich. Eine größere Unordnung, d. h. eine Abweichung von der dichtesten Kugelpackung, sollte zu einem größeren mittleren Abstand der Kugeln führen und damit eher zu einer Rotverschiebung. Eine mögliche Erklärung ist eine Verkipfung von Kristalliten innerhalb des Opalfilms relativ zum Substrat. Die Bragg-Reflektion ist stark winkelabhängig und unter einem nicht senkrecht zur 111-Ebene orientierten Einfallswinkel blauverschoben. Weist die Verkipfung der Kristallite also im Mittel eine Vorzugsorientierung auf, so sind entsprechende Verschiebungen nachvollziehbar. In der Auswertung von Mikroskopbildern dicker Opalfilme zeigt sich dabei tatsächlich ein Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die Orientierung der während des Trocknungsprozesses auftretenden Kristallschollen (s. Kapitel 2.2.4).

Insgesamt ist die Orientierung des Opalfilms bzw. der Kristallite relativ zum benutzten Substrat neben einer möglichst geringen Anzahl von Defekten und Fehlstellen ein wichtiger Faktor für



**Abbildung 2.16.**

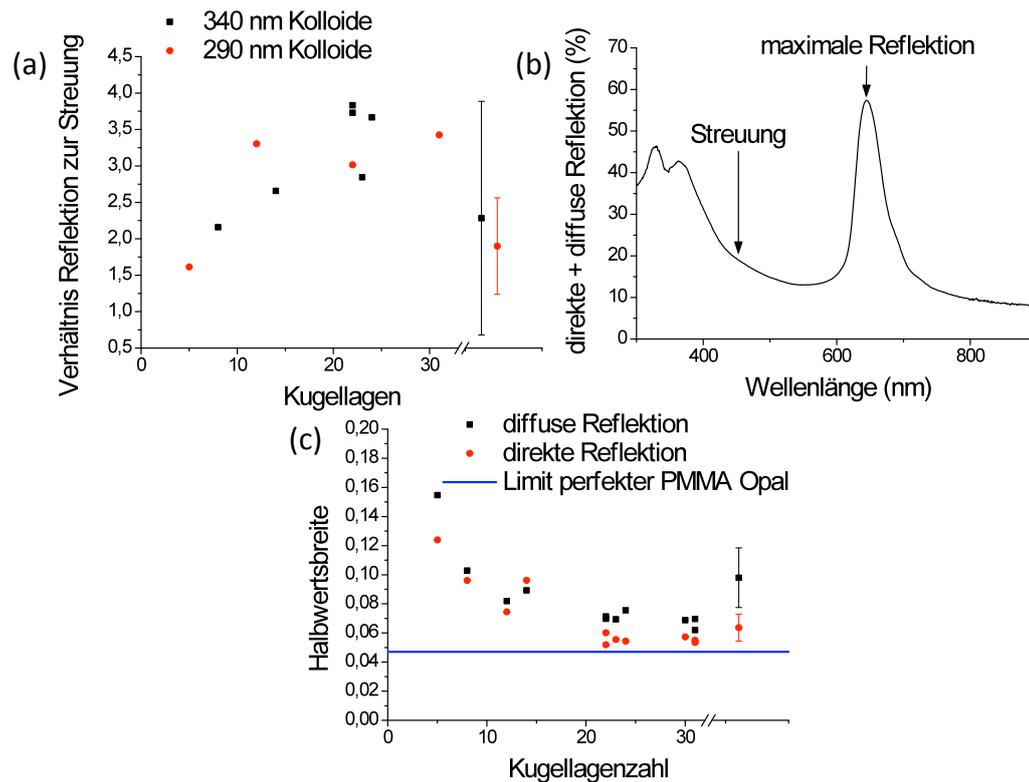
Experimentelle Aufbauten zur Messung der diffusen Reflektion. In Messaufbau A (links) wird der Opalfilm direkt hinter der Ulbricht-Kugel platziert. Eine leichte Verkipfung des Films (Messaufbau B; rechts) sorgt dafür, dass direkt reflektiertes Licht die Kugel nicht wieder verlässt sondern ebenfalls detektiert wird. Spektren für Opale unterschiedlicher Dicke sind unten abgebildet.

die Anwendbarkeit der Opale als Reflektoren. Eine Verkipfung führt genau wie die Streuung an Defekten zu einer ungerichteten bzw. verbreiterten Reflektion.

### Messung diffuser Reflektion

Um weitere Informationen über die Qualität der Opalfilme, insbesondere über den Anteil des gestreuten Lichts an der Gesamreflektion in Abhängigkeit der Schichtdicke zu erhalten, wurden diffuse Reflektionsmessungen mit einem Cary-NIR-UV/Vis-Spektrometer durchgeführt. Hierzu wurden Filme verschiedener Dicke mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel in zwei unterschiedlichen Aufbauten vermessen, die in Abbildung 2.16 skizziert sind. Der Opalfilm wird entweder unverkippt (Messaufbau A) oder leicht verkippt (Messaufbau B) hinter der Ulbricht-Kugel platziert. Das in den Halbraum oberhalb der Probe rückgestreute Licht wird dabei innerhalb der Ulbricht-

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden



**Abbildung 2.17.**

Verhältnis zwischen maximaler Reflektion und der Streuintensität für zwei verschiedene Kugelgrößen (a) ermittelt aus den Spektren der direkten und diffusen Reflektion (b; Messaufbau B in Abbildung 2.16). Korrelation der Halbwertsbreiten der Reflektionsbanden für Opalfilme unterschiedlicher Dicke aus 290 nm großen Kolloiden vermessen in direkter und diffuser Reflektion im Vergleich mit dem Limit der für einen perfekten unendlich ausgedehnten PMMA-Opal berechneten Halbwertsbreite<sup>124</sup> (c)

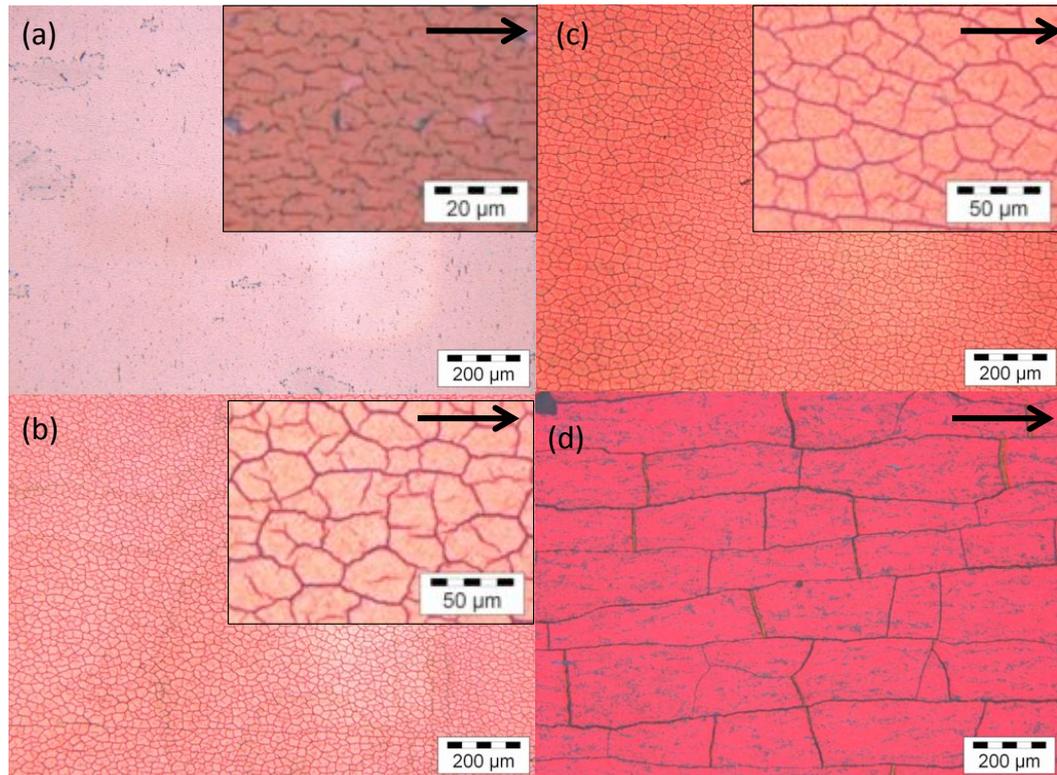
Kugel reflektiert, bis es den Detektor erreicht. Im Unterschied zur Messung der direkten Reflektion wird hierbei auch das gestreute Licht gemessen.

Messaufbau A dient zur Messung des diffus reflektierten Lichts, da das direkt reflektierte die Ulbricht-Kugel undetektet wieder verlässt. Mit zunehmender Schichtdicke ist hier eine deutliche Zunahme der Streuung zu erkennen. Der Untergrund steigt zu kürzeren Wellenlängen merklich an. Allerdings sind im Bereich der Bragg-Reflektion erster und höherer Ordnung ebenfalls definierte Banden zu erkennen. Offenbar wird ein Teil des direkt reflektierten Lichtes durch Wechselwirkungen mit Defekten in der Tiefe des Kristalls abgelenkt. Die Bragg-Reflektion wird damit gerade für sehr dicke Filme merklich verbreitert. Auf diese Verbreiterung ist vermutlich der Rückgang der Reflektionsintensität in den direkten Reflektionsmessungen dickerer Filme zurückzuführen (vgl. Abbildung 2.14).

Vermisst man die Filme mit einer leichten Verkippung (Messaufbau B), so wird neben dem gestreuten Licht auch die direkte Reflektion detektiert. Damit ist ein Vergleich zwischen gerichteter Reflektion und Streuung möglich. Mit zunehmender Schichtdicke ist auch hier eine Zunahme der Bragg-Reflektion zu verzeichnen. Die Zunahme ist allerdings ab einer Dicke von ungefähr 35 Kugellagen nur noch schwach ausgeprägt. Typisch für dicke Filme ist dabei die Verbreiterung der Bandbreite des Bragg-Peaks. Trägt man die Halbwertsbreite der Bragg-Bande gegen die Schichtdicke auf, so erkennt man, dass sich diese bei einer Schichtdicke von etwa 15 bis 20 Kugellagen auf einem Wert von etwa 6 Prozent einstellt. Für mehr als 35 Kugellagen dicke Filme nimmt die Bandbreite wieder zu. Die Zunahme ist dabei nur in den diffusen Reflektionsmessung zu erkennen. Die Halbwertsbreiten der direkten Reflektionsmessung bleiben auf einem Niveau von etwa 5 Prozent, d. h. nahe am theoretischen Limit. Das zeigt, dass die Opalfilme ab einer bestimmten Schichtdicke nicht nur keine weitere Zunahme der Reflektion bewirken, sondern dass deren Qualität wieder abnimmt. Ein ähnliches Ergebnis liefert ein Vergleich zwischen maximaler Reflektion und Streuung der Opalfilme. Hierzu wurde die Reflektivität bei der Wellenlänge der Bragg-Reflektion mit derjenigen bei einer Wellenlänge im Bereich der ansteigenden Streuung ins Verhältnis gesetzt. Für die Position der Streuintensität wurde willkürlich eine Wellenlänge gewählt, die 70 Prozent der Bragg-Reflektionswellenlänge entspricht. Damit sollte die Reflektivität ausschließlich auf Streuung und nicht auf Bragg-Reflektion höherer Ordnung zurückzuführen sein. In Abbildung 2.17 ist die Entwicklung dieses Verhältnisses für zwei verschiedene Kugelgrößen dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Reflektion zunächst stärker zu als die Streuung, das Verhältnis durchläuft ein Maximum und nimmt ab einer Schichtdicke von ungefähr 35 Kugellagen wieder ab. Die günstigsten Verhältnisse zwischen Maximalreflektion und Streuung ergaben sich für Opalfilme im Schichtdickenbereich zwischen etwa 25 und 35 Kugellagen. Diese Filme zeigten auch die höchsten Werte in den Messungen der direkten Reflektion und erfüllten die Voraussetzungen für den Einsatz als selektive Reflektoren, also starke gerichtete Reflektion und geringe ungerichtete Reflektion. Sie wurden dementsprechend für den Einsatz auf Fluoreszenzkonzentratoren verwendet (vgl. Abschnitt 2.3).

### **Mikroskopische Untersuchung von Opalfilmen unterschiedlicher Schichtdicke**

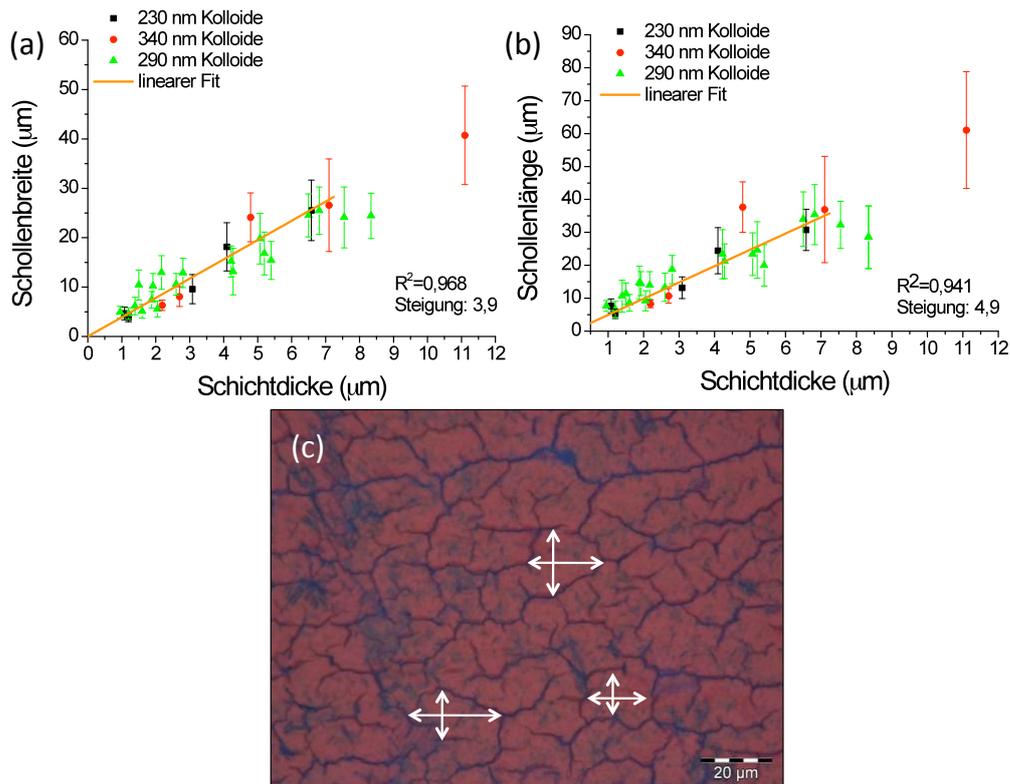
Nachdem für die Herstellung der Opalfilme mit Hilfe der vertikalen Kristallisation über optische Messungen ein Qualitätslimit bei einer Schichtdicke von etwa 25 bis 35 Kugellagen festgestellt wurde, bleibt die Frage zu klären, welche Effekte zur Abnahme der Kristallqualität bei dickeren Filmen führen. Hierzu wurden Opalfilme unterschiedlicher Dicke mit mikroskopischen Methoden untersucht.



**Abbildung 2.18.**

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Opalfilmen unterschiedlicher Dicke, die aus Kolloiden mit einem Durchmesser von ungefähr 290 nm hergestellt wurden. Die Schichtdicken betragen: 7 Kugellagen (a), 24 Kugellagen (b), 35 Kugellagen (c) und mehr als 35 Kugellagen (d). Vergrößerungen der Übersichtsbilder in (a) bis (c) sind jeweils eingefügt. Die Zugrichtung ist mit einem Pfeil in den Bildern markiert.

Eine Klasse von Defekten, die sich mit herkömmlichen Kristallisationsmethoden nicht vermeiden lässt, sind die bei der Kristallisation auftretenden Trocknungsrisse. Diese entstehen im letzten Schritt der Trocknung des Opalfilms dadurch, dass die auf dem Substrat immobilisierten Kugeln dem Volumenverlust durch das Verdampfen der letzten Wasserreste nicht mehr folgen können. In der Literatur finden sich einige Arbeiten, die sich mit der Bildung von Rissen bei der Kristallisation kolloidaler Systeme beschäftigen. Als beeinflussende Faktoren werden unter anderem die Verdampfungsrate des Lösungsmittels, die Kugelgröße, die Viskosität der Dispersion, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, die Struktur des Substrates, und die Dicke des entstehenden Opalfilms diskutiert.<sup>32,125–131</sup> Die Vielzahl dieser Parameter zeigt, dass eine gleichzeitige Kontrolle der Rissbildung und anderer Eigenschaften wie der Schichtdicke des Opalfilms eine große Herausforderung darstellt. Da Risse prinzipiell zu Streuung und damit zu Lichtverlusten führen können, liegt es nahe, ihre Entwicklung mit der Schichtdicke der hergestellten Filme zu untersuchen. In Abbildung 2.18 sind Beispiele von Mikroskopbildern, die von Opalfilmen unterschiedlicher Dicke aufgenommen wurden, dargestellt. Dünne Filme von

**Abbildung 2.19.**

Auftragung der mittleren Schollenlänge (a) und Schollenbreite (b) von Opalfilmen unterschiedlicher Schichtdicken. Zur Bestimmung der Schollenbreite bzw. -länge wurden die Abstände zwischen zwei Trocknungsrissen senkrecht und horizontal zur Zugrichtung vermessen (c).

wenigen Kugellagen weisen durchgängig kleine Schollen auf, deren Risse mit wenigen Mikrometer großen Abständen allerdings oftmals isoliert vorliegen. Wächst die Schichtdicke an, so nimmt auch die Größe der Schollen zu und die Risse erstrecken sich durchgehend von einer Ecke des Bildes zur anderen. Die Anzahl der Risse pro Kristallfläche nimmt mit der Schichtdicke ab, während die Abstände zwischen den einzelnen Schollen, d. h. die Rissbreite, von unter 1 µm bei dünnen Filmen bis zu über 10 µm bei sehr dicken Filmen zunimmt. Die Schollen der dünneren Filme bestehen aus teilweise hexagonal geformten Polygonen. Dagegen setzen sich die aus Kolloidsuspensionen hoher Konzentration hergestellten Filme großer Schichtdicken aus rechteckigen Schollen zusammen. Hierbei zeigt sich eine zunehmende Orientierung der Risse vertikal und horizontal zur Zugrichtung. Hartsuiker und Vos fanden für über vertikales Trocknen kristallisierte SiO<sub>2</sub>-Opale einen linearen Zusammenhang zwischen die Schollengröße und der Filmdicke im Dickenbereich bis etwa 10 µm.<sup>132</sup> In Abbildung 2.19 sind die Schollenbreiten und -längen einiger Opalfilme, die durch Ausmessen von Mikroskopbildern ermittelt wurden, in Abhängigkeit der Dicke angegeben. Da bei einigen, vorwiegend bei dünnen Filmen die Schollen noch nicht vollständig ausgeprägt waren, wurden hier als Schollenbreite bzw. -länge der

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

---

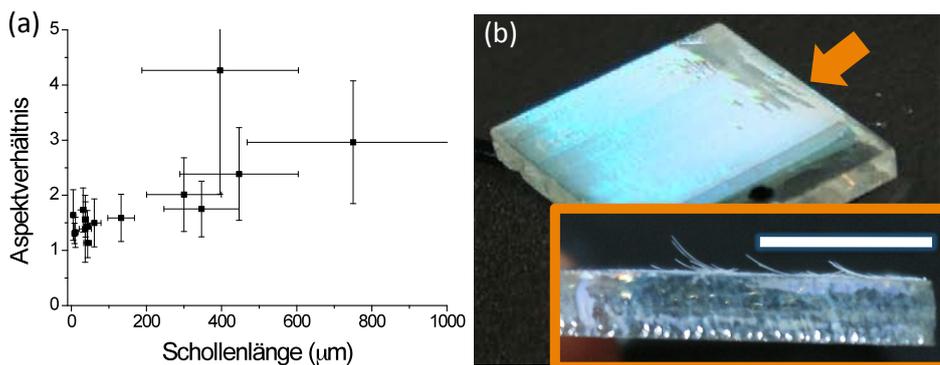
Abstand zwischen zwei vertikalen bzw. horizontalen Rissen relativ zur Zugrichtung definiert. Aus jeweils zwanzig Messungen wurden Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

Sowohl die Schollenbreite als auch die Schollenlänge nimmt nahezu linear mit der Schichtdicke zu. Die laterale Ausdehnung der Schollen ist dabei vier- bis fünfmal so groß wie die Schichtdicke des Films. Außerdem sind die Schollen etwas länger als breit. Zu beachten ist allerdings, dass der nahezu lineare Zusammenhang zwischen den Schollendimensionen und der Schichtdicke nur für relativ dünne Filme gilt, deren Dicke mit Hilfe der in den Reflektionsspektren enthaltenen FP-Interferenzen berechnet werden konnte. Für dickere Filme, die durch Kristallisation aus konzentrierten Suspensionen erhalten wurden, nimmt die Schollenlänge sehr schnell stark zu und erreicht Längen von einigen Millimetern. Für diese Schollen wurden mit Hilfe des SEM Schichtdicken von 35 – 50  $\mu\text{m}$  bestimmt. Das bedeutet eine Zunahme des Verhältnisses zwischen Schollenlänge und Dicke von etwa 5 zu 1 für dünne Filme auf ein Verhältnis von 30 zu 1 und mehr für sehr dicke Filme. Außerdem steigt ab einer Schollenlänge von etwa 100 – 200  $\mu\text{m}$  das Aspektverhältnis zwischen dieser und der Schollenbreite an (s. Abbildung 2.20).

Zur Überprüfung der von den Rissen eingenommenen relativen Fläche wurden SEM-Bilder und Mikroskopbilder von Opalfilmen unterschiedlicher Dicke mit Hilfe des Programmes ImageJ einer Flächenauswertung unterworfen. Diese ergab unabhängig von der Dicke des Opalfilms einen Anteil von 5 bis 10 Prozent der Rissflächen an der Gesamtfläche. Das bedeutet, dass der Volumenverlust im letzten Trocknungsschritt für alle Filme gleich ist, allerdings unterschiedlich durch die Rissbildung kompensiert wird.

Schätzt man über diese Rissfläche die Konzentration der Kolloide im letzten Trocknungsschritt ab, so ist davon auszugehen, dass diese vor dem Verdunsten der letzten Wasserreste bereits dichtest gepackt vorliegen. Hierbei ist das jeweilige Kugelvolumen vermutlich durch einen dünnen Wasserfilm vergrößert. Für die Rissbildung muss diese Packung an einigen Stellen aufgebrochen werden, d. h. es müssen auf Kapillar- und van-der-Waals-Kräften basierende Adhäsionskräfte zwischen den Kugeln überwunden werden. Die hierfür nötige Energie skaliert mit der Rissfläche. Es ist also einleuchtend, dass dickere Filme größere Rissabstände und damit eine geringere Anzahl von Rissen aufweisen.

Die unterschiedliche Form der Schollen bei dünnen und dicken Filmen wurde schon in vorherigen Arbeiten beobachtet.<sup>132, 133</sup> Als Begründung können Unterschiede in Verdampfungsrate des Lösungsmittels senkrecht und parallel zur Trocknungsfront angeführt werden. Die Verdampfungsrate ist proportional zur Oberfläche. Diese kann wiederum aufgeteilt werden in eine Oberfläche parallel und senkrecht zur Trocknungsfront und nimmt aufgrund der zunehmenden



**Abbildung 2.20.**

Aspektverhältnis zwischen der mittleren Schollenlänge und der Schollenbreite von einigen Opalfilmen aus 340 nm großen Kolloiden (a) und dicker Opalfilm kristallisiert auf einem mit FTO beschichteten Glaträger (b). In der Seitenansicht (Blick in Pfeilrichtung) ist das Verbiegen der Schollen zu erkennen. Die Länge des Messbalkens beträgt 1 cm.

Schichtdicke insgesamt zu. Geht man davon aus, dass die Meniskulänge, d. h. der Bereich, über den die Verdampfung stattfindet, unabhängig von der Schichtdicke des Opalfilms ist,<sup>76,134</sup> so ist auch die Verdampfungsrate parallel zur Trocknungsfront unabhängig von der Schichtdicke. Damit muss die Verdampfungsrate senkrecht zur Oberfläche mit der Schichtdicke zunehmen.

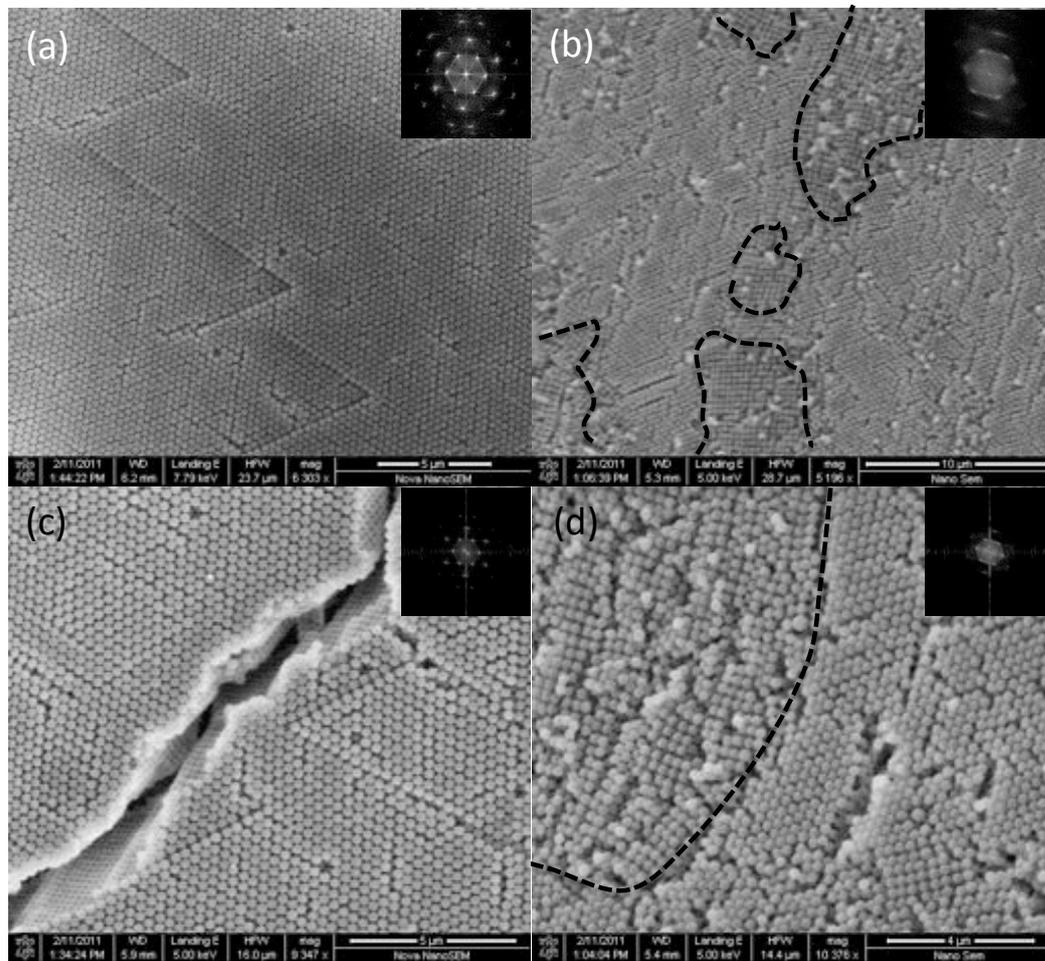
Bei dünnen Opalfilmen erinnert die Form vieler Schollen an die hexagonale Orientierung der Kugeln senkrecht zum Substrat. Die hierfür verwendeten geringen Kolloidkonzentrationen ermöglichen vermutlich wie in Abbildung 2.7 beschrieben die Bildung von Monolagen im Bereich der beginnenden Kristallisation. Die Kolloide sind darüber hinaus durch die geringere Verdampfungsrate senkrecht zur Trocknungsfront während des gesamten Verdunstungsprozesses, also über die gesamte Opalbreite, noch so beweglich, dass eine geordnetes Ankristallisieren an den relativ zum Substrat vororientierten Opal erfolgen kann. Nimmt die Konzentration von Kolloiden im Meniskus dagegen zu stark zu, so ist es wahrscheinlich, dass sich bereits vorher Kolloidkristallite an der Oberfläche des Opals bilden, die noch keinen direkten Kontakt zum Substrat haben. Das führt dazu, dass die Risse empfindlicher auf die senkrecht zum Substrat auftretenden Spannungen reagieren, d. h. eine Vorzugsorientierung in Zugrichtung aufweisen. Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtung unterstützt, dass sich Schollen mit hohen Aspektverhältnissen in Zugrichtung verbiegen, um den durch die Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche erzeugten Spannungen auszuweichen (vgl. Abbildung 2.20). Hierbei ist der Kontakt zum Substrat schon so reduziert, dass die Entspannung nicht mehr durch die Ausbildung von Rissen senkrecht zur Zugrichtung erfolgt. Nimmt die Konzentration noch wei-

ter zu, so lösen sich diese Schollen vollständig vom Substrat und ein stabiler Opalfilm kann nicht mehr erhalten werden. Die dicksten mittels vertikaler Kristallisation auf Glas hergestellten Filme hatten eine Schichtdicke von etwa 35  $\mu\text{m}$ . Geht man weiterhin davon aus, dass eine höhere Verdampfungsrate senkrecht zur Trocknungsfront den Kolloiden insgesamt weniger Zeit zur Packung lässt, so steigt mit zunehmender Kolloidkonzentration die Wahrscheinlichkeit von Defekten im Opalfilm.

Um die Entwicklung der Kristallqualität mit der Schichtdicke zu überprüfen wurden die Oberflächen verschiedener Opalfilme mittels SEM untersucht. In Abbildung 2.21 sind als Beispiel SEM-Bilder eines dünnen Films aus etwa 26 Kugellagen und eines dicken Films aus etwa 60 Kugellagen gegenübergestellt. In den dünneren Filmen war durchweg eine gute Kristallordnung mit einer hexagonalen Orientierung der Kolloide senkrecht zum Substrat nachweisbar. Dies wird an den Beispielen in Abbildung 2.21 (a) und (c) deutlich. Diese Kristallorientierung setzt sich auch über die Risse hinweg fort (Abbildung 2.21 (c)), das heißt, die Fernordnung der Kolloide wird durch die Rissbildung kaum beeinflusst. Diese Opalfilme können dementsprechend in erster Näherung als Einkristall angesehen werden. Die gute Ordnung wird auch durch die Fourier-Transformationen der jeweiligen SEM-Bilder bestätigt, die scharf ausgeprägte hexagonale Signale zeigen.

Auf der Oberfläche der dicken Filme, also ab etwa 35 Kugellagen, fand sich dagegen eine deutlich größere Anzahl von Defekten. Besonders oft waren hier unterschiedliche Kristallorientierungen an der Oberfläche zu beobachten. In Abbildung 2.21 (b) und (d) wird das an den sich abwechselnden quadratischen und hexagonalen Anordnungen der Kugeln an der Oberfläche deutlich. Diese Anordnungen entsprechen der 100 bzw. 111-Ebene der kubischen Dichtestpackung und sind ein Zeichen für den weiter oben beschriebenen reduzierten Einfluss des Substrats auf die Orientierung des Kristalls in dickeren Filmen. Die mit der 100-Ebene relativ zum Substrat orientierten Domänen besitzen Ausdehnungen von etwa 5 bis 10  $\mu\text{m}$  und treten in regelmäßigen Abständen auf. Sie bedecken 10 bis 20 Prozent der Gesamtoberfläche und sorgen dafür, dass in den Fourier-Transformationen der Bilder die hexagonalen Signale kaum noch wahrnehmbar sind. Durch die sich unterscheidende Winkelabhängigkeit der Reflektion in den unterschiedlich orientierten Kristalldomänen ist die in Abschnitt 2.2.4 beobachtete Zunahme des Streuuntergrundes in den Transmissionsspektren sowie die Verbreiterung der Bragg-Bande bei dickeren Filmen zu erklären.

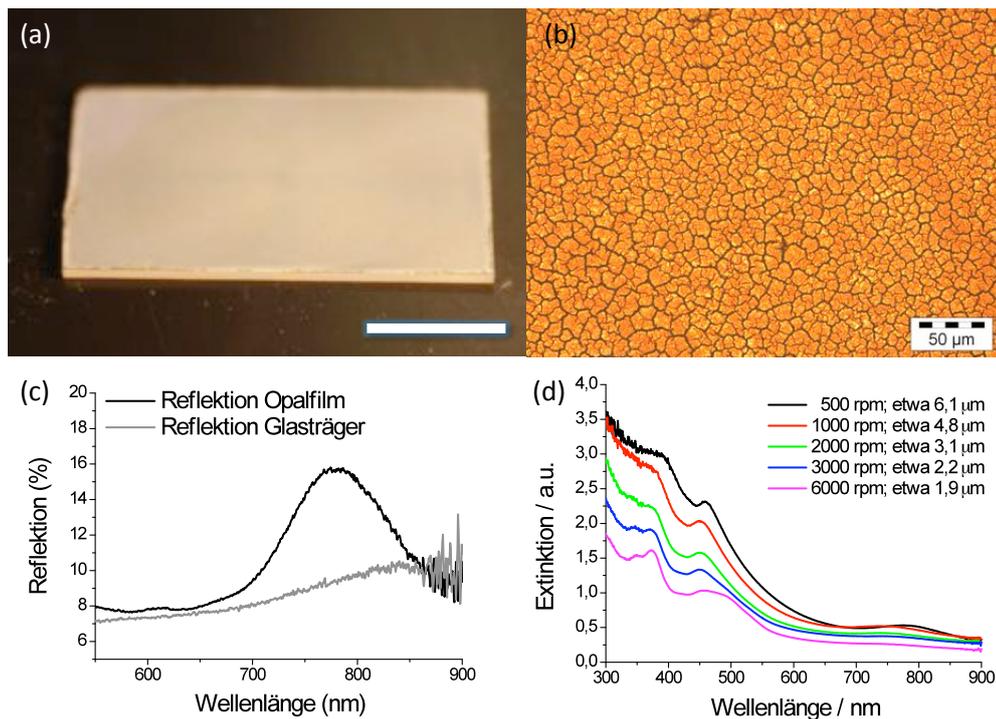
Dadurch, dass die Verdampfung des Lösungsmittels die treibende Kraft für die Packung der Kolloide darstellt, die Bildung von Defekten allerdings ebenfalls entscheidend beeinflusst, sind qualitativ hochwertige Opalfilme nur bis zu einer bestimmten Schichtdicke erhältlich. Das bedeutet auch, dass mit der Methode der vertikalen Kristallisation eine gewisse Defektdichte



**Abbildung 2.21.**

SEM-Aufsichtbilder von über vertikale Kristallisation hergestellten Opalfilmen mit Schichtdicken von 7,1 μm (a,c) und 35 μm (b,d) mit den entsprechenden Fourier-Transformation. Die Fernordnung der dünnen Kolloidkristalle bleibt auch über die Trocknungsrisse hinweg erhalten (c). Die Oberfläche der dicken Opalfilme zeigt Domänen quadratisch angeordneter Kolloide (markiert durch schwarze Linien) innerhalb der überwiegend hexagonal angeordneten Latizes (b). Vergrößerung im Grenzbereich dieser Domänen (d).

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden



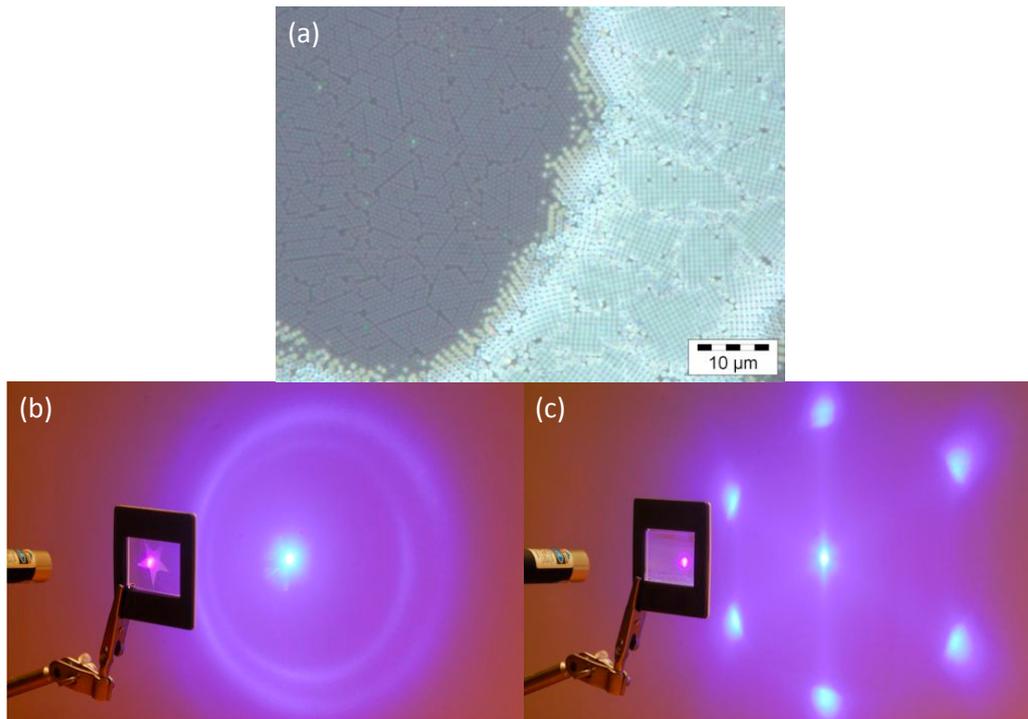
**Abbildung 2.22.**

Eindruck von Opalfilmen hergestellt über Schleuderbeschichtung: Fotografie (Messbalken: 1 cm (a)) und Mikroskopbild (b) eines solchen Films auf einem halbierten Objektträger. Reflexion des entsprechenden Films (c) durch den Glassträger gemessen (die Reflexion des Glassträgers ist deshalb angegeben). Transmissionsspektren verschieden dicker Filme, aufgenommen im Extinktionsmodus (d).

(Trocknungsrisse) in Kauf genommen werden muss. Auf der anderen Seite zeigten Opalfilme im Schichtdickenbereich von 25 bis etwa 35 Kugellagen auch in mikroskopischen Untersuchungen eine hohe Kristallinität und eine geringe Anzahl von Defekten. Durch die damit verbundene hohe Selektivreflektivität waren sie gut für die geplante Anwendung in Solarzellensystemen geeignet.

### 2.2.5. Opalfilme über Aufschleudern

Neben der Herstellung qualitativ hochwertiger Opalfilme erschien es - insbesondere für die Integration von Opalfilmen in Solarzellensysteme - wünschenswert, neben der Kontrolle der Schichtdicke auch die Beschichtung eines definierten Substratbereiches in möglichst kurzer Zeit zu erreichen. Da die Methoden der horizontalen und vertikalen Kristallisation zwar gute Opalfilme liefern, in der Regel aber mehrere Stunden zur Herstellung eines Filmes benötigen,



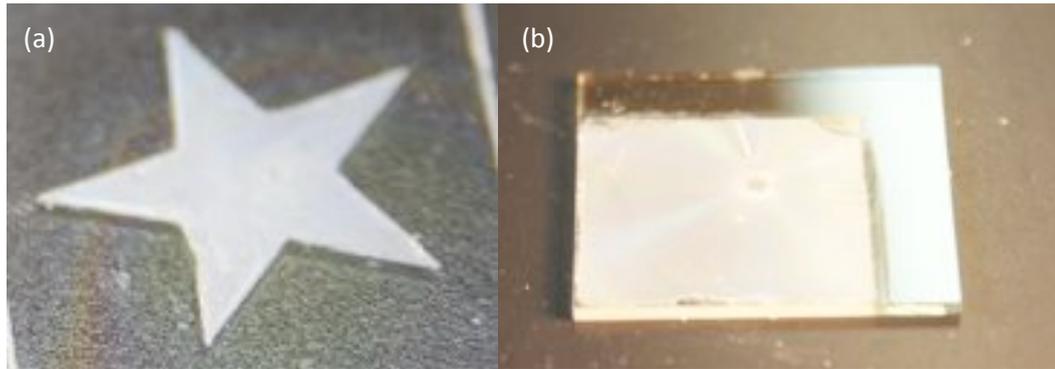
**Abbildung 2.23.**

(a) Mikroskopbild eines Opalfilms aus 520 nm großen Kolloiden im Übergangsbereich zwischen Monolage und mehreren Kugellagen aus wässriger Suspension aufgeschleudert. Man erkennt eine wechselnde Orientierung der 111- und 100-Ebene der kubischen Dichtestpackung senkrecht zum Substrat. (b) Fotografie eines Beugungsbildes erzeugt durch Beleuchtung eines über Aufschleudern hergestellten Opalfilms (Kolloidgröße: 520 nm) auf Glas im Vergleich mit einem Beugungsmuster eines über vertikale Kristallisation hergestellten Filmes (c).

wurde als weitere Methode das Aufschleudern von Kolloiddispersionen verwendet. Mit dieser Methode wurde bereits die Herstellung von Opalen aus  $\text{SiO}_2$ -Kolloiden, PS-Kolloiden und makroporösen Polymerfilmen demonstriert.<sup>135–137</sup> Dabei wird eine Kolloiddispersion auf einem Substrat verteilt und ein dünner Film durch schnelles Drehen des Substrates erzeugt. Die Kristallisation der Kolloide geschieht durch das Zusammenwirken von Fliehkräften während der Drehung und gleichzeitigem Verdunsten des Lösungsmittels. Diese Methode wurde nun auf die Präparation von Kolloidkristallen aus PMMA-Kolloiden übertragen, wobei die Zusammensetzung des Dispersionsmittels, die Kolloidkonzentration und die für das Aufschleudern verwendeten Bedingungen variiert wurden. Aus Vorexperimenten mit wässrigen Dispersionen ohne Zusätze anderer Lösungsmittel erhielt man dabei zum großen Teil inhomogene Filme. Deshalb wurde in Anlehnung an eine Arbeit von Mihi et al.<sup>137</sup> auf Lösungsmittelmischungen aus Ethanol, Wasser und Ethylenglykol umgestellt. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels sollte dabei die Viskosität und die Flüchtigkeit des Dispersionsmittels beeinflussen und eine Ordnung der Kolloide über Scherkräfte erleichtern. Um ein Quellen und Verkleben der Kolloide zu

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden

---



**Abbildung 2.24.**

(a) Sternförmiger Opalfilm durch Abkleben des Objektträgers und Aufschleudern hergestellt. (b) leitfähiger Glasträger beschichtet mit einem Film nach derselben Methode für Elektroabscheidungsexperimente (s. Abschnitt 3.4)

verhindern, wurden für die Experimente mit EGDMA vernetzte Kolloide (Herstellung siehe Abschnitt 2.1) genutzt.

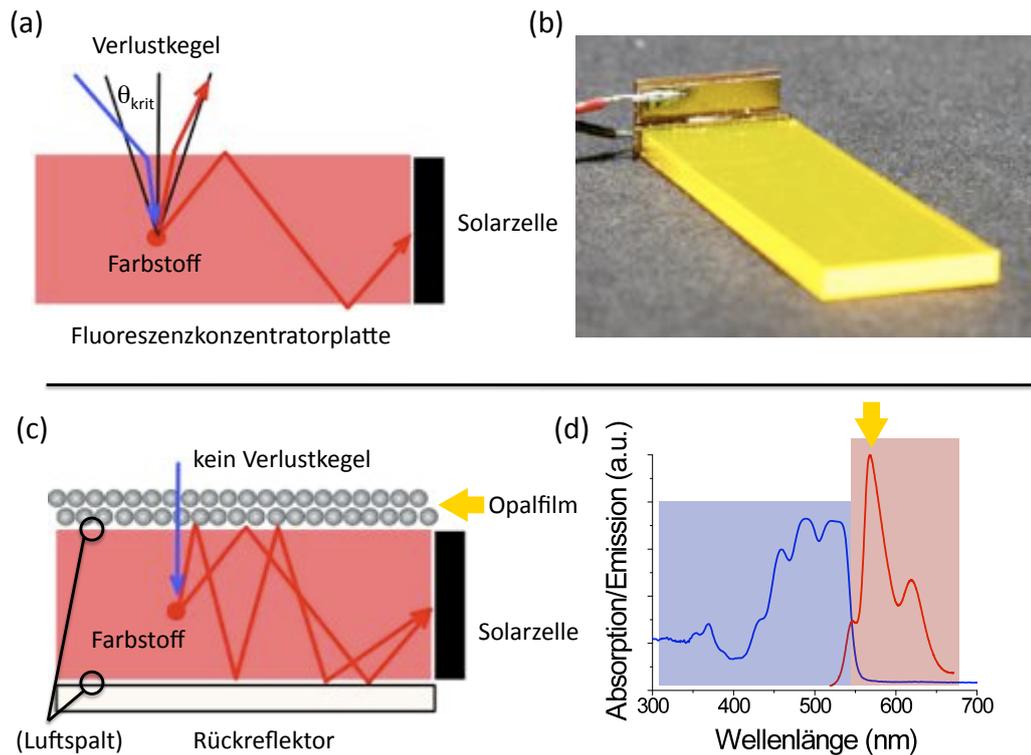
Durch die Anpassung der Präparationsbedingungen konnten relativ homogene Opalfilme unterschiedlicher Dicke hergestellt werden. In Abbildung 2.22 sind einige Ergebnisse dieser Experimente dargestellt. Die Opalfilme wurden aus einer Mischung von 28% PMMA-Kolloiden (Kugelgröße: etwa 355 nm), 34% Ethanol, 20% Ethylenglykol und 18% Wasser bei verschiedenen Drehzahlen aufgeschleudert. Die homogene Bedeckung des Substrates wird in der Fotografie eines Filmes in Abbildung 2.22 (a) deutlich und zeigte sich auch in Untersuchungen des Films mit dem Mikroskop. Das entsprechende Reflektionsspektrum ist in Abbildung 2.22 (c) dargestellt. Das Bandenmaximum bei einer Wellenlänge von 782 nm entspricht einer Kugelgröße von 352 nm und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der über die Reflektion horizontal kristallisierter Opalfilme bestimmten Kugelgröße überein. Abbildung 2.22 (d) zeigt die Zunahme der Reflektion bzw. Streuung der Filme mit zunehmender Schichtdicke, die durch Variation der Schleudergeschwindigkeit erreicht wurde. Da FP-Interferenzen bei den meisten Filmen nicht messbar waren, wurden die Schichtdicken mit einem Profilometer bestimmt. Die gegenüber den horizontal und vertikal kristallisierten Pendants deutlich reduzierte optische Qualität der Filme ist vermutlich vorwiegend auf die geringe Kristallisationszeit (die Filme wurden innerhalb weniger Minuten erhalten) zurückzuführen. In optischem Mikroskopaufnahmen von Opalfilmen, die aus größeren Kolloiden hergestellt wurden, waren hierbei abwechselnde Bereiche mit hexagonaler und quadratischer Kugelanordnung zu erkennen, die einer Orientierung der 111- bzw. 100-Ebene der kubischen Dichtestpackung senkrecht zur Substratoberfläche entsprechen. Ähnlich wie bei den über vertikale Kristallisation hergestellten Filmen mit großer Schichtdicke sorgen diese Orientierungen vermutlich für starke Streueffekte. Die geringere optische Qua-

lität zeigt sich auch im Vergleich der Laserbeugung von über Aufschleudern hergestellten Filmen mit derjenigen von über vertikale Kristallisation hergestellten Filmen. In Abbildung 2.23 (b) und (c) sind solche Beugungsbilder gegenübergestellt. Diese wurden durch Beleuchtung von Opalfilmen aus 520 nm großen Kolloiden mit einem Laser ( $\lambda = 405$  nm) und Projektion des entsprechenden Beugungsbildes auf einen dahinter liegenden Schirm erzeugt. Während das Beugungsmuster des über Aufschleudern hergestellten Filmes nur ein diffuses Halo aufweist, belegen die hexagonal angeordneten Spots im Beugungsbild des über vertikale Kristallisation erzeugten Opalfilms die hohe Qualität der kubischen Dichtestpackung. Die Tatsache, dass dabei ein großer Bereich des Opalfilms beleuchtet wird (der Spot hat einen Durchmesser von etwa einem halben Zentimeter), spricht darüber hinaus für die hohe Fernordnung dieser Packung. Obwohl die über Aufschleudern erzeugten Filme gewisse qualitative Nachteile besitzen, ist es mit dieser Methode möglich, in kurzer Zeit vordefinierte Flächen eines Substrates zu beschichten. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.24 (b) gegeben. Hier wurde ein sternförmiger Bereich vor der Schleuderbeschichtung abgeklebt. Mit horizontalen und vertikalen Methoden war eine entsprechende Beschichtung nicht möglich. Dementsprechend eignet sich die Methode der Schleuderbeschichtung besonders für die Herstellung makroporöser Strukturen, bei denen es nicht so sehr auf eine hohe optische Qualität ankommt. Angewendet wurde sie, um einige der für die Elektroabscheidungsexperimente genutzten porösen ZnO-Replika auf FTO-beschichteten Trägern zu präparieren (s. Abbildung 2.24 (b)).

## 2.3. Integration photonischer Kristalle in Fluoreszenzkollektoren

Fluoreszenzkollektoren oder auch -konzentratoren bestehen aus einer Matrix, in der ein Farbstoff integriert ist, der in einem bestimmten Wellenlängenbereich absorbiert. Der größte Teil des von diesem Farbstoff emittierten Lichts wird durch Totalreflektion im Inneren der Matrix gehalten und an die Kanten des Konzentrators geleitet. Werden an den Kanten Solarzellen angebracht, so kann das emittierte Licht zur Stromerzeugung genutzt werden. Durch die Stapelung von Fluoreszenzkonzentratoren, die in verschiedenen Wellenlängenbereichen absorbieren, ist die Abdeckung eines größeren Bereiches des Sonnenspektrums möglich. Das Konzept eines auf einem Fluoreszenzkollektor basierenden Solarzellensystems ist in Abbildung 2.25 skizziert. Verluste entstehen hier hauptsächlich durch Licht, welches unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion  $\theta_{\text{krit}}$  aus dem Kollektor ausgekoppelt wird. Eine Möglichkeit, diese Verluste zu reduzieren, liegt in der Verwendung von Selektivreflektoren, die im Bereich des vom Farbstoff emittierten Lichts reflektieren und somit das ausgekoppelte Licht wieder in den Kollektor

## 2. Herstellung photonischer Kristalle aus monodispersen Kolloiden



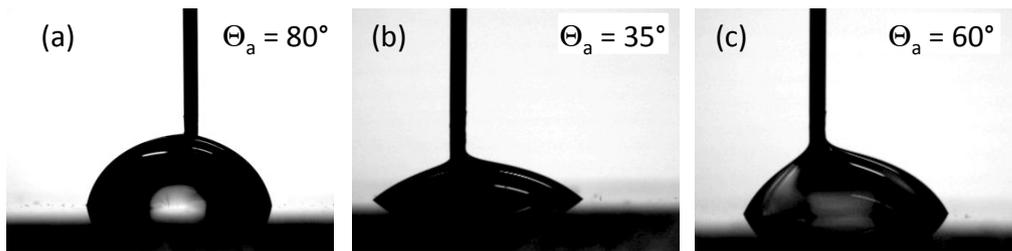
**Abbildung 2.25.**

Prinzip eines Solarzellensystems basierend auf einem Fluoreszenzkonzentrator<sup>138</sup> (a) und Fotografie eines Fluoreszenzkollektors mit angebauter Solarzelle<sup>139</sup> (b). Geplante Reduktion der Lichtverluste unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflektion durch das Aufbringen eines Opalfilms (c). Die Reflektionswellenlänge des Opals muss dabei auf die Emissionsbande des im Fluoreszenzkollektor verwendeten Farbstoffes eingestellt werden (d).

zurückwerfen. In dieser Arbeit sollten Opalfilme auf Fluoreszenzkollektoren aus PMMA aufgebracht werden, mit dem Ziel die angesprochenen Lichtverluste zu verringern (vgl. Abbildung 2.25). An die Opalfilme wurden dabei folgende Anforderungen gestellt:

- diese mussten im angestrebten Wellenlängenbereich reflektieren, d. h. aus Kolloiden einer vorher eingestellten Größe hergestellt werden und
- sie sollten eine möglichst hohe optische Qualität besitzen, d. h. im Bereich der Emission des im Fluoreszenzkollektors verwendeten Farbstoffes stark reflektieren, im Bereich der Absorption des Farbstoffes allerdings eine hohe Lichtdurchlässigkeit aufweisen.

Für das Auftragen des Opalfilms auf den Fluoreszenzkollektor wurden drei verschiedene Strategien verfolgt, die im Folgenden beschrieben sind. (1.) Es wurden mit den im Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Methoden qualitativ hochwertige Opalfilme auf Glas hergestellt, die für anschließende Effizienzmessungen einfach auf die entsprechenden Fluoreszenzkollektoren aufgelegt



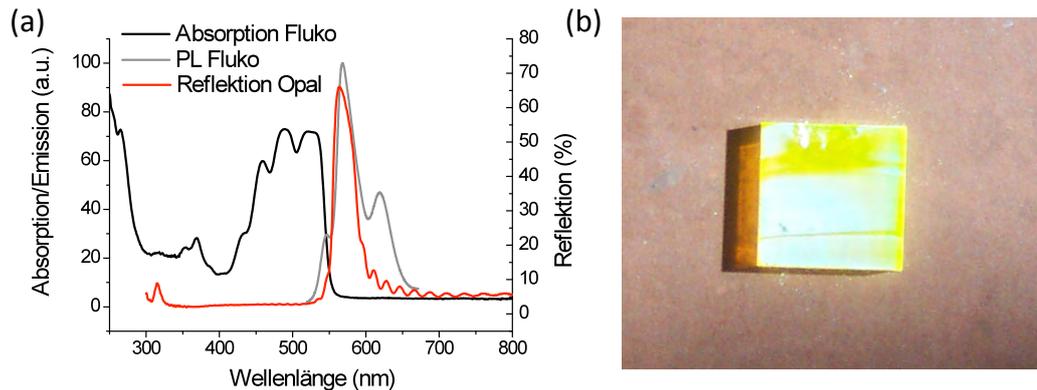
**Abbildung 2.26.**

Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf PMMA. (a) ohne Vorbehandlung, (b) nach dreiminütiger Behandlung mit Sauerstoffplasma, (c) 15 min nach der Behandlung.

wurden. (2.) Es wurden Versuche unternommen, die Opalfilme direkt auf Fluoreszenzkollektoren zu kristallisieren und es wurden (3.) Strategien zur Herstellung freistehender Filme entwickelt, die anschließend auf den Fluoreszenzkollektor übertragen werden können. Die ersten beiden Methoden sind relativ einfach zu realisieren, beinhalten aber das Problem, dass der Brechungsindexunterschied zwischen dem Fluoreszenzkollektor und der Luft, auf dem die Totalreflektion beruht, durch den intermediären Brechungsindex des Opals abgeschwächt wird. Die dritte Methode birgt hierbei prinzipiell die Möglichkeit, diesem Problem entgegenzuwirken, da ein freistehender Opalfilm mit Hilfe von Abstandshaltern mit dem Fluoreszenzkollektor verbunden werden kann.

### 2.3.1. Kristallisation von Opalfilmen auf Fluoreszenzkollektoren

Um eine Kristallisation hochwertiger Opalfilme auf Fluoreszenzkollektoren zu erreichen, wurden zunächst Kristallisationsversuche auf PMMA (dem Matrixmaterial der verwendeten Fluoreszenzkollektoren) unternommen. Da die hydrophobe Oberfläche des PMMA-Substrats einer kontrollierten Kristallisation im Wege stand, wurde diese zunächst durch Behandlung mit Sauerstoffplasma hydrophilisiert und der Erfolg dieser Vorbehandlung mittels Kontaktwinkelmessungen überprüft. In Abbildung 2.26 ist das Ergebnis einer solchen Messung dargestellt. Die teilweise Oxidation der PMMA-Oberfläche durch das Sauerstoffplasma führt zu einer Verringerung des Kontaktwinkels von etwa  $80^\circ$  zu ungefähr  $35^\circ$ . Der Effekt der verbesserten Benetzbarkeit mit Wasser reduziert sich allerdings in einer hydrophoben Umgebung (wie Luft) dadurch, dass sich die oxidierten Polymerstränge in das Matrixmaterial zurückbewegen. Dementsprechend wurden die vorbehandelten Substrate direkt nach der Hydrophilisierung für die Kristallisationsexperimente eingesetzt. Damit konnten für die Präparation der Opalfilme die für Glas verwendeten Kristallisationsparameter genutzt werden.



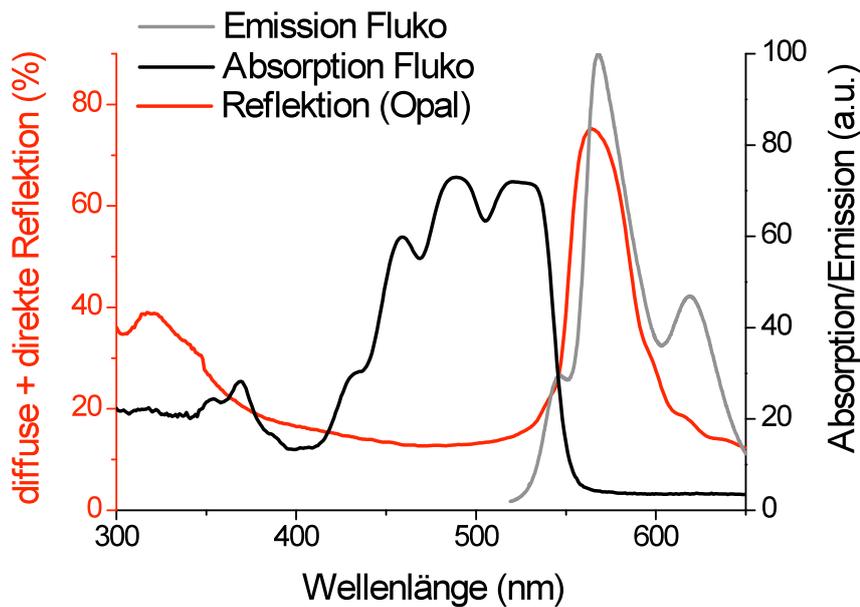
**Abbildung 2.27.**

Reflektionsbande eines auf PMMA kristallisierten Opalfilms aus Kolloiden mit einem Durchmesser von 256 nm, berechnet mit Hilfe von Gleichung (1.5). Der Vergleich mit dem Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluoreszenzkonzentratoren zeigt die Überlappung der Opalreflektion mit der Emission des Farbstoffes (a). Opalfilm aus Kolloiden der gleichen Größe auf Fluoreszenzkonzentratoren hergestellt über vertikale Kristallisation (b).

Um die Reflektion des Opals auf die Emissionsbande des im jeweiligen Fluoreszenzkollektor verwendeten Farbstoffes einzustellen, wurde die für die Herstellung der Opalfilme verwendete Kugelgröße entsprechend angepasst. In Abbildung 2.27 ist ein Beispiel dargestellt. Die Reflektionsbande des Opalfilms mit einem Maximum bei 576 nm, welches einer Kugelgröße von 256 nm entspricht, überlappt mit der Emissionsbande des im Kollektor verwendeten Farbstoffes. Der Film besitzt eine Reflektivität von 68% und eine Schichtdicke von 8,31  $\mu\text{m}$  bzw. etwa 38 Kugellagen. Es gelang hierbei auch Opalfilme auf Fluoreszenzkollektoren zu präparieren. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.27 (b) dargestellt. Der Fluoreszenzkonzentratoren war hier allerdings bei der Vorbehandlung und auch während der Kristallisationsexperimente Belastungen ausgesetzt, die seine Oberfläche beschädigen und damit die Lichtleitung zu den Kanten beeinflussen können. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden deshalb für anschließende Effizienzmessungen auf Glas kristallisierte Opalfilme genutzt.

### 2.3.2. Einfluss von Opalfilmen auf die Lichtleitung in Fluoreszenzkollektoren

Der Einfluss des Opalreflektors auf die Lichtsammlung durch den Fluoreszenzkollektor wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] und [REDACTED] (ISE Freiburg) untersucht. Hierzu wurde ähnlich wie in Abbildung 2.25 skizziert eine Solarzelle (aus GaInP) an eine Kante des Fluoreszenzkollektors gekoppelt, ein auf Glas kristallisierter Opalfilm aufgelegt und die restlichen Kanten durch Reflektoren aus PTFE abgedeckt. Die Effizienz der Solarzelle



**Abbildung 2.28.**

Diffuse und direkte Reflektion eines für Effizienzmessungen auf einem Fluoreszenzkonzentrator verwendeten Opalfilms (Messaufbau B in Abbildung 2.16) im Vergleich mit der Absorption und Emission des in dem Konzentrator verwendeten Farbstoffs.

wurde jeweils mit und ohne aufgelegten Reflektor gemessen. Hierbei ergab sich ein Abfall der Effizienz von 3,3 auf 3,0%, d. h. eine relative Verringerung der Effizienz um etwa 10%.<sup>140</sup>

Für die Verringerung der Effizienz sind dabei vorwiegend durch Defekte verursachte Streuverluste im Bereich der Absorptionsbande des Farbstoffes verantwortlich. Deutlich wird das in Reflektionsmessungen, bei denen das in den gesamten Halbraum oberhalb des Opalfilms reflektierte Licht, d. h. sowohl das diffus als auch direkt reflektierte Licht, detektiert wurde (s. Messaufbau B in Abbildung 2.16). In Abbildung 2.28 ist ein solches Spektrum des für die Experimente verwendeten Opalreflektors dargestellt. Die angesprochenen Streueffekte sorgen für eine ungewollte Reflektion im Bereich zwischen 350 und 550 nm von über 10%, die zu kürzeren Wellenlängen durch die dort auftretenden Bragg-Reflexionen höherer Ordnung noch weiter ansteigt. Die hierdurch verursachten Lichtverluste führen dazu, dass weniger Licht absorbiert und damit auch weniger Licht emittiert werden kann. Die hohe Selektivreflektion des Opals von über 70% im Bereich der Farbstoffemission ist dabei nicht intensiv genug, um diese Verluste auszugleichen, obwohl der Opalfilm zu den Filmen mit den günstigsten Verhältnissen von Maximalreflektion zu Streuung und den intensivsten Reflektivitäten gehörte.

### 2.3.3. Wege zur Herstellung freistehender Opalfilme

Die Herstellung freistehender Filme beinhaltet mehrere Schritte, nämlich die Kristallisation der Kolloide, das Ablösen des Opalfilms von dem für diese Kristallisation verwendeten Substrat und die Übertragung des Films auf den Fluoreszenzkonzentrator. Da die Polymerkugeln in den Kolloidkristallen aber nur durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden, ist eine Stabilisierung des Opalfilms vor dem Transfer nötig. Diese Stabilisierung ist durch die Verwendung von Kern-Schale-Kolloiden mit einem Kern aus PMMA und einer Schale aus GMA möglich, die nach Kristallisation durch Erhitzen vernetzt werden können. Die dadurch erreichte deutlich gesteigerte mechanische Stabilität wurde in früheren Arbeiten beispielsweise zur Integration von zweidimensionalen Defektschichten in photonische Kristalle genutzt.<sup>30</sup> Dadurch, dass allerdings auch zwischen dem Substrat und dem Opalfilm im Vernetzungsschritt chemische Bindungen ausgebildet werden, ist ein Transfer des Films nach der Stabilisierung erschwert. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Opalfilme aus PMMA-*co*-GMA Kern-Schale-Kolloiden, deren Synthese in Abschnitt 2.1.1 beschrieben ist, auf einer Opferschicht kristallisiert, die sich nach der thermischen Stabilisierung entfernen ließ. Ein Film aus Poly-*tert*-Butylmethacrylat (*Pt*BMA), der 15 Gew.% *p*-Toluol Sulfonsäure enthielt, wurde auf einem Glassubstrat durch Aufschleudern hergestellt und anschließend mittels Sauerstoffplasma-Behandlung hydrophilisiert. Auf diesen Polymerfilm wurde ein Opalfilm aus PMMA-*co*-GMA Kern-Schale-Kolloiden (10 Volumenprozent GMA bezogen auf MMA) aufgebracht. Der Glas-träger wurde für 2 h auf 110 °C erhitzt, was gleichzeitig zu einer Vernetzung der Kolloide und zu einer säurekatalysierten Spaltung des *t*BMA-Esters führte, bei dem die hydrophobe Schicht aus *Pt*BMA in die wasserlösliche Polymethacrylsäure umgewandelt wird (vgl. Abbildung 2.29). Durch langsames Eintauchen in eine alkalische K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung war es danach möglich, die Opferschicht aufzulösen und freischwimmende Opalfilme zu erhalten. In Abbildung 2.29 ist ein solcher auf einer Wasseroberfläche schwimmender Opalfilm zu sehen. SEM-Bilder (2.29 (b)) zeigen einen Opalfilm nach dem Übertrag auf einen Objektträger. Ein Stück des Opalfilms, das während des Transferprozesses abgebrochen ist, ist hier auf der Oberfläche sichtbar. Die Dichtestpackung der Kolloide zeigt ansonsten nur eine geringe Anzahl von Defekten.



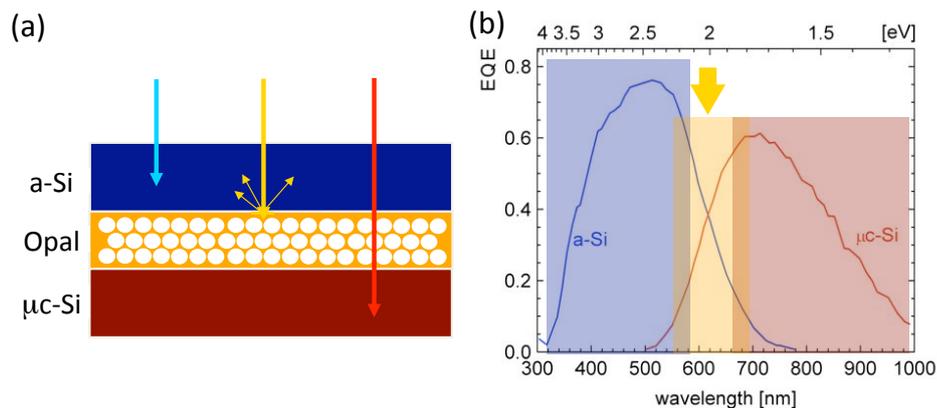


### 3. Invertierte Opale und deren Anwendung

Die Füllung der Zwischenräume der Polymeropale und das anschließende Herauslösen der Kolloide stellt eine geschickte Methode zur Herstellung von Opalen aus Materialien dar, aus denen monodisperse Kolloide nicht zugänglich sind. Durch diese Invertierung können Strukturen erhalten werden, die neben einer definierten vom Templat vorgegebenen Periodizität weitere materialbedingte Eigenschaften besitzen. Die Qualität des invertierten Opals ist dabei zum einen von derjenigen des PMMA-Templates, zum anderen von der Güte und Kontrollierbarkeit des Invertierungsprozesses abhängig. Die Eigenschaften der Replika dagegen werden von dem für die Invertierung genutzten Material bestimmt. Invertierte Opale wurden beispielsweise aus magnetischen Hybridmaterialien und Metallen,<sup>141,142</sup> aus hochbrechenden anorganischen Substanzen<sup>84,105</sup> und aus halbleitenden Polymeren und Oxiden hergestellt.<sup>143,144</sup>

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Darstellung von invertierten Opalen, die als Bauteile in Solarzellensystemen einsetzbar sein sollten. Ein konkretes Ziel bestand dabei in der Herstellung von Zwischenreflektoren für den Einsatz in Tandemsolarzellen aus Silizium. Hiermit sollte eine Effizienzsteigerung dieses Solarzellentyps ermöglicht werden. Das mit diesem Projekt verfolgte Konzept ist in Abbildung 3.1 skizziert. Eine Dünnschichtsolarzelle, bestehend aus einer oben liegenden Solarzelle aus amorphem Silizium (a-Si) und einer darunter liegenden Zelle aus mikrokristallinem Silizium ( $\mu\text{c-Si}$ ) ermöglicht die Nutzung eines breiten Spektralbereiches. Verluste entstehen hier im Bereich des Überlapps der Absorptionsbereiche beider Zellen und aufgrund der Serienschaltung derselben, die die Stromdichte der Tandemzelle auf diejenige der in dieser Hinsicht schlechteren Zelle, der a-Si-Zelle, limitiert. Durch Reflektion von Licht im Spektralbereich von etwa 550 bis 680 nm sollen diese Verluste verhindert werden. Für den Zwischenreflektor ergeben sich damit folgende Anforderungen:

- Er sollte eine hohe Reflektivität im angesprochenen Wellenlängenbereich aufweisen. Hierfür war es nötig, eine Invertierungsmethode zu finden, mit der eine leichte Einstellung der Reflektionswellenlänge des invertierten Opals bei gleichzeitiger hoher optischer Qualität desselben möglich ist.



**Abbildung 3.1.**

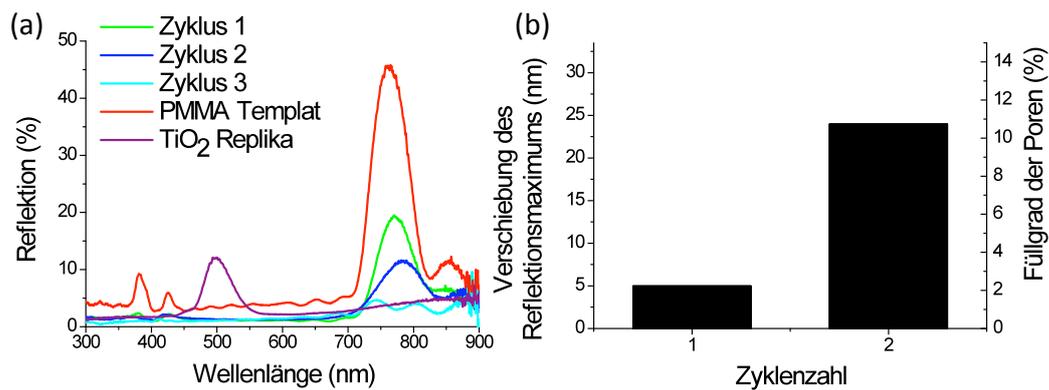
Konzept für den Einbau eines Zwischenreflektors in eine Tandemsolarzelle aus a-Si bzw.  $\mu\text{c-Si}$  (a). Gemessene externe Quanteneffizienzen für eine solche Zelle aus der Literatur<sup>145, 146</sup> (b).

- Die Struktur sollte als Bauteil in die Solarzelle integrierbar sein. Dafür musste diese elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um eine elektrische Kontaktierung zwischen den beiden Zellen sicherzustellen.
- Die invertierten Opale sollten darüber hinaus möglichst großflächig eine gute mechanische Stabilität und eine geringe Defektdichte aufweisen.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurden verschiedene Methoden zur Herstellung invertierter Opale verwendet und auf ihre Eignung hin überprüft. Als Materialien wurden hierbei mit Zinkoxid und Titandioxid transparente leitfähige Oxide genutzt. Diese absorbieren im sichtbaren Bereich nicht und stellen Elektronenleiter dar, erfüllen also prinzipiell den zweiten der genannten Anforderungspunkte.

## 3.1. Invertierte Opale über Sol-Gel-Verfahren

Zunächst wurden über Sol-Gel-Verfahren invertierte Opale aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  hergestellt. Hierzu wurden PMMA-Opale mit einer Vorstufenlösung infiltriert und die Kolloide nach erfolgreichem Sol-Gel-Prozess entweder mit Hilfe von THF oder durch Calcinieren bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  herausgelöst. Die so erhaltenen Opalreplika wurden - wie auch die in späteren Experimenten über Gasphasenabscheidung hergestellten - zum einen mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen, zum anderen durch UV-Vis-Messungen analysiert. Ähnlich wie bei der Charakterisierung der Polymeropale sollten hierbei beispielsweise über die Intensität und Ausprägung der Bragg-Reflektion Aussagen über die Qualität der Replikastrukturen ermöglicht werden. Darüber hin-



**Abbildung 3.2.**

Reflektionsspektrum eines PMMA-Opals vor und nach sukzessiver Füllung der Poren mit TiO<sub>2</sub>-Sol im Vergleich mit der Reflektion der nach Herauslösen der Kugeln erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Replika (a) und Füllgrad der Poren in Abhängigkeit der Infiltrierungszyklen berechnet aus der Verschiebung der Bragg-Bande während des Füllprozesses (b).

aus wurden auch UV-Vis-Messungen von infiltrierten Opalfilmen, das heißt vor der Entfernung der Polymerkolloide, durchgeführt. Solche Messungen dienen zur Überprüfung des Füllgrades der Hohlräume und damit der Effektivität der jeweiligen Infiltrierungsmethode. Dies soll im Folgenden beispielhaft an der Invertierung mit TiO<sub>2</sub> erläutert werden.

Für die Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Replika wurde eine Vorstufenlösung aus Titan-tetrachlorid, halbkonzentrierter Salzsäure und Ethanol verwendet. Die Infiltrierung erfolgte hier hauptsächlich über Kapillarkräfte. Dabei wurden die Opalfilme in einem Exsikkator mit HCl-Atmosphäre auf einer schiefen Ebene platziert und die Vorstufenlösung am unteren Ende des Kristalls aufgetragen. Eine vorzeitige Kondensation wurde durch diese Atmosphäre verhindert. Die anschließende Hydrolyse erfolgte durch Lagerung an der Luft und wurde durch ein- bis fünfständiges Tempern bei 90 °C abgeschlossen. Dieser Prozess wurde mehrfach wiederholt.<sup>32</sup> Abbildung 3.2 (a) zeigt UV-Vis Spektren eines Polymeropals vor der Füllung und nach mehreren Infiltrierungszyklen sowie die Reflektion der TiO<sub>2</sub>-Replika nach der Entfernung der Polymerkolloide. Der hier verwendete PMMA-Opal weist eine Bragg-Bande bei einer Wellenlänge von 765 nm auf, die aus der Reflektion an der kubischen Dichtestpackung von den zur Kristallisation verwendeten Kolloiden mit einem Durchmesser von etwa 340 nm resultiert. Diese Reflektionsbande verschiebt sich durch die Vergrößerung des effektiven Brechungsindex durch das eingefüllte Material nach jedem Infiltrierungszyklus zu größeren Wellenlängen. Darüber hinaus nimmt die Intensität der Reflektionsbande Stück für Stück ab. Das ist dadurch zu erklären, dass sich der Brechungsindexkontrast zwischen den Polymerkolloiden und den mit Titandioxid gefüllten Poren allmählich angleicht. Der Zusammenhang zwischen der Bragg-Reflektion, dem effektiven Brechungsindex und der Gitterkonstanten des Polymeropals ist durch die Gleichungen 1.3 und

### 3. Invertierte Opale und deren Anwendung

---

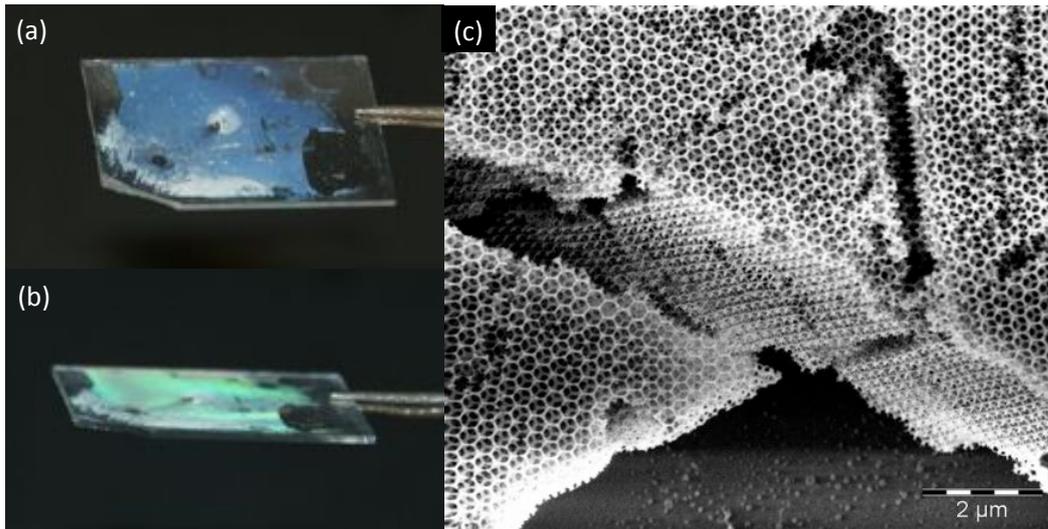
(1.5) gegeben. Erweitert man Gleichung 1.3, indem man die Abscheidung des hochbrechenden Materials in den ursprünglich mit Luft gefüllten Hohlräumen berücksichtigt, so erhält man folgende Formel.

$$n_{\text{eff}} = 0,74 \cdot n_{\text{PMMA}} + FF \cdot n_{\text{TiO}_2} + (0,26 - FF) \cdot n_{\text{Luft}} \quad (3.1)$$

Hierbei entsprechen  $n_{\text{PMMA}}$  und  $n_{\text{Luft}}$  dem Brechungsindex von PMMA bzw. Luft,  $n_{\text{TiO}_2}$  gibt den effektiven Brechungsindex des über den Invertierungsprozess eingebrachten Titandioxids und  $FF$  den Füllfaktor an. Dieser Füllfaktor entspricht dem prozentualen Anteil des durch das eingebrachte Material eingenommenen Volumens am Gesamtvolumen und kann über Formel (3.1) und die bekannte Kugelgröße des Polymeropals berechnet werden. Der Füllgrad der Poren entspricht dem Verhältnis dieses Füllfaktors zum Volumen der Hohlräume zwischen den dichtest gepackten Kolloiden (26% des Gesamtvolumens) und lässt sich dementsprechend auch aus Formel (3.1) ableiten. In Abbildung 3.2 (b) sind die unter Zuhilfenahme von Literaturwerten für den Brechungsindex von PMMA ( $n_{\text{PMMA}} = 1,49$ ) und dem von  $\text{TiO}_2$  ( $n_{\text{TiO}_2} = 2,55^{\text{a}}$ ) aus den nach dem ersten und zweiten Infiltrierungszyklus gemessenen Reflektionsmaxima berechneten Füllgrade der Poren aufgetragen. Wie hier zu erkennen ist, ist die Menge des pro Zyklus eingebrachten  $\text{TiO}_2$  relativ gering. Der gegenüber dem Reflektionsspektrum des Polymeropals abgesenkte Streuuntergrund kann daher rühren, dass durch die Hydrolyse und den Tempersschritt entstandene  $\text{TiO}_2$ -Gel den Brechungsindex zwischen dem Opal und dem darunter liegenden Substrat - dessen Reflektion im Wesentlichen den Streuuntergrund bedingt - etwas angleicht. In den Hohlräumen befindet sich vermutlich nicht nur  $\text{TiO}_2$ , sondern auch noch Bestandteile des Lösungsmittels. Es ist also davon auszugehen, dass der Brechungsindex des Füllmaterials geringer ist als die angenommenen 2,55, das durch das Füllmaterial eingenommene Volumen allerdings größer. Dafür spricht auch, dass die Bragg-Bande trotz der in den vorherigen Zyklen nur geringen Verschiebung hier schon nach dem dritten Zyklus verschwindet. Die Reflektion der nach Entfernen der Polymerkolloide durch dreistündiges Calcinieren bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen Replika ist gegenüber der des Polymeropals zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Berücksichtigt man die über SEM-Messungen ermittelte Schrumpfung der Gitterkonstanten um etwa 12%, so ergibt sich aus dem Reflektionsmaximum der Replika bei 495 nm ein Füllgrad von 7-8% der Hohlräume. Die Intensität der Bragg-Bande verringert sich darüber hinaus im Verhältnis zu der des PMMA-Opals deutlich. Angesichts des geringen Füllgrades ist der durch die Bragg-Reflektion bedingte optische Eindruck der Opalreplika nichtsdestotrotz beeindruckend, wie sich das anhand der in Abbildung 3.3 (a) dargestellten Fotografie der Replika belegen lässt. Die einheitliche Reflektionsfarbe demonstriert darüber hinaus die homogene Invertierung. Die Qualität der hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Replika lässt sich auch durch SEM-Messungen bestätigen (Abbildung

---

<sup>a</sup>Der Brechungsindex der Anatas-Modifikation, die mit Hilfe von XRD-Messungen als Kristallstruktur der durch Calcinierung erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Replika festgestellt wurden.



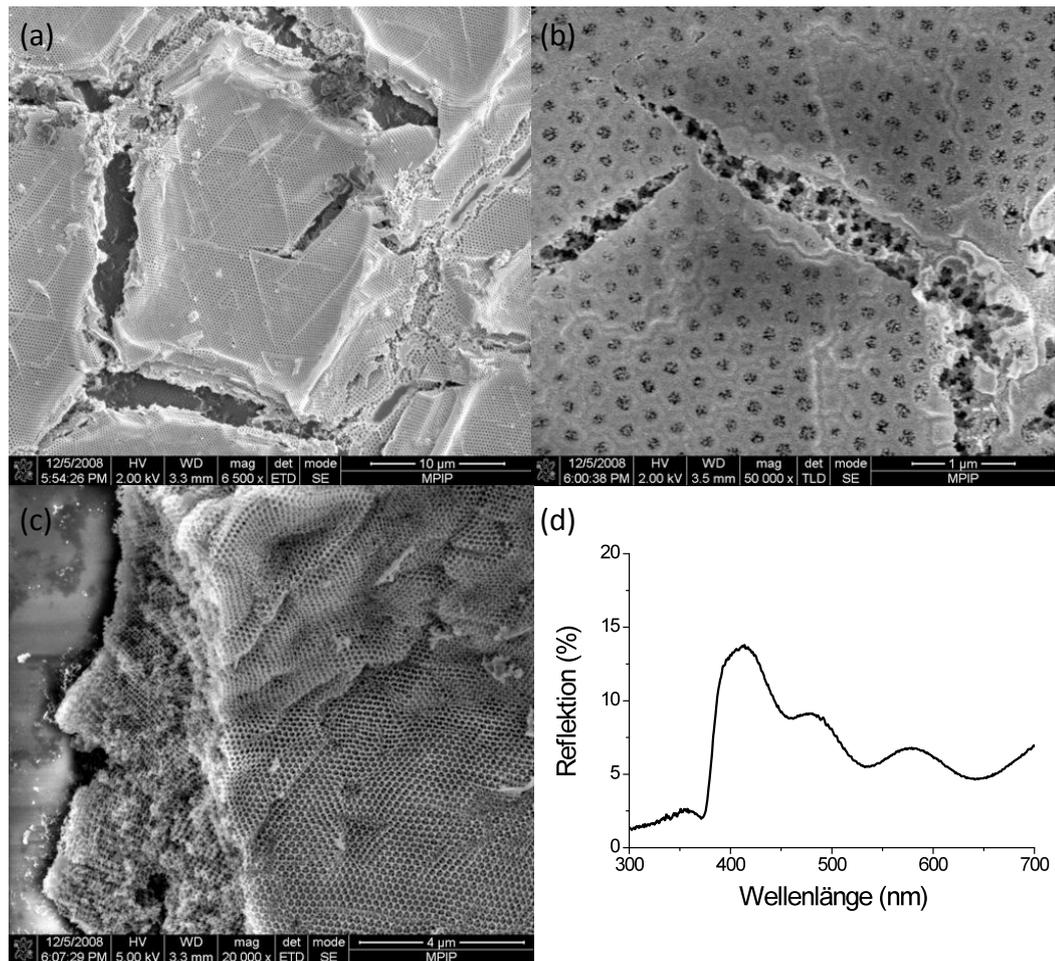
**Abbildung 3.3.**

Fotografien einer auf einem halbierten Objektträger hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Replika unter zwei verschiedenen Betrachtungswinkeln (a)-(b) und SEM-Aufnahmen einer  $\text{TiO}_2$ -Replika (c).

3.3 (c)), in denen die gut ausgeprägte hexagonale Struktur der in 111-Richtung orientierten kubischen Dichtestpackung aus Hohlkugeln, die durch ein  $\text{TiO}_2$ -Gerüst eingerahmt sind, deutlich zu erkennen ist. Die in den SEM-Bildern beobachtete große Anzahl von Rissen zusammen mit der relativ hohen Zerbrechlichkeit, die bei den entsprechenden Struktur festgestellt wurde, ist ebenfalls Folge des geringen Füllgrades, der durch das Verdampfen der Lösungsmittel und das Ausgasen der Reaktionsprodukte während des Sol-Gel-Prozesses hervorgerufen wird. Der Volumenverlust führt darüber hinaus zu einer Schrumpfung der Struktur und ist mit der erwähnten Verkleinerung der Gitterabstände verbunden.

Für die ZnO-Invertierung wurden hauptsächlich wässrige oder alkoholische Lösungen von Zinkacetat unter Zusatz von Mono- oder Diethanolaminen genutzt, die standardmäßig zur Herstellung von ZnO-Schichten Verwendung finden.<sup>147,148</sup> Die Infiltrierung erfolgte hier hauptsächlich über Tauchbeschichtung oder einfaches Überschichten der Filme. Nach einem Tempersschritt von mehreren Stunden bei 90 bis 100 °C wurden die so infiltrierten Opale calciniert. Da in der Literatur für Zinkacetatsole relativ hohe Umwandlungstemperaturen von 150 bis 250 °C berichtet werden,<sup>149</sup> wurden für die Experimente Opalfilme aus vernetzten Kolloiden genutzt, die gegenüber den unvernetzten Kugeln eine höhere Erweichungstemperatur besitzen (s. Kapitel 2.1.1). Repräsentative SEM-Bilder einer so hergestellten ZnO-Replika sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Die hexagonale Oberflächenstruktur des als Templat genutzten PMMA-Kolloidkristalls ist auch in der Replika zu erkennen. Allerdings sind auch viele Defekte wie Risse und Verformungen sichtbar, die darauf hinweisen, dass der Invertierungsprozess nicht optimal funk-

### 3. Invertierte Opale und deren Anwendung



**Abbildung 3.4.**

SEM-Bilder einer über Sol-Gel-Verfahren hergestellten ZnO-Replika an verschiedenen Stellen der Oberfläche (a) bis (c). Es sind Risse (a), durch Überschichtung teilweise verstopfte Poren (b) und Verformungen (c) erkennbar. Reflektionsspektrum einer der hergestellten ZnO-Replika (d)

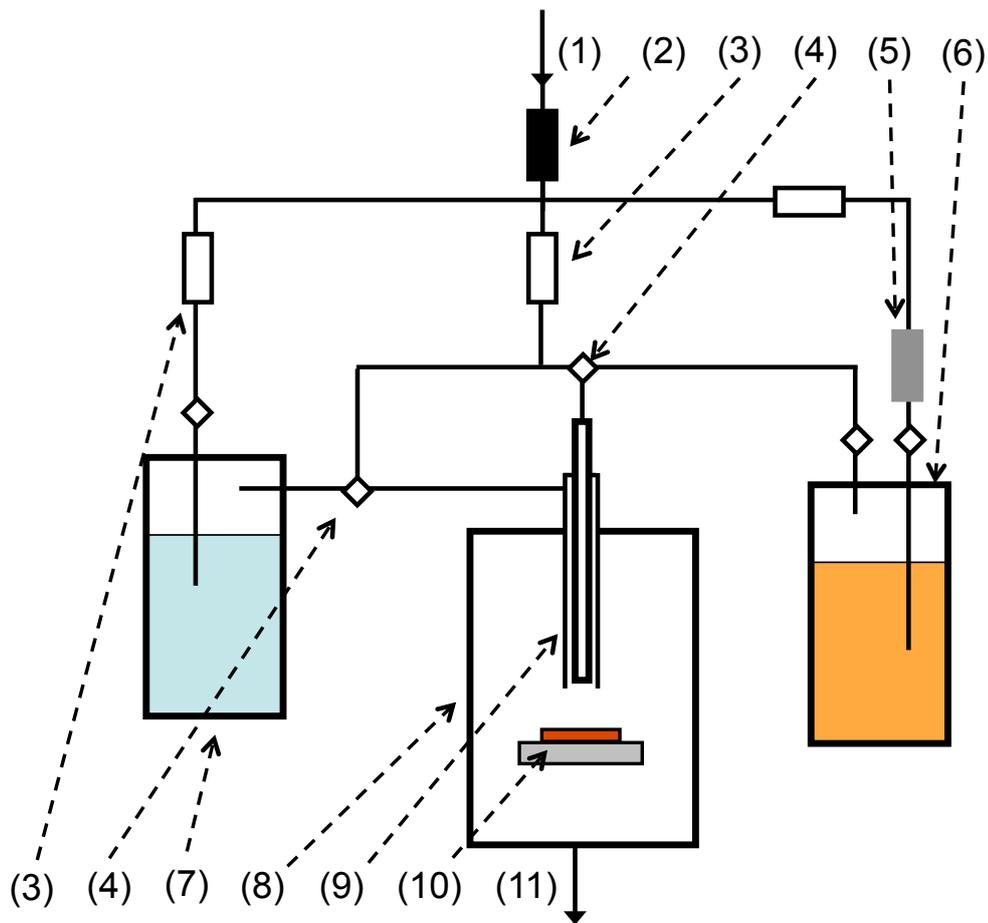
tioniert. Schwache Bragg-Reflexionen, wie die in Abbildung 3.4 (d) abgebildeten waren dabei nur selten messbar.

Insgesamt ist es zwar möglich, invertierte Opale aus ZnO und TiO<sub>2</sub> über einen Sol-Gel-Prozess herzustellen, doch sind deren Eigenschaften für die geplante Anwendung noch nicht gut genug. Hierbei ist die Qualität der über Sol-Gel-Prozesse hergestellten ZnO-Replika nicht ausreichend. Die invertierten Opale aus TiO<sub>2</sub> leiden unter geringer mechanischer Stabilität und weisen zu niedrige Reflektion von zumeist unter 15% auf. Durch eine Verlängerung der Temperzeiten zwischen den einzelnen Invertierungszyklen zur Entfernung möglichst aller flüchtigen Bestandteile und durch mehrfaches Wiederholen des Infiltrierungsprozesses vor dem Herauslösen der Kugeln kann der Füllgrad der Poren mit TiO<sub>2</sub> zwar weiter erhöht werden, doch ist dieser Pro-

zess recht zeitaufwändig und eine starke Verbesserung des Füllgrades ist dabei auch nicht zu erwarten. Es war also nötig, eine alternative Infiltrierungsmethode zu finden, mit der ein hoher Füllgrad sowie eine homogene Füllung der PMMA-Opale und damit eine hohe Reflektivität der resultierenden Replika erreicht werden konnte.

## 3.2. Invertierte Opale über chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die Wahl fiel hierbei auf eine chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition - CVD), die in Anlehnung an eine von Juárez und Mitarbeitern entwickelte Methode<sup>150</sup> zunächst zur Herstellung von ZnO-Replika verwendet wurde. In Abbildung 3.5 ist die CVD-Anlage, die zu diesem Zwecke aufgebaut wurde, schematisch dargestellt. Der als Trägergas verwendete Stickstoff wird über einen mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllten Behälter und einen Gasfilter der Firma Labclear getrocknet und durch einen der beiden Behälter geleitet, die die Vorstufenlösungen enthalten. Diese Vorstufen (Milli-Q-Wasser bzw. eine 2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol oder Hexan) werden mit Hilfe des Trägergases in die Reaktionskammer transportiert. Hier befindet sich die zu beschichteten Substrate auf einer Metallplatte, deren Temperatur über einen Regler auf bis zu  $300\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt werden kann. Unreagierte Vorstufen und Zersetzungsprodukte werden mit Hilfe des Stickstoffs aus dem Reaktor entfernt. Die Flussgeschwindigkeit des Stickstoffs kann über Gasflussregler eingestellt werden. Die Abscheidung des ZnO erfolgt nun durch abwechselnde Bedampfung des Opalfilms, der auf der Metallplatte im Reaktor auf  $90\text{ }^\circ\text{C}$  vorgeheizt wird, mit den beiden Vorstufen Wasser und Dimethylzink. Diese absorbieren an der Oberfläche der Kugeln und reagieren dort zu einer dünnen Zinkoxidschicht. Der Vorteil des CVD-Prozesses gegenüber dem im vorherigen Abschnitt vorgestellten Sol-Gel-Prozess liegt in diesem konformalen Abscheidungsmechanismus, der in Abbildung 3.6 (a) schematisch dargestellt ist und ein gleichmäßiges Zinkoxidwachstum auf den Kugeloberflächen ermöglicht. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte können nach einem Bedampfungszyklus mit Hilfe eines kurzen Stickstoffpulses leicht aus dem Opal entfernt werden und blockieren damit nicht wie beim Sol-Gel-Prozess Teile des zu füllenden Volumens. Es ist allerdings erwähnenswert, dass durch den konformalen Abscheidungsprozess eine vollständige Füllung der Poren nicht möglich ist. Der maximal erreichbare Füllgrad liegt bei etwa 86 Volumenprozent der Poren.<sup>150</sup> Die Dicke der ZnO-Schicht auf der Kugeloberfläche kann über die Länge und die Anzahl der Zyklen eingestellt werden. Das Wachstum dieser ZnO-Schicht bzw. die Füllung der Poren kann darüber hinaus - ähnlich wie bei der Herstellung der  $\text{TiO}_2$ -Replika - über die Verschiebung der Bragg-Reflektion verfolgt und damit auch kontrolliert werden. Durch die hohe Reaktivität des Dime-

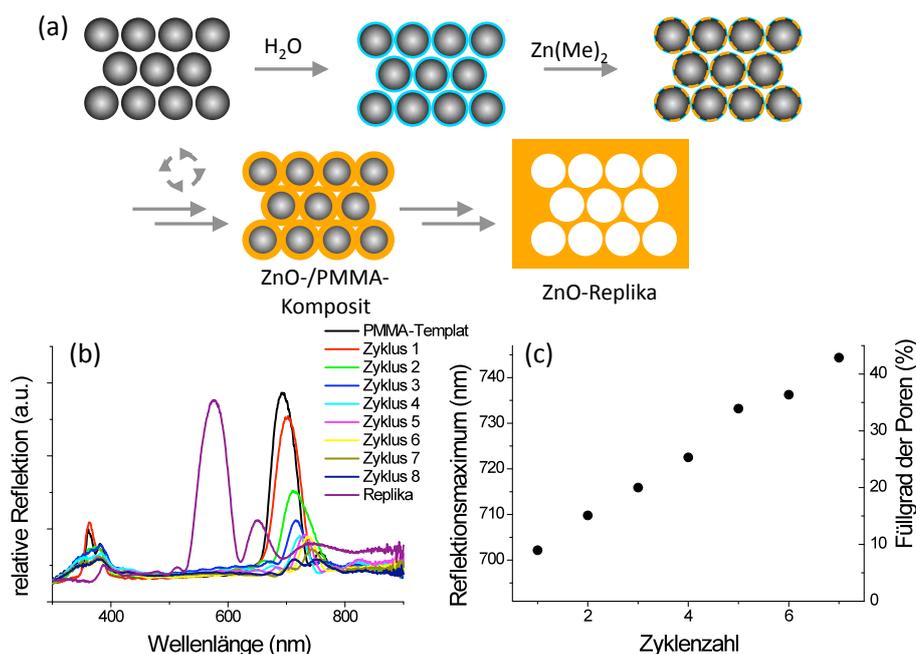


**Abbildung 3.5.**

Schematische Darstellung der CVD-Anlage: (1) N<sub>2</sub>-Zuleitung, (2) CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr, (3) Flussregler, (4) Ventile, (5) Gasfilter, (6) Behälter für Dimethylzink in Toluol, (7) Behälter für Reinstwasser, (8) Reaktionskammer, (9) Bedampfungrohr, (10) Opalfilm auf beheizbarer Metallplatte, (11) Abgas.

thylzinks und die Flüchtigkeit der Zersetzungsprodukte kann allerdings hierbei - im Unterschied zur Füllung der Poren mit TiO<sub>2</sub>-Sol - in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung des effektiven Brechungsindex auf eingefülltes Zinkoxid und nicht auch auf andere Materialien wie Lösungsmittel oder ähnliches zurückzuführen ist. In Abbildung 3.6 (b) und (c) sind Ergebnisse einer solchen Untersuchung des Füllprozesses mit dem UV-Vis-Spektrometer zusammengestellt.

Der hier verwendete PMMA-Opal aus Kolloiden mit einem Durchmesser von etwa 312 nm weist eine Bragg-Bande bei einer Wellenlänge von 695 nm auf, die sich durch die Vergrößerung des effektiven Brechungsindex durch das eingefüllte Zinkoxid nach jedem CVD-Zyklus zu längeren Wellenlängen verschiebt. Die Intensität der Reflektionsbande nimmt dabei - wie

**Abbildung 3.6.**

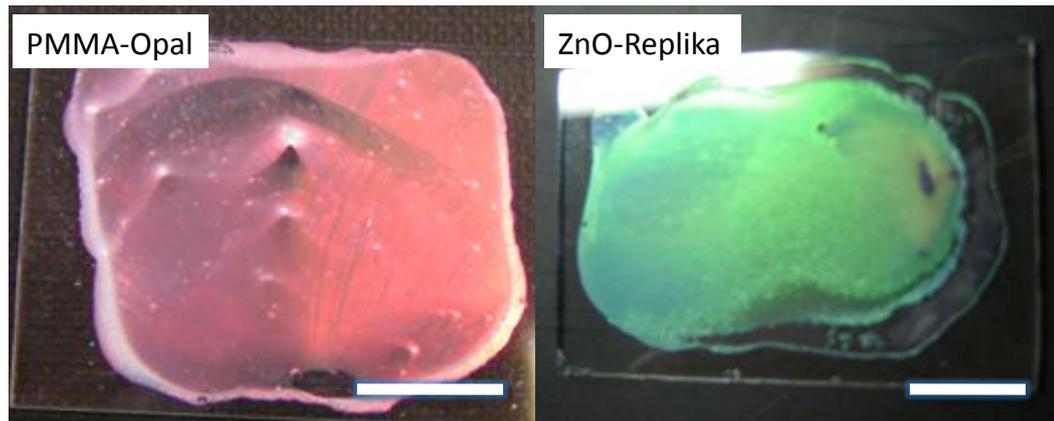
Schema für die konformale Abscheidung von ZnO über den CVD-Prozess (a). Reflektionsspektrum eines für den CVD-Prozess verwendeten PMMA-Opals und der nach Füllung der Poren und Entfernen der Kolloide erhaltenen Replika (b). Die nach jedem Zyklus erfolgende Verschiebung der Bragg-Bande ist auch gezeigt. Korrelation dieser Verschiebung mit der prozentualen Füllung der Poren (c).

bei der Füllung mit  $TiO_2$ -Sol - Stück für Stück ab. Mit Hilfe von Gleichung (3.1) und Literaturwerten für den Brechungsindex von PMMA ( $n_{PMMA}$ ) von 1,49<sup>151</sup> und dem von ZnO ( $n_{ZnO}$ ) von 1,93<sup>150</sup> kann aus den ermittelten Reflektionsmaxima der jeweilige Füllfaktor und hieraus der Füllgrad der Poren berechnet werden. Die Entwicklung dieser Porenfüllung mit der Zykluszahl ist in Abbildung 3.6 (c) aufgezeigt.

Ab einem Füllfaktor von ungefähr 53 Volumenprozent verschwindet der Reflektionspeak durch die Angleichung der Brechungsindizes zwischen PMMA-Kugeln und gefüllten Poren. Der Füllgrad kann allerdings durch zusätzliche Zyklen weiter erhöht werden und Werte von über 70 Prozent erreichen, was einem Füllfaktor von 0,18 entspricht (s. Abschnitt 3.4). Die Anzahl der hierfür nötigen Zyklen hängt überwiegend von der Pulsdauer der DMZ-Einleitung ab. Für das hier abgebildete Beispiel wurden folgende Pulszeiten pro Zyklus genutzt: 4 min  $H_2O$ -Dampfeinleitung bei 200 mL/min, 10 s Stickstoffeinleitung, 5 s Dimethylzinkeinleitung bei 100 mL/min, 3 min Stickstoffeinleitung. Das Beispiel zeigt, dass mit der CVD-Methode in relativ kurzer Zeit ein hoher Füllgrad der Poren des PMMA-Opals erreicht werden kann.

### 3. Invertierte Opale und deren Anwendung

---



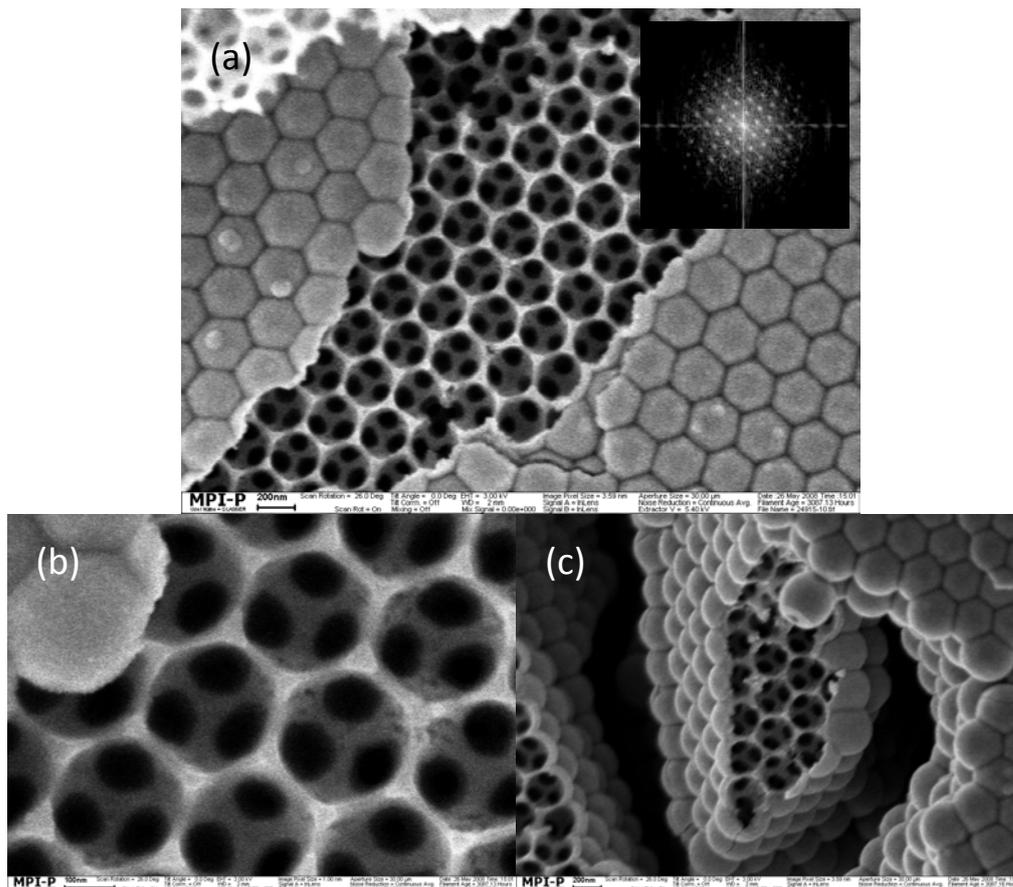
**Abbildung 3.7.**

Fotografie eines Polymeropals und einer resultierenden ZnO-Replika, die die homogene Replikierung der Polymerfilme demonstriert. Die Länge der Messbalken beträgt 1 cm.

Nach dem Befüllen des Opals wird das PMMA-Templat entweder mit THF oder durch mehrstündiges Calcinieren bei 400 – 600 °C entfernt. Die Reflektionsbande der resultierenden Replika verschiebt sich dabei durch die Verringerung des effektiven Brechungsindex zu kürzeren Wellenlängen. Mit der beschriebenen Methode ist es dabei möglich, eine homogene Invertierung der PMMA-Opale zu erreichen, die zu einer gleichmäßigen Reflektion der Replika führt. Das wird durch den Vergleich der homogenen Reflektionsfarben eines Polymeropals und einer entsprechenden ZnO-Replika deutlich (s. Abbildung 3.7). Diese invertierten Opale sind aufgrund der hohen erreichbaren Füllgrade sehr stabil und haften gut an den jeweils genutzten Substraten. Abplatzende Strukturen erhielt man erst bei Calciniertemperaturen von 600 °C und hohen Heizraten zum Teil durch die Verformung der Glassubstrate zum Teil dadurch, dass sich das während der Calcinierung entstehende CO<sub>2</sub> seinen Weg durch die homogene ZnO-Schicht bahnen muss.

Die Entwicklung gasförmiger Zersetzungsprodukte während der Calcinierung ist der Grund für das vereinzelte Aufbrechen der ZnO-Deckschicht, die ansonsten die gesamte Oberfläche des invertierten Bereiches bedeckt. Diese Tatsache ermöglicht es auch, mit Hilfe des SEM einen Blick in das Innere der Replikastruktur zu werfen. Die Analyse der invertierten Opale zeigt dabei die hohe Qualität der so erhaltenen Strukturen (siehe Abbildung 3.8). Die hexagonale Wabenstruktur der Replika und die angesprochene ZnO-Deckschicht sind in dem abgebildeten Bereich sichtbar.

Die kubisch dichteste Kristallordnung des Polymeropals, die bei Betrachten der 111-Ebene ein hexagonales Muster ergibt, findet sich dabei auch im invertierten Opal. Deren hohe Ordnung wird durch entsprechende Fourier-Transformationen bestätigt. Die konformale Abscheidung des Zinkoxids führt neben der Bildung einer Deckschicht dazu, dass die hergestellten Repli-



**Abbildung 3.8.**

SEM-Bilder von ZnO-Replika hergestellt mit PMMA-Opalen aus etwa 292 nm großen Kolloiden (a). In der Vergrößerung (b) sind die ungefähr 290 nm großen Löcher und das etwa 25 – 60 nm dicke ZnO-Gitter erkennbar. Die konformale Abscheidung führt zur Bildung einer Dichtestpackung von Hohlkugeln (c).

kastruktur einer Dichtestpackung von Hohlkugeln gleicht, die von einer Zinkoxidhülle umgeben ist. Diese Struktur ist besonders in den Bereichen der Trocknungsrisse des ursprünglichen PMMA-Opals zu erkennen (vgl. Abbildung 3.8 (c)) und wurde in späteren Experimenten zur Darstellung hierarchischer Strukturen aus ZnO-Opalen ausgenutzt (s. Abschnitt 3.4).

Um die Porengrößen der so erhaltenen Replika mit den Kolloidgrößen der zur Herstellung verwendeten Polymeropale zu vergleichen, wurden einige der aufgenommenen SEM-Bilder ausgemessen. Hierbei ergab sich im Rahmen der Messgenauigkeit von etwa 5 nm keine systematischen Unterschiede, zumindest für die bei Temperaturen bis 450 °C calcinierten Opale. Das bedeutet, dass die ZnO-Replika auch unter relativ hohen Calciniertemperaturen gar nicht oder nicht merklich schrumpfen. Das liegt vermutlich am konformalen Abscheidungsmechanismus und der hohen Kristallinität des abgeschiedenen Zinkoxids, welche durch kristallographische

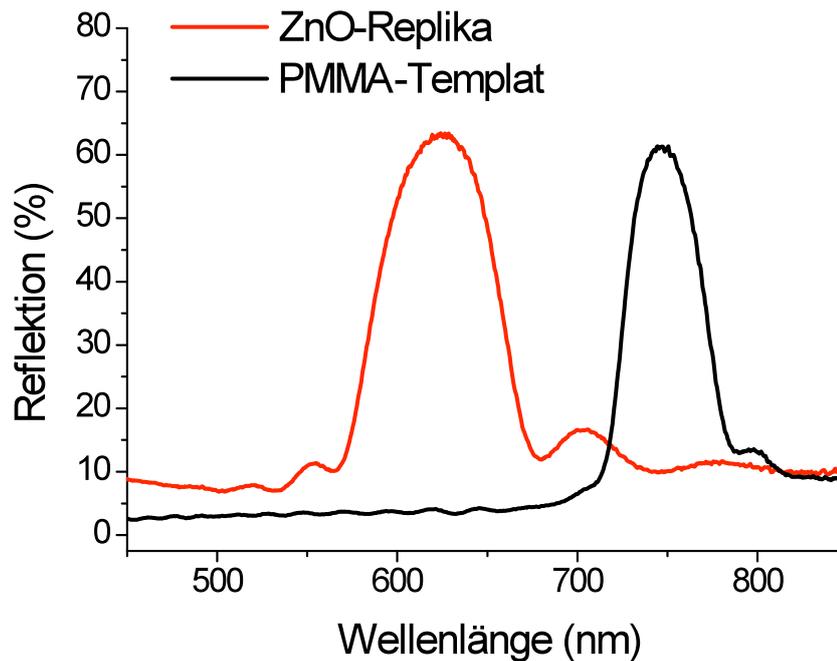
Messungen nachgewiesen werden konnte (s. Abschnitt 3.3.1). Zum Vergleich: die Calciniierung der über den Sol-Gel-Prozess hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Replika bei den gleichen Temperaturen resultierten wie schon erwähnt in einer Schrumpfung der Porengrößen gegenüber den Kolloidgrößen von etwa 12 Prozent.

Die gleichbleibende Gitterkonstante ermöglicht es, den Füllgrad mit Zinkoxid mit Hilfe der Gleichungen (1.5) und (3.1) auch über die Position der Reflektionsbande der Replika zu berechnen. Zusammen mit der guten Kontrolle über den Invertierungsprozess sind damit die Voraussetzungen gegeben, die Reflektionsbande des invertierten Opals auf die für die jeweilige Anwendung benötigte Wellenlänge einzustellen.

## 3.3. Charakterisierung invertierter ZnO-Opale

### 3.3.1. Optische und strukturelle Eigenschaften

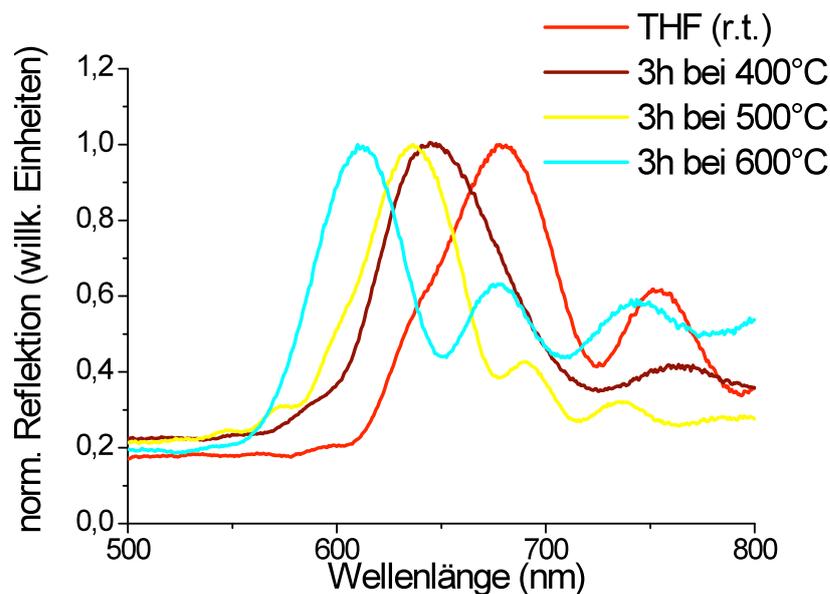
Für die Anwendung der Replika als Zwischenreflektor in einer Tandemsolarzelle wurde wie erwähnt eine Reflektionsbande zwischen 550 und 680 nm angestrebt. Dieses Ziel konnte durch die gute Kontrollierbarkeit des CVD-Prozesses über eine Korrelation von eingestellten Füllgrad und der Kugelgröße des als Templat genutzten PMMA-Opals erreicht werden. In Abbildung 3.9 ist das Reflektionsspektrum einer ZnO-Replika abgebildet, die die angesprochene Anforderung erfüllt. Für den als Templat genutzten Polymeropal, dessen Reflektionsspektrum ebenfalls dargestellt ist, wurden dabei Kugeln einer Größe von etwa 337 nm, berechnet aus der Position der entsprechenden Bragg-Bande nach Gleichung (1.5), verwendet. Nach der Invertierung wurden diese durch dreistündiges Calciniieren bei 450 °C entfernt. Die Reflektionswellenlänge der Replika, zentriert bei 624 nm, ist gegenüber der Reflektion des Polymeropals um 126 nm ins Blaue verschoben. Unter der Annahme einer sich während des Invertierungsprozesses nicht verändernden Gitterkonstanten ergibt sich aus dieser Peakposition mit den Gleichungen (1.5) und (3.1) ein Füllgrad von etwa 55 Prozent der Poren. Die Halbwertsbreite dieser Bande beträgt 11,2 Prozent und ist aufgrund des höheren Brechungsindexkontrastes mehr als doppelt so groß wie die des Polymeropals. Hierdurch wird der angestrebte Reflektionsbereich fast vollständig abgedeckt. Auffällig ist darüber hinaus, dass die Reflektion der ZnO-Replika gegenüber der des als Templat verwendeten Polymeropals nicht verringert ist. Lediglich die Basislinie der Reflektion ist gegenüber der des Polymeropals etwas erhöht. Insgesamt zeigt die starke Reflektion die hohe Qualität der Replika.



**Abbildung 3.9.**

Vergleich der Reflektionen eines Polymeropals mit einer Schichtdicke von etwa 19 Kugellagen aus 337 nm großen Kolloiden und der resultierenden ZnO-Replika.

Auch bei Replikastrukturen, die bei höheren Temperaturen calciniert bzw. durch Behandlung mit THF von dem PMMA-Templat befreit wurden, konnte die optische Qualität durch die Reflektionsspektren nachgewiesen werden. In Abbildung 3.10 sind einige Beispiele angegeben. Zur Herstellung dieser Replikastrukturen wurden dünne Opalfilme mit Schichtdicken zwischen 10 und 15 Kugellagen benutzt. Die Füllung wurde so lange fortgesetzt, bis die Bragg-Bande des Templates verschwunden war, der Füllgrad der Poren lag damit zwischen 50 und 60 Prozent. Die Spektren zeigen allesamt die auf eine hohe Qualität hinweisenden Fabry-Pérot-Interferenzen. Die Struktur des eingefüllten ZnO ist also stabil genug, um den beim Herauslösen der PMMA-Kugeln auftretenden mechanischen Belastungen zu widerstehen. Nutzt man beispielsweise zur Auswertung des Füllgrades die gemessenen Spektren der invertierten Opale, so müssen allerdings sowohl bei den bei sehr hohen Temperaturen calcinierten wie auch bei den bei Raumtemperatur von PMMA befreiten Proben folgende Faktoren berücksichtigt werden. Eine Calcinierung bei 600 °C führte zur Verformung der meist als Substrat verwendeten Objektträger. Die Messung der Bragg-Reflektion erfolgt damit nicht im gesamten Messbereich, einer kugelförmigen Fläche von etwa 0,2 cm<sup>2</sup>, senkrecht zum Substrat, d. h. Teilbereiche der vermessenen Opalstruktur sind leicht verkippt. Auf der anderen Seite ist die vollständige Entfernung des PMMA-Templates mit THF durch die homogene ZnO-Deckschicht oftmals unvollständig. Schätzt man beispielsweise über das Bandenmaximum der in Abbildung 3.9 mit THF behan-

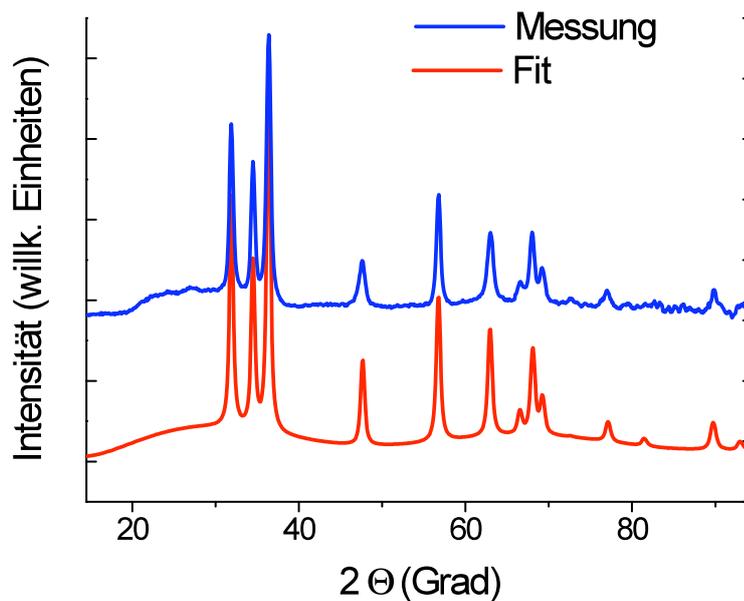


**Abbildung 3.10.**

Beispiele von ZnO-Replika, die durch Entfernung des PMMA-Opals bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Für die Herstellung der Polymeropale wurden Kolloide mit einer Kugelgröße von 337 nm benutzt.

delten Replika von 680 nm deren Füllgrad ab, so erhält man einen Wert von über 97 Prozent der Poren. Das liegt über dem theoretisch erreichbaren Limit und zeigt, dass in dieser Probe noch PMMA enthalten ist. Für die vollständige Entfernung des PMMA war eine mehrtägige Extraktion des mit ZnO beschichteten PMMA-Opals im Soxhlet-Extraktor nötig. Dagegen war in den bei über 400 °C calcinierten Proben kein PMMA mehr enthalten, was mit Hilfe von EDX-Messungen nachgewiesen werden konnte.

Um eine erfolgreiche Verwendung in einer Tandemsolarzelle zu ermöglichen, ist neben der hohen optischen Qualität eine ausreichende Leitfähigkeit erforderlich. Die Leitfähigkeit wird dabei durch Faktoren wie Defektdichte, Kristallitorientierung und Kristallitgröße beeinflusst. Zur Bestimmung der Kristallitgrößen wurden ZnO-Replika, die bei unterschiedlichen Temperaturen calciniert wurden, mittels Röntgendiffraktometer charakterisiert. Die aus den erhaltenen Diffraktogrammen ermittelten Messwerte wurden mit Hilfe der Software TOPAS angefitet und hieraus die Kristallitgrößen bestimmt. Die Analysen wurden von [redacted] (Universität Mainz) durchgeführt. In Abbildung 3.11 ist ein Diffraktogramm einer für 3 h bei 450 °C calcinierten ZnO-Replika zusammen mit einem an die Messwerte gefitteten Diffraktogramm dargestellt. Hier ergibt sich eine Kristallitgröße von ungefähr 23 nm (Wurtzitstruktur). Einige der gemessenen Kristallitgrößen von ZnO-Replika, die unter verschiedenen Bedingungen her-



**Abbildung 3.11.**

Vergleich zwischen einem gemessenen Röntgendiffraktogramm und dem zur Bestimmung der Kristallitgrößen durchgeführten Fit für eine durch Calcinierung bei 450 °C hergestellte Replika. Die gemessenen Signale können der Wurtzitstruktur zugeordnet werden.

gestellt wurden, sind in der Tabelle 3.1 zusammengestellt. Für die calcinierten Proben wurden Heizraten von 3 °C/min genutzt.

Es zeigt sich hier, dass schon die uncalcinierten bei 90 °C hergestellten Proben kristallin sind. Die Kristallite können auch in höher aufgelösten SEM-Bildern beobachtet werden (siehe Abbildung 3.19). Mit zunehmender Calciniertemperatur nimmt die Größe der Kristallite zu.

### 3.3.2. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Da der invertierte ZnO-Opal ein makroporöses System darstellt, ist es schwierig, über Bulkleitfähigkeiten des mittels Gasphasenabscheidung hergestellten ZnO Rückschlüsse auf die Eignung der ZnO-Replika für eine Anwendung als Zwischenreflektor in einer Tandemsolarzelle zu ziehen. Defekte wie beispielsweise Risse, die durch eine mechanische Belastung auftreten können, besitzen hierbei vermutlich sogar einen größeren Einfluss als Kristallitgrößen und -orientierung. Erste Messungen von invertierten Opalen mit aufgedampften Goldkontakten zeigte dabei, dass gerade bei den unter hohen Temperaturen calcinierten ZnO-Replika die Elektronenleitung parallel zur Oberfläche durch das bereichsweise Abplatzen der Deckschicht

**Tabelle 3.1.**

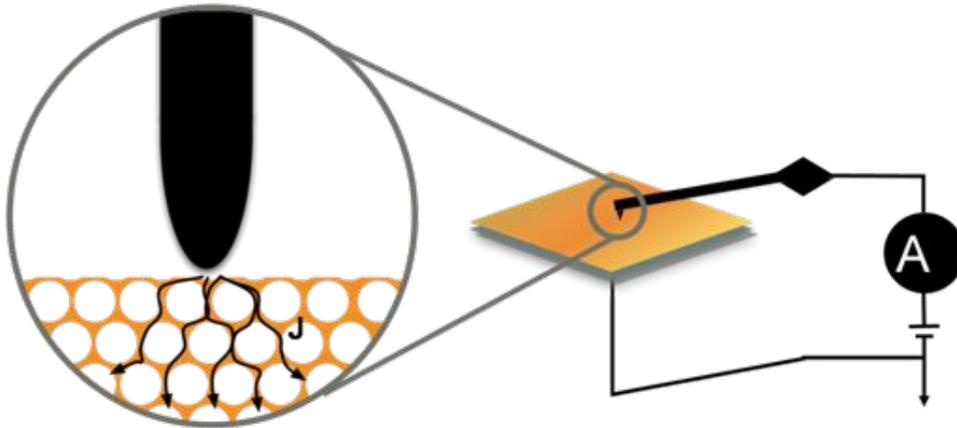
Zusammenstellung der Messung von Kristallitgrößen verschiedener ZnO-Replika.

Probe	Behandlung	Kristallitgröße
1	Raumtemperatur (THF)	ca. 12
2	3 h @ 400 °C	ca. 15
3	3 h @ 500 °C	ca. 22
4	3 h @ 600 °C	ca. 35

beeinträchtigt wird. Da die Replika als Zwischenreflektor in einer Tandemsolarzelle dienen soll, kommt allerdings der Elektronenleitung parallel zur Oberfläche der Replika eine deutlich geringere Bedeutung zu als derjenigen senkrecht zur Oberfläche, d. h. parallel zur Schichtdicke der Replika. Um zu überprüfen, ob ein guter und homogener elektrischer Kontakt durch die Replika gewährleistet wird, wurde der Elektronenfluss durch ZnO-Replika mit Hilfe der Leitfähigkeits-rasterkraftmikroskopie (c-SFM) untersucht.

Der hierfür verwendete Messaufbau ist in der Abbildung 3.12 schematisch dargestellt. Invertierte Opale auf einem leitfähigem Substrat werden im Kontaktmodus mit einer leitfähigen AFM-Spitze abgerastert. Diese ist über das leitfähige Substrat so kontaktiert, dass bei einer angelegten Spannung ein Stromfluss durch die Replika gemessen werden kann. Mit dieser Methode ist es möglich, mit einer Auflösung von mehreren hundert Nanometern Ladungsträgerflüsse durch die Struktur zu messen.<sup>152, 153</sup> Darüber hinaus kann parallel zur Messung der Leitfähigkeit die Oberflächenstruktur des verwendeten Materials untersucht werden. Die Experimente wurden zusammen mit   durchgeführt. Als Messproben wurden Opalreplika auf leitfähigen, mit fluoriertem Zinnoxid (FTO) beschichteten Substraten hergestellt.

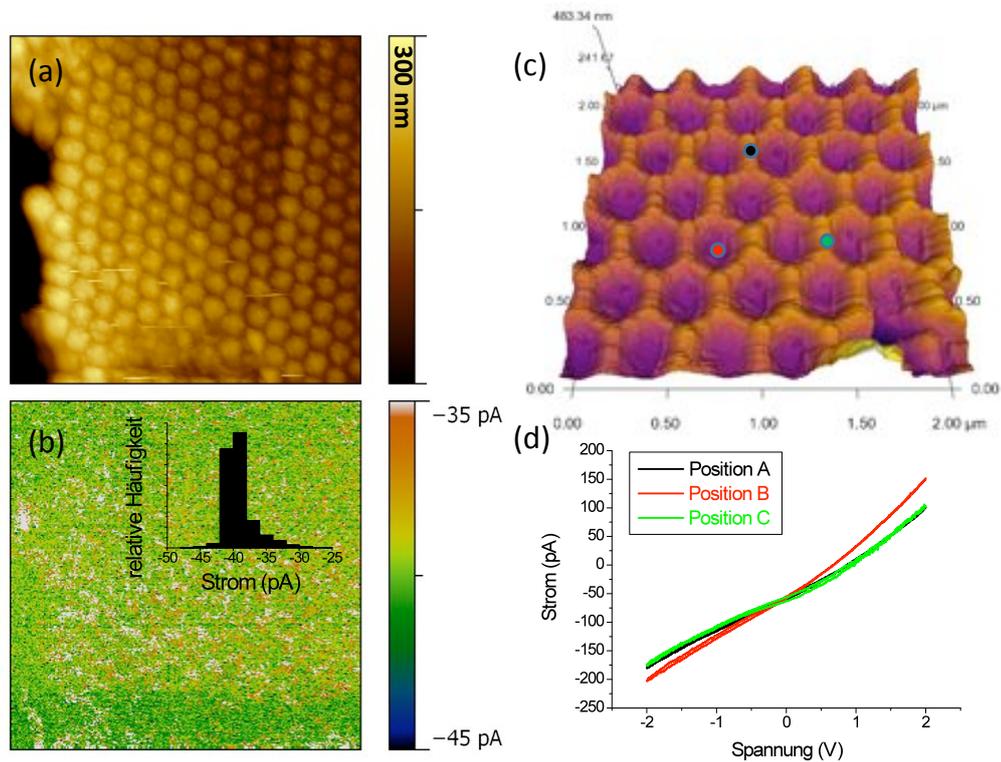
Einige Ergebnisse dieser Messungen sind in der Abbildung 3.13 zusammengestellt. In 3.13 (a) und (b) sind ein Höhenbild sowie im Strombild lokale Leitfähigkeiten der Oberfläche einer ZnO-Replika zu sehen. Diese wurde aus einem Polymeropal mit Kolloiden von etwa 355 nm Größe und einer Schichtdicke von etwa 5,6  $\mu\text{m}$  bzw. ungefähr 19 Monolagen hergestellt. Um darüber hinaus zu verifizieren, ob die Elektronenleitung nicht nur über die durch die konformale ZnO-Abscheidung während des CVD-Prozesses erzeugte Deckschicht aus ZnO, sondern auch durch die darunter liegende Skellettstruktur funktioniert, wurde ein Teil der Replikaoberfläche vor dem Entfernen der Kolloide mit Hilfe verdünnter Säure weggeätzt. Details zu den

**Abbildung 3.12.**

Schema für die Messung von Elektronenleitung durch die Replikastruktur mittels Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (c-SFM).

Ätzexperimenten werden im Abschnitt 3.4.4 besprochen, Ergebnisse der auf diesen geätzten Oberflächen durchgeführten c-SFM-Messungen finden sich in den Abbildungen 3.13 (c) und (d).

Im Höhenbild der mit der Deckschicht bedeckten Replika (Abbildung 3.13 (a)) ist die hexagonale Ordnung der 111-Ebene des invertierten Opals gut zu erkennen. Durch die konformale ZnO-Abscheidung ist hierbei die Struktur des als Templat verwendeten Polymeropals auch auf der Oberfläche der Replika messbar. Die zugehörige Messung der Elektronenleitung liefert einen mittleren lokalen Stromfluss von etwa  $-40$  pA bei einer angelegten Spannung von  $-1,5$  V (s. Abbildung 3.13 (b)). Das Strombild zeigt dabei einen gleichmäßigen elektrischen Kontakt zum leitfähigen FTO-beschichteten Glassubstrat. Dieser gleichmäßige Kontakt konnte auch an anderen Stellen der Oberfläche gemessen werden. Zusätzlich zu diesen Messungen wurden Strom-Spannungskennlinien an verschiedenen Stellen von ZnO-Replikaoberflächen aufgenommen. Als Beispiele sind in Abbildung 3.13 (c) und (d) Messungen von invertierten Opalen mit geätzter Oberfläche dargestellt. Der nahezu lineare Verlauf der Strom-Spannungskurven zeigt dabei den ohmschen Charakter des Widerstandes. Die Messung bestätigt außerdem, dass die Elektronenleitung nicht nur über die ZnO-Deckschicht erfolgt, sondern auch über die darunter liegende poröse Skelettstruktur.



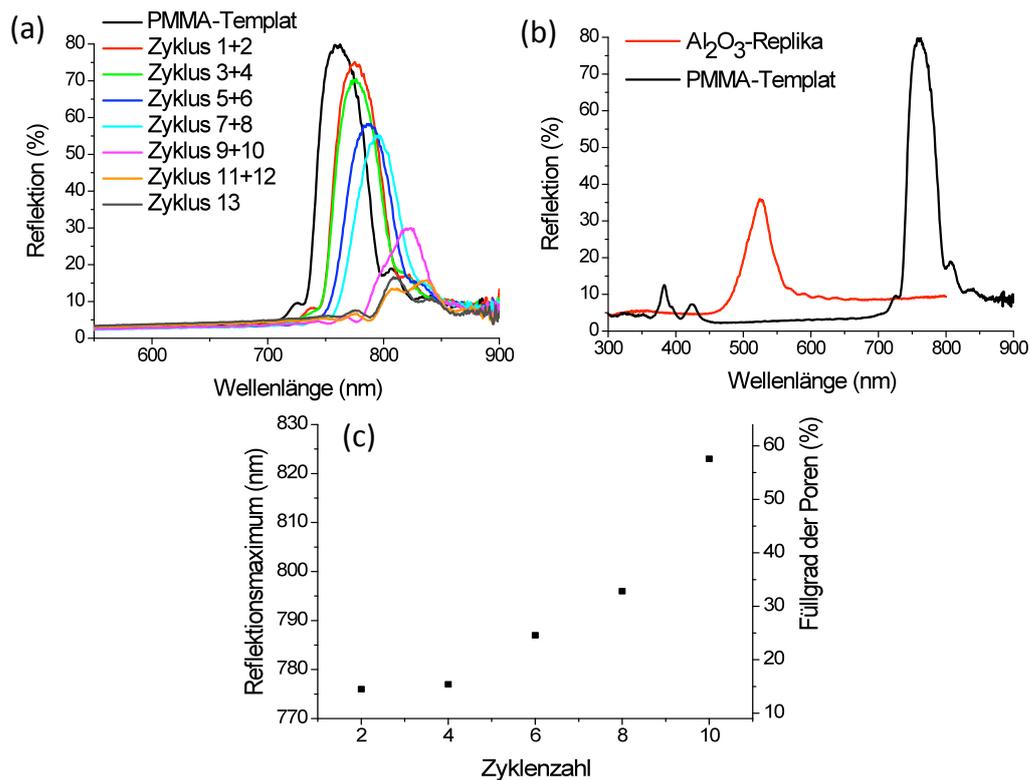
**Abbildung 3.13.**

c-SFM-Höhenbild (a) und Strombild (b) einer ZnO-Replikaoberfläche aus Kolloiden mit einer Größe von ungefähr 355 nm. Die Bildgröße beträgt 5 x 5 µm, die Oberflächenspannung -1,5 V. c-SFM-Höhenbild (c) einer Replika, deren Deckschicht durch Ätzen mit verdünnter Säure entfernt wurde, und Strom-Spannungskennlinien aufgenommen an verschiedenen Stellen der Oberfläche (d). Beide Strukturen wurden durch dreistündiges Calcinieren bei 450 °C hergestellt.

#### Wege zur Herstellung dotierter ZnO-Replika

Die Erhöhung der Kristallinität und die Verringerung von Defekten in der Struktur sind zwei Möglichkeiten, die Leitfähigkeit einer ZnO-Replika zu erhöhen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das ZnO beispielsweise mit Elementen wie Aluminium, Indium oder Gallium zu dotieren. Für eine Dotierung mit Aluminium bot sich dabei Trimethylaluminium (TMA) als Vorstufenverbindung an, da dieses prinzipiell analog dem Dimethylzink in der in Abbildung 3.5 dargestellten CVD-Anlage anwendbar sein sollte. Um diese Anwendbarkeit zu überprüfen wurden zunächst Versuche unternommen, invertierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Replika unter Verwendung von Trimethylaluminium (2 molar in Toluol) und Wasser als Vorstufenverbindungen herzustellen.

Bei diesen Versuchen konnte zwar eine Abscheidung in den Zuleitungen und an der Wand des Reaktors beobachtet werden, eine kontrolliertes Füllen des PMMA-Opals war allerdings nicht möglich. Unter der Annahme, mit einer besseren Benetzung der Kolloidoberfläche mit der Sau-

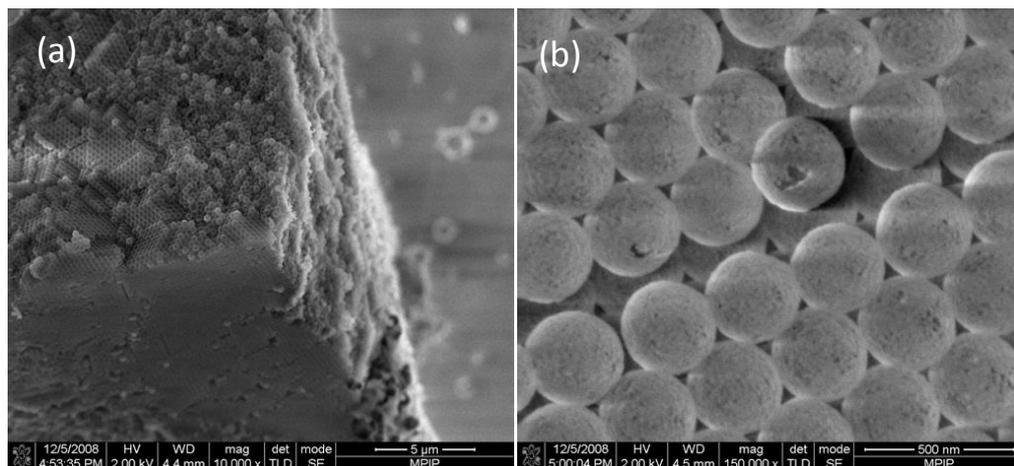


**Abbildung 3.14.**

Graduelle Füllung eines PMMA-Opals mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet mittels UV-Vis-Spektroskopie (a) und Vergleich der Reflektion ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Replika mit der des als Templat verwendeten Polymeropals (b). Die Verschiebung des Reflektionsmaximums und die damit verbundene Füllung der Poren ist in (c) dargestellt.

erstoffvorstufe Abhilfe zu schaffen, wurde das Wasser gegen eine etwas unpolarere Mischung aus Isopropanol und Wasser (3 zu 1) ausgetauscht. Mit einer zusätzlichen Erhöhung der Pulszeiten des TMA im Vergleich zu denen des DMZ - verwendet wurden Pulszeiten zwischen 2 und 5 min - konnte damit tatsächlich eine Abscheidung von Aluminiumoxid erreicht werden. Ähnlich wie bei der Befüllung mit ZnO war diese Abscheidung mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie beobachtbar.

In Abbildung 3.14 (a) ist die Verschiebung der Reflektionsbande eines PMMA-Opals mit zunehmender Zykluszahl zu längeren Wellenlängen zu erkennen. Für diese Befüllung wurden pro Zyklus folgende Parameter genutzt: 10 min Wasser/Isopropanol (1 zu 3), 5 min TMA (2 M in Toluol), 1 min Stickstoff. Jeweils nach zwei Zyklen wurden Reflektionsspektren aufgenommen. Nimmt man die Gleichungen (1.5) und (3.1) und einem der Literatur entnommenen Brechungsindex von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1,76<sup>154</sup> zu Hilfe, so erhält man für das angegebene Beispiel einen Füllgrad von etwa 10 Prozent der Poren nach jeweils zwei Zyklen.



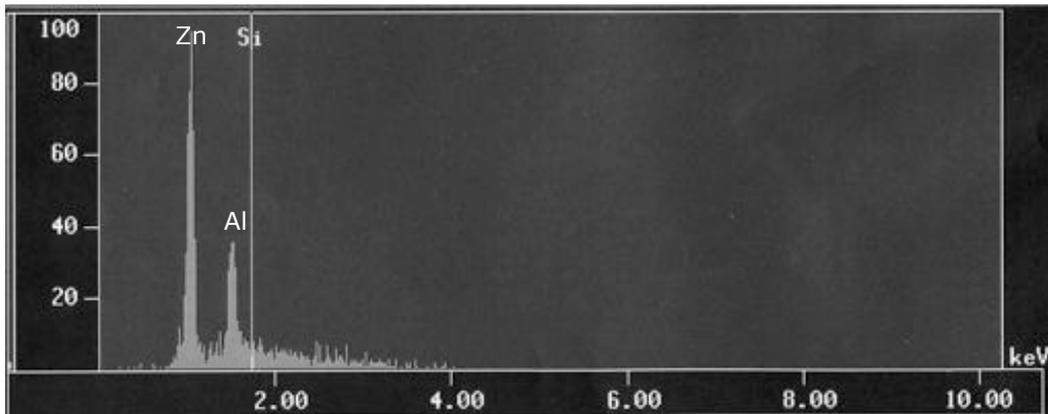
**Abbildung 3.15.**

SEM-Aufnahmen von invertierten Opalfilmen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die als Templat genutzten Polymerkolloide hatten eine Größe von etwa 340 nm.

Die Kontrolle über den Invertierungsprozess war dabei allerdings etwas geringer als bei der Befüllung mit  $\text{ZnO}$ . Insgesamt waren deutlich längere TMA-Pulse nötig und die Verschiebung der Bragg-Reflektion pro Zyklus schwankte. Das wird auch an der Auftragung in Abbildung 3.14 deutlich. Nach dem CVD-Prozess wurde das PMMA wiederum entweder durch Calcinieren bei  $450^\circ\text{C}$  oder durch Extraktion mit THF entfernt. In Abbildung 3.14 (b) sind die Reflexion einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Replika und eines PMMA-Opaltemplates gegenübergestellt. Die Qualität der Replika zeigt sich hier beispielsweise an den Fabry-Pérot-Interferenzen, auch wenn die Intensität der Reflexion gegenüber der des Templates etwas verringert ist.

In den SEM-Aufnahmen in Abbildung 3.15 zeigt sich an der Kante eines invertierten Opalflakes deutlich die konformale Abscheidung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Replika besteht aus Hohlkugeln mit nur vereinzelt aufgebrochener Oberfläche. Dass diese Probe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht und es sich nicht um eine Verwechslung mit einem Polymeropal handelt, wurde mit EDX-Messungen bestätigt. Auswertungen der aus SEM-Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten calcinierter Proben ergaben eine Schrumpfung derselben um etwa 8 Prozent.

In weiteren Experimenten wurde nun versucht, eine Dotierung der  $\text{ZnO}$ -Replika zu erreichen. Hierzu verwendete man als Vorstufen Mischungen aus DMZ und TMA. Die Zusammensetzung der nach Calcinierung erhaltenen Replika wurde mittels EDX überprüft. Es gelang dabei in Einzelfällen  $\text{ZnO}$ -Replika herzustellen, in denen auch Aluminium nachgewiesen werden konnte. Die Reproduzierbarkeit und Kontrolle war allerdings vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Vorstufen recht gering. In Abbildung 3.16 ist ein EDX-Spektrum eines solchen invertierten Opals abgebildet.



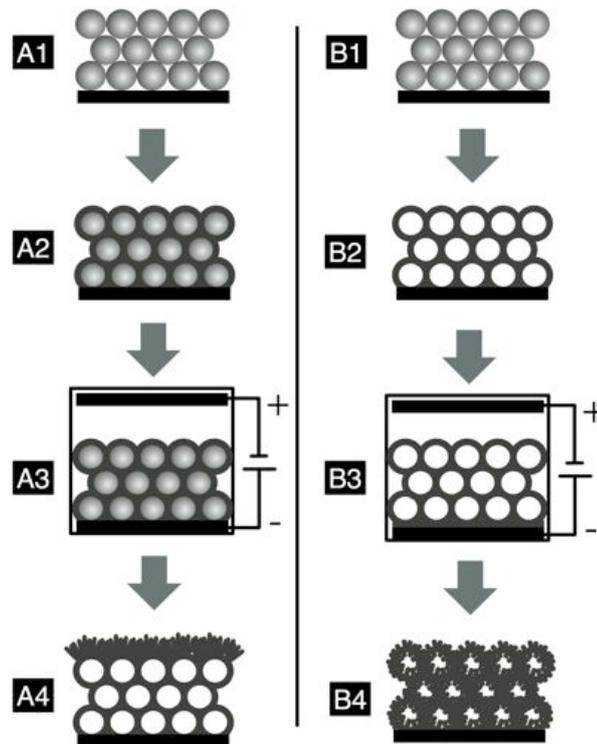
**Abbildung 3.16.**

EDX-Spektrum einer Replika aus CVD-Experimenten mit TMA/DMZ und Wasser/Propanol als Vorstufen. Das Vorhandensein von Aluminium und Zink in der Probe ist nachweisbar.

Insgesamt stellt die chemische Gasphasenabscheidung eine sehr nützliche Methode dar, invertierte Opale aus verschiedenen Materialien mit hohen Füllgraden herzustellen. ZnO-Replika besitzen dabei aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und der hohen Reflektivität gute Voraussetzungen für die Anwendung in Tandemsolarzellen. Die Leitfähigkeit und wohldefinierte Struktur dieser invertierten Opale wurde daneben auch für andere Zwecke, nämlich für die Verwendung als Elektroden in Farbstoffsolarzellen und zur Herstellung hierarchischer Strukturen, ausgenutzt. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 3.4. Hierarchische Strukturen aus invertierten ZnO-Opalen

Hierarchische Strukturen weisen eine komplexe Ordnung auf verschiedenen Längenskalen auf und sind sowohl in der Natur als auch in der Wissenschaft vor allem im Bereich der Katalyse und des Massentransports von großer Bedeutung. Anwendung finden sie beispielsweise in Sensorsystemen, Membranen, superhydrophoben Oberflächen und optoelektronischen Bauteilen.<sup>155–160</sup> Für viele dieser Anwendungen ist eine großflächige Kontrolle der Morphologie nötig. Die Verwendung kolloidaler Kristalle entweder als Templat oder als Bestandteil der Struktur stellt hierfür eine einfache und trotzdem vielseitige Methode dar. Template aus Kolloidkristallen wurden z. B. zur Herstellung mesoporöser, dreidimensionaler Opale<sup>6, 160, 161</sup> und zur Fertigung von Monolagen aus hierarchisch strukturierten Hohlkugeln verwendet.<sup>162–164</sup> Für die Elektroabscheidung komplexer Strukturen aus verschiedenen Materialien wie ZnO,<sup>162, 163</sup>

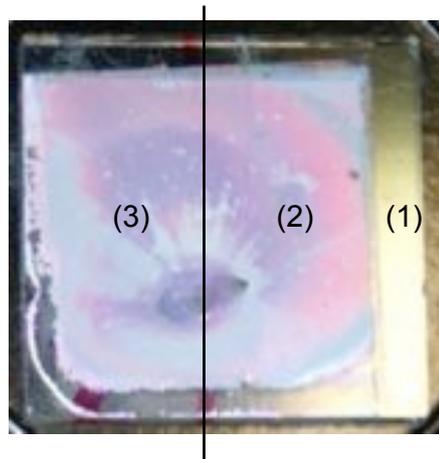


**Abbildung 3.17.**

Schema für die Herstellung hierarchischer Strukturen auf der Basis von ZnO-Replika. Ansatz A führt über die Kristallisation eines Opalfilms (A1), die Beschichtung dieses Opals mit ZnO über CVD (A2) und die Elektroabscheidung von ZnO-Nanostäbchen auf der Oberfläche (A3) zu einer Replika mit hierarchisch strukturierter Oberfläche (A4). Um eine Abscheidung von Nanostäbchen innerhalb der Replika zu erreichen (B4), wird der Polymeropal nach Kristallisation (B1) und Invertierung (B2) vor dem Elektroabscheidungsprozess entfernt (B3).

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ <sup>156, 164</sup> oder Gold<sup>102</sup> auf beschichteten kolloidalen Monolagen finden sich einige Beispiele in der Literatur.

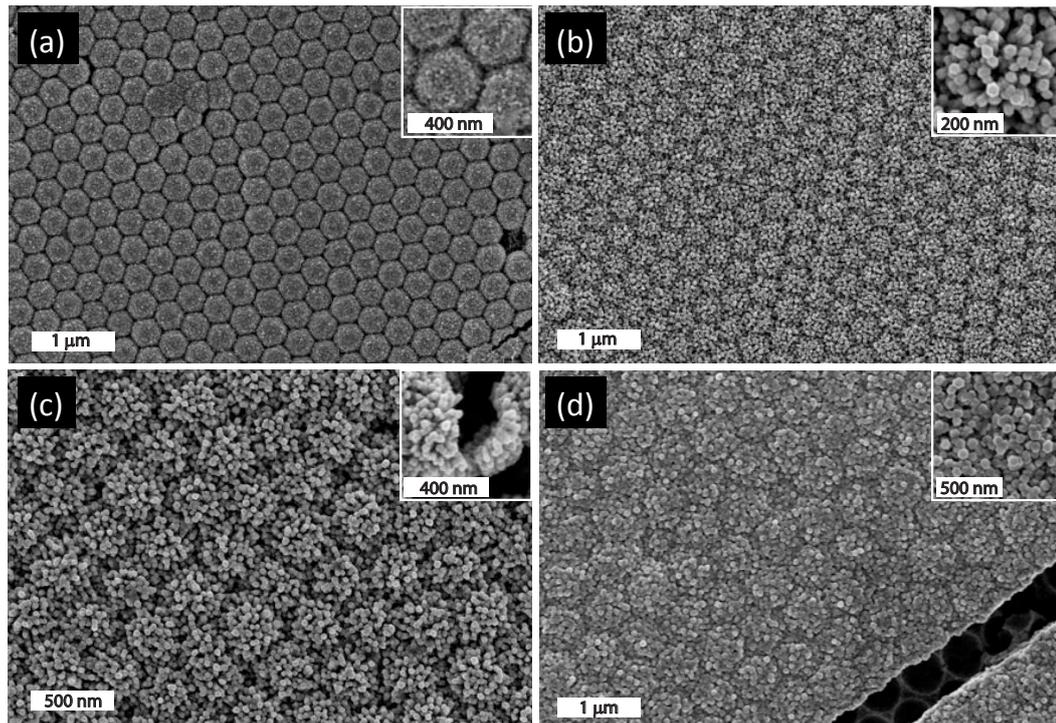
Die hergestellten ZnO-Replika können als eine dreidimensionale Anordnung von dichtest gepackten leitfähigen Hohlkugeln angesehen werden. Damit boten sie gute Voraussetzungen, um als Templat für eine solche Elektroabscheidung verwendet zu werden. Um hierarchische Strukturen in diese Opalreplika zu integrieren, wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] [REDACTED] Versuche unternommen, Zinkoxid-Nanostäbchen auf der Oberfläche bzw. innerhalb der Replika elektrochemisch abzuscheiden. Dafür wurden zwei Strategien verfolgt, die schematisch in Abbildung 3.17 dargestellt sind. Opalfilme wurden auf leitfähigen, mit FTO beschichteten Glaträgern kristallisiert und in einem ersten Schritt mittels CVD mit ZnO beschichtet. Die so hergestellten mit ZnO beschichteten PMMA-Opale wurden danach entweder direkt für die Elektroabscheidung genutzt (Ansatz A) oder vor der Abscheidung calciniert, um das PMMA zu entfernen (Ansatz B). In Ansatz A sollten die PMMA-Kolloide als Opferschicht fungieren und während der Elek-



**Abbildung 3.18.**

Fotografie eines invertierten ZnO-Opals auf einem FTO-beschichteten Glasträger: (1) freier Bereich zur Kontaktierung, (2) nicht in die Elektrolytlösung eingetauchter Bereich, (3) in die Elektrolytlösung eingetauchter Bereich.

troabscheidung das Innere der Struktur blockieren. Angestrebt wurde hier eine Replika mit einer strukturierten Oberfläche, deren Reflektivität erhalten bleibt und damit als Eigenschaft ebenfalls nutzbar ist. In Ansatz B wurde dagegen das PMMA vor der Abscheidung entfernt. Ziel war es hierbei, eine hierarchisch geordnete dreidimensionale Struktur mit innerhalb der Replika gewachsenen Nanostäbchen zu erhalten. Die Befüllung der auf den FTO-beschichteten Trägern kristallisierten Opalen wurde analog zu den auf Glas hergestellten Systemen mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Um einen möglichst guten elektrischen Kontakt zu gewährleisten, wurden dabei Opalreplika mit einem hohen Füllgrad von 50 bis über 70 Prozent der Poren verwendet. In Abbildung 3.18 ist ein solcher invertierter Opal auf FTO-Glas dargestellt. Der invertierte Opal oder der mit ZnO beschichtete PMMA-Opal wurde an einer Stelle des FTO-beschichteten Glasträgers kontaktiert und etwa zur Hälfte in die für die Elektroabscheidung verwendete Elektrolytlösung eingetaucht. Damit ergaben sich für die spätere Charakterisierung der Probe zwei Bereiche, die sich direkt miteinander vergleichen ließen. Die Elektroabscheidung wurde von [REDACTED] [REDACTED] aus einer mit Sauerstoff gesättigten wässrigen Lösung von 5 mmol  $\text{ZnCl}_2$  und 0,1 mmol KCl durchgeführt. Hierfür wurden überwiegend halbsekündlich alternierende Pulse zwischen 0,1 und  $-1$  V bei einer Temperatur von  $70$  °C und Abscheidungszeiten zwischen 10 und 60 min verwendet.



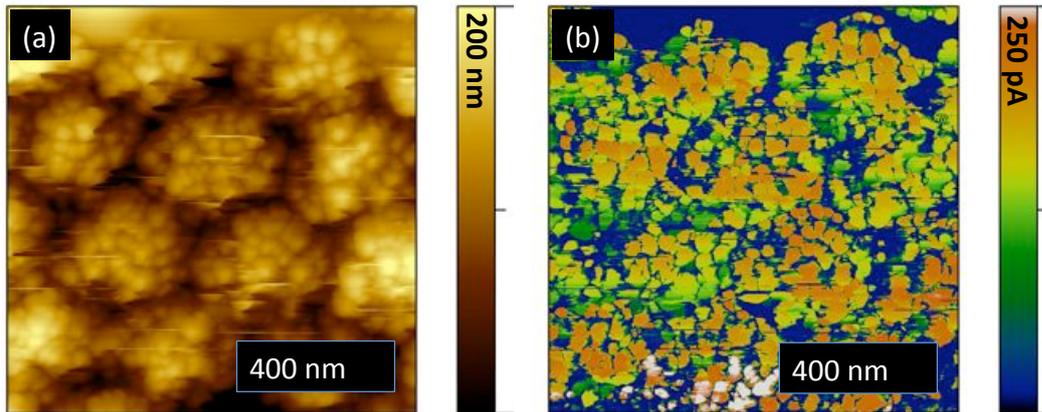
**Abbildung 3.19.**

SEM-Aufnahmen eines mit ZnO beschichteten Opals hergestellt aus Kolloiden mit einem Durchmesser von etwa 340 nm und deren Oberfläche nach der Elektroabscheidung von Nanostäbchen (b). Aufgebrochene Struktur an der Oberfläche nach dem Entfernen der PMMA-Kolloide (c). Beispiel einer mit Nanostäbchen bedeckten ZnO-Replika, hergestellt aus Kolloiden mit einem Durchmesser von etwa 540 nm (d).

#### 3.4.1. Elektroabscheidung von ZnO-Nanostäbchen auf invertierten ZnO-Opalen

In Abbildung 3.19 (a) und (b) sind SEM-Aufnahmen eines mittels CVD mit ZnO beschichteten Polymeropals vor und nach dem Elektroabscheidungsschritt zu sehen. Für diese Struktur wurden Kolloide mit einem Durchmesser von etwa 340 nm verwendet. Die Oberfläche der Struktur, deren Schichtdicke ungefähr  $2,9 \mu\text{m}$  bzw. 10 Kugellagen beträgt, ist nach dem CVD Prozess aufgrund der konformalen Abscheidung mit einer homogenen ZnO-Schicht bedeckt. In höher aufgelösten SEM-Bildern zeigt sich dabei, dass diese ZnO-Schicht von kleinen Kristalliten bedeckt ist. Die Größenordnung dieser Kristallite entsprach den mittels XRD-Messungen ermittelten Werten von ungefähr 10 bis 15 nm (s. Abschnitt 3.3.2). Diese Kristallite dienen dabei vermutlich als Saatkristalle für die Elektroabscheidung.

SEM-Aufnahmen nach der Elektroabscheidung zeigen, dass die Replikaoberfläche vollständig mit ZnO-Nanostäbchen bedeckt ist (Abbildung 3.19 (b)). Die darunter liegende Struktur des

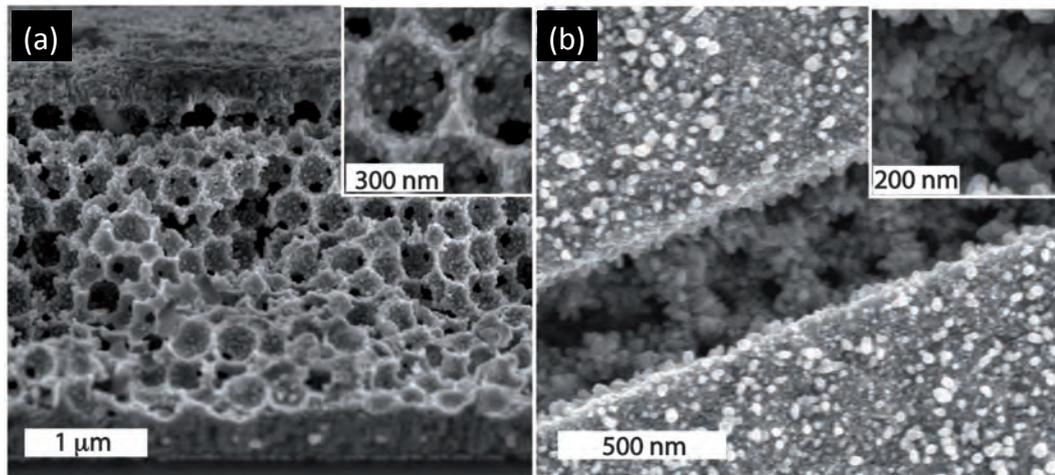


**Abbildung 3.20.**

c-SFM-Höhenbild (a) und Strombild (b) einer mit Nanostäbchen bedeckten ZnO-Replika.

Opals mit der hexagonalen Kugelmorphologie ist ebenfalls sichtbar und bildet zusammen mit den Stäbchen eine hierarchische Struktur. In den calcinierten Proben konnten teilweise aufgebrochene Halbkugeln gefunden werden, aus denen sich die Länge der Nanostäbchen von etwa 30 nm und deren Aspektverhältnis von etwa 2 bestimmen ließ (s. Abbildung 3.19 (c)). Die Abscheidung von Nanostäbchen war auch auf mit ZnO beschichteten Opalen anderer Kugelgrößen möglich. In Abbildung 3.19 (d) ist ein Beispiel einer solchen aus Kolloiden mit einem Durchmesser von etwa 540 nm hergestellten Struktur mit einer Schichtdicke von 2,1  $\mu\text{m}$  dargestellt. Ein Riss in der Oberfläche erlaubt hier einen Blick auf die darunter liegende Wabenstruktur des invertierten Opals.

Die in Abbildung 3.19 gezeigten elektrochemisch modifizierten Opalreplika besitzen Schichtdicken zwischen 2 und 3  $\mu\text{m}$ , die einer Monolagenzahl von ungefähr 5 (540 nm Kolloide) bzw. 10 (340 nm Kolloide) entsprechen. Zwar war auch eine Abscheidung von ZnO auf dickeren Filmen möglich, doch benötigten diese generell längere Abscheidungszeiten und der Abscheidungsprozess war schwieriger zu kontrollieren. Vermutlich liegt das an den höheren Widerständen in den dickeren Strukturen. Auf der anderen Seite konnte bei einer gegebenen Schichtdicke eine homogene Oberflächenmorphologie im gesamten Abscheidungsbereich in der Größenordnung von Quadratzentimetern erreicht werden. c-SFM-Messungen, die mit einer der Proben durchgeführt wurden, zeigten darüber hinaus, dass die elektrochemisch gewachsenen Nanostäbchen eine gute elektrische Anbindung an das darunter liegende Substrat besitzen. Einige Ergebnisse dieser Messung finden sich in Abbildung 3.20. Die in den SEM-Aufnahmen beobachtete hierarchische Struktur der Oberfläche bestehend aus hexagonal angeordneten Kugeln mit einer Größe von etwa 340 nm und Kristalliten im Größenbereich von 20 bis 80 nm findet sich ebenfalls im Höhenbild. Im c-SFM-Bild ist der erhöhte Stromfluss durch diese Kristallite ersichtlich. Lokale Strom-Spannungskurven zeigten darüber hinaus einen ohmschen Kontakt zwischen den



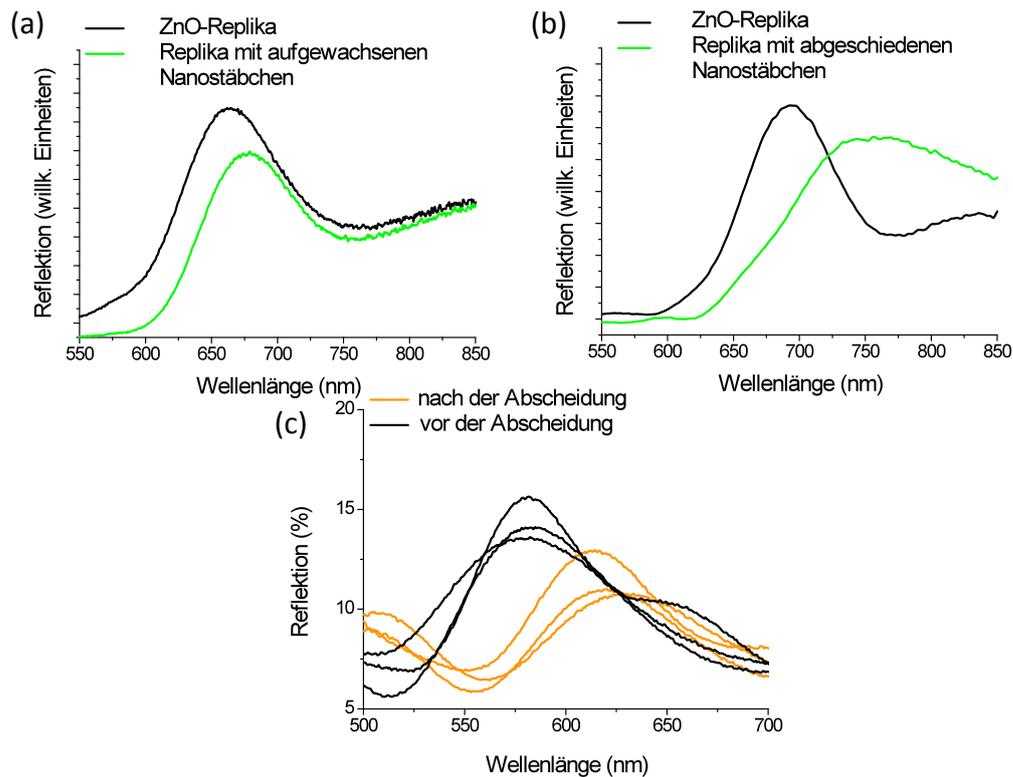
**Abbildung 3.21.**

SEM-Bilder von ZnO-Replika, in denen ZnO-Nanokristalle elektrochemisch abgeschieden wurden, hergestellt aus Polymerkolloiden mit einem Durchmesser von etwa 355 nm. Die Dicke der Strukturen beträgt in beiden Fällen etwa 8 Monolagen.

Nanokristallen und dem FTO-beschichteten Substrat.<sup>165</sup> Diese gute elektrische Anbindung ist für eine potentielle Anwendung der Struktur von Bedeutung.

#### **3.4.2. Elektroabscheidung von ZnO-Nanostäbchen innerhalb invertierter ZnO-Opale**

Um eine Abscheidung von Nanostäbchen innerhalb der Replika zu erreichen, wurden die mit ZnO beschichteten Opalfilme calciniert und die so erhaltenen invertierten Opale als Elektroden für die Abscheidung genutzt (s. Schema (B) in Abbildung 3.17). In Abbildung 3.21 (a) ist eine Bruchkante einer solchen Replika nach erfolgter Elektroabscheidung mittels SEM dargestellt. Zur Aufnahme derselben wurde der beschichtete Glasträger mit einem Dremel<sup>TM</sup>-Bohrer eingeritzt, zum Opal hin gebrochen und die Bruchkante von der Seite unter dem SEM betrachtet. Das Innere der Replika ist bedeckt mit Nanokristallen von 20 bis 40 nm Durchmesser. Die abgeschiedenen Kristallite sind dabei relativ homogen verteilt und sorgen für eine höhere Rauigkeit der Oberfläche. Dagegen sind die Makroporen der ursprünglichen Replika, die an verschiedenen Stellen des Bildes zu erkennen sind, noch geöffnet und nicht durch das abgeschiedene ZnO blockiert. Nutzt man längere Abscheidungszeiten, so können auch Nanostäbchen im Inneren der Replika abgeschieden werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.21 (b) dargestellt, die ein Aufsichtsbild einer anderen Replikastruktur zeigt. Kleine Nanostäbchen mit einer Länge von etwa 40 nm und einem Aspektverhältnis von 2 sind hier durch einen Riss in der Oberfläche der Replika sichtbar.



**Abbildung 3.22.**

Vergleich der Reflektion von invertierten Opalfilmen, die entweder über den Ansatz A (Nanostäbchenwachstum auf der Oberfläche - Abbildung (a)) oder Ansatz B (Nanostäbchenwachstum innerhalb der Replika - Abbildung (b)) modifiziert wurden. Abbildung (c) zeigt Messungen der Reflektion an drei verschiedenen Stellen einer Replika, in der nach Ansatz B Nanostrukturen abgeschieden wurden, jeweils vor und nach Elektroabscheidung.

### 3.4.3. Einfluss der Elektroabscheidung auf die optischen Eigenschaften der Replika

Da die Substrate, die für die Elektroabscheidungsexperimente genutzt wurden, alle auf Opalfilmen oder deren Replika basieren, war zu erwarten, dass die resultierenden Strukturen eine Bragg-Reflektion in Abhängigkeit der Gitterkonstante und des effektiven Brechungsindex zeigen würden. Besonders interessant war dabei die Frage, wie sich die Abscheidung von ZnO auf die Reflektion der photonischen Struktur auswirkt. Um diese Frage zu beantworten, wurden die optischen Eigenschaften der durch elektrochemische Abscheidung modifizierten ZnO-Replika mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die Bereiche, die in die Elektrolytlösung eingetaucht und damit durch die Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen modifiziert wurden, und die nicht modifizierten Bereiche vermessen und miteinander verglichen. Für die über den Ansatz B erfolgende Abscheidung der Stäbchen innerhalb der Replika wurden darüber

**Tabelle 3.2.**

Verschiebung der Bragg-Reflektion für invertierte Opale bei unterschiedlichen Abscheidungszeiten (verwendet wurden jeweils alternierende Pulse zwischen 0,1 und  $-1$  V) für die Abscheidung von Nanostrukturen in der Replika (Ansatz B).

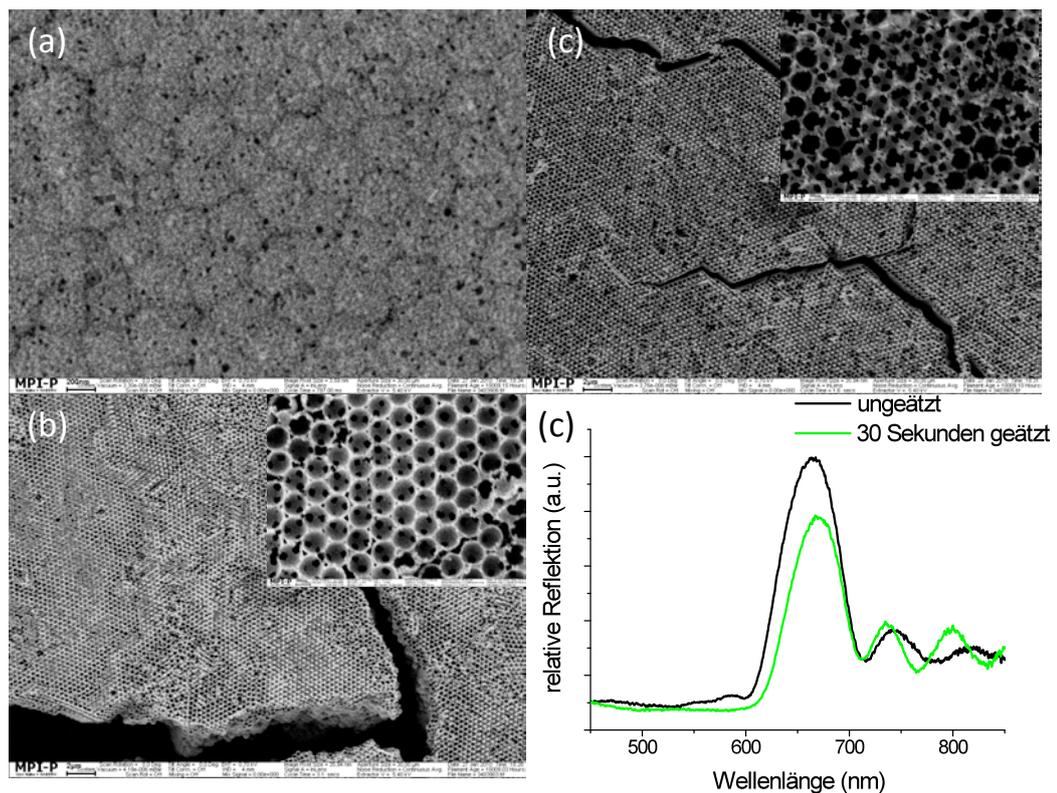
Probe	Abscheidungszeit	Verschiebung der Bragg-Reflektion
1	15 min	30 nm
2	30 min	73 nm
3	60 min	97 nm

hinaus Spektren vor und nach der Abscheidung an den gleichen Stellen der Replika gemessen. In Abbildung 3.22 sind repräsentative Reflektionsspektren aus diesen Messungen dargestellt. Die Reflektionsspektren in 3.22 (a) gehören zu einer Replika, auf deren Oberfläche mittels Ansatz A Nanostäbchen aufgewachsen wurden. Analysiert man diese Spektren, so erkennt man, dass die Bragg-Reflektion der modifizierten Replika gegenüber der des unmodifizierten Teils vermutlich aufgrund diffuser Streuung durch die aufgewachsenen Nanostäbchen etwas reduziert ist. Die Reflektionsbande des modifizierten Teils ist darüber hinaus um 12 nm von 664 nm nach 676 nm verschoben. Ein möglicher Grund für diese Verschiebung ist die Erhöhung des effektiven Brechungsindex durch das zusätzlich über den Elektroabscheidungsprozess abgeschiedene ZnO. Die Abscheidung innerhalb der Replika (Ansatz B) dagegen führt zu einer viel stärkeren Verschiebung des Reflektionsmaximums. Für das in Abbildung 3.22 (b) gezeigte Beispiel beträgt diese Verschiebung 57 nm von 693 nm zu ungefähr 750 nm. Das kann man damit erklären, dass die Replika in diesem Herstellungsprozess für die Abscheidung eine größere Oberfläche bietet als der für den Ansatz A benutzte mit ZnO beschichtete PMMA-Opal, in dem das Innere der Replika durch die PMMA-Kolloide blockiert ist. Zusätzlich zu der Verschiebung der Bande ist eine Verbreiterung derselben zu beobachten, vermutlich aufgrund der Tatsache, dass die Grenzfläche zwischen dem Replikagerüst und der Poren diffuser wird. Da sich aus dem Bandenmaximum von 750 nm mit Hilfe der Gleichungen (1.5) und (3.1) ein Füllfaktor von 0,32 ergibt, der weit oberhalb des maximalen über einen konformalen Abscheidungsprozess erreichbaren Füllfaktors von etwa 0,22 oder 86 Prozent der Poren liegt,<sup>150</sup> muss diese Verschiebung auf die Elektroabscheidung von ZnO zurückzuführen sein. Diese Annahme wird auch durch Messungen vor und nach der Abscheidung bestätigt (s. Abbildung 3.22). Aus den an drei verschiedenen Stellen aufgenommenen Reflektionsspektren erhält man hier eine Bandenverschiebung von etwa 30 nm. Für dieses Experiment wurde eine ZnO-Replika mit einem Füllgrad

von etwa 7 Prozent der Poren genutzt. Die Elektroabscheidung wurde für 15 min durchgeführt (alternierende Pulse zwischen 0,1 und  $-1$  V). Die Ergebnisse weiterer Experimente sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Hier wurden Opalreplika mit einem hohen Füllgrad von über 70 Prozent der Poren, für deren Herstellung Opalfilme mit einer Dicke von etwa 10 Kugellagen aus Kolloiden mit einem Durchmesser von etwa 355 nm verwendet wurden, unterschiedlichen Abscheidungszeiten ausgesetzt. Die Deckschicht der invertierten Opale wurde hierbei vor dem Abscheidungsprozess wie im nächsten Abschnitt beschrieben durch Ätzen mit verdünnter Säure entfernt. Tatsächlich ergibt sich für längere Abscheidungszeiten eine stärkere Verschiebung der Bragg-Reflektion.

Die Tatsache, dass die hergestellten mit Nanostäbchen dekorierten Replika immer noch eine Bragg-Reflektion aufweisen, ist für mögliche Anwendungen derselben von Bedeutung. Diese Strukturen können damit ähnlich wie die ursprüngliche ZnO-Replika als Selektivreflektor eingesetzt werden. Die große Oberfläche und die gute elektrische Anbindung der Nanostäbchen ermöglichen weitere Einsatzgebiete, beispielsweise als Sensoren oder als Katalysatorsysteme.

Zusammengefasst bietet die Leitfähigkeit des Zinkoxids die Möglichkeit, relativ komplexe Strukturen über Elektroabscheidung herzustellen. Das vorgestellte Konzept sollte prinzipiell sowohl auf die Herstellung hierarchischer zweidimensionaler Systeme unter Verwendung kolloidaler Monolagen, wie sie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben sind, als auch auf die Abscheidung anderer leitfähiger Materialien anwendbar sein.

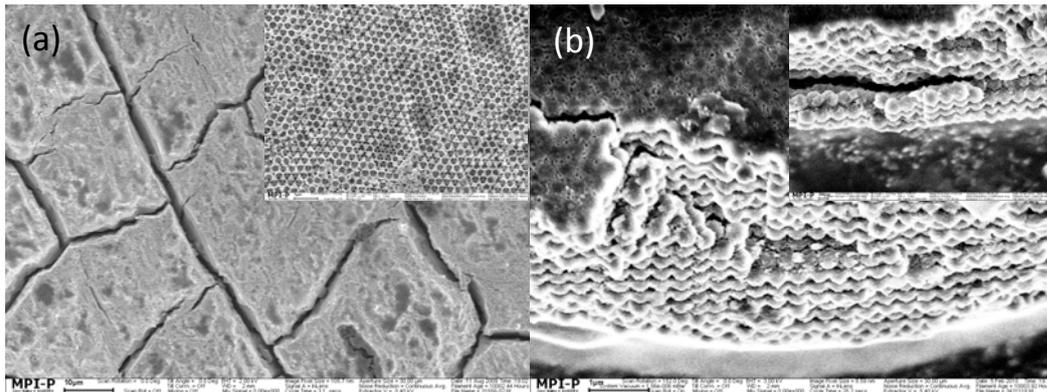


**Abbildung 3.23.**

Oberflächen einer ZnO-Replika, die unterschiedlichen Ätzzeiten ausgesetzt waren. Nach einer Ätzdauer von 15 s ist die Deckschicht noch vorhanden, allerdings mit Poren durchsetzt (a). Ätzen für 30 s (b) und 45 s (c) führt zur Entfernung der Deckschicht. Die Reflexion der geätzten Bereiche ist dabei gegenüber der des ungeätzten Bereiches kaum verändert (d).

#### 3.4.4. Invertierte Opale als makroporöse Elektroden in Solarzellensystemen

Das Einbringen lochleitender Materialien ist der nächste Schritt für eine Anwendung einer oberflächenmodifizierten ZnO-Replika in einer Hybridsolarzelle. Bei dieser Anwendung wird nicht die Reflektivität der invertierten Struktur genutzt, sondern deren Porösität und große Oberfläche. Die Porösität kann dabei über die Größe der Kolloide, die Oberflächengröße über die Elektroabscheidung anisotroper Kristalle modifiziert werden. Eine Befüllung der Hohlräume mit einem lochleitenden Material kann über verschiedene Methoden erfolgen. Am einfachsten ist dabei das Auftragen des Materials aus Lösung oder Substanz und das Einschmelzen bzw. Einziehen durch Kapillarkräfte. Einer solchen Methode steht allerdings die durch die konformale Abscheidung erzeugte ZnO-Deckschicht, die wie beschrieben schon das vollständige Herauslösen der PMMA-Kolloide mit THF behindert, im Wege. Es wurden dementsprechend Versuche unternommen, diese Deckschicht zu entfernen. Hierfür wurden die mit ZnO beschich-



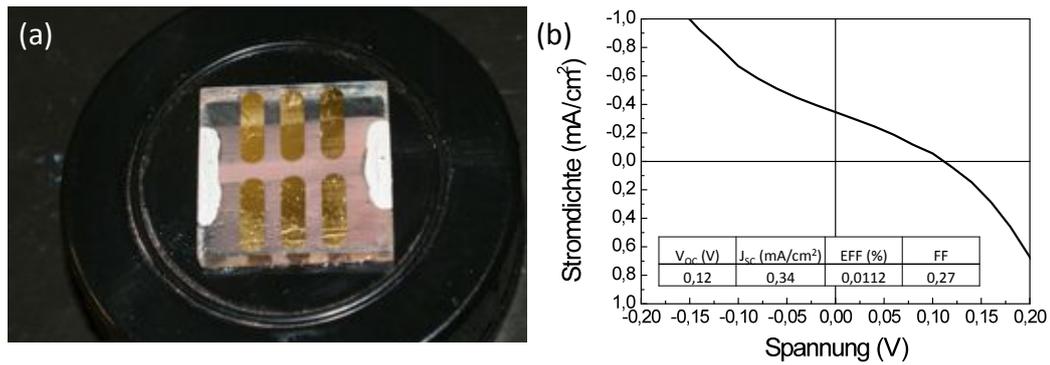
**Abbildung 3.24.**

ZnO-Replika mit geätzter Oberfläche, die für eine Befüllung mit Divinyltriphenylamin verwendet wurde (Porengröße ca. 340 nm (a)) und resultierende Morphologie des eingefüllten lochleitenden Polymers nach Polymerisation und Entfernen der Replikastruktur mit verdünnter Phosphorsäure (b).

teten Polymeropale nach erfolgtem CVD-Prozess für einige Sekunden in eine milde Ätzlösung gehalten, anschließend mit Wasser gewaschen und danach entweder durch Calcinieren oder THF-Behandlung von den Polymerkolloiden befreit. Als Ätzlösung wurde eine Mischung aus Phosphorsäure, Zitronensäure und Wasser im Verhältnis 1:2:300 genutzt, für die in der Literatur eine Ätzrate von 650 nm/min angegeben war.<sup>166</sup> Oberflächen von Opalfilmen, die mit unterschiedlichen Zeiten geätzt wurden, wurden mit SEM untersucht. In Abbildung 3.23 ist das Ergebnis einer solchen Untersuchung dargestellt. Hier wurden vier gleich große Bereiche einer Replika unterschiedlichen Ätzdauern ausgesetzt. Nach einer Ätzdauer von 30 s ist die Deckschicht des invertierten Opals großflächig entfernt. Die Reflektion dieser Replika mit geöffneter Oberfläche ist gegenüber der des ungeätzten Bereiches kaum verändert (Abbildung 3.23). Die Struktur des invertierten Opals wurde also durch den Ätzprozess nicht beschädigt.

Die offene Struktur der geätzten invertierten Opale ermöglicht das Einfüllen lochleitender Substanzen und erhöht die Anwendbarkeit dieser Strukturen als Elektroden in Farbstoff- oder Hybridsolarzellen. Erste Experimente zu einer solchen Anwendung wurden in Kooperation mit [REDACTED] [REDACTED] und [REDACTED] [REDACTED] durchgeführt. Einige Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 3.24 zusammengestellt. Abbildung 3.24 zeigt die erfolgreiche Befüllung einer geätzten ZnO-Replika mit einem lochleitenden Polymer (Polytriphenylamin). Hier wurde eine konzentrierte Lösung von Divinyltriphenylamin auf eine ZnO-Replika mit geätzter Oberfläche (abgebildet in 3.24 (a)) aufgetragen, das Material im Vakuum eingezogen und die Replika nach der thermischen Polymerisation des Monomers in verdünnter Phosphorsäure aufgelöst. Die innere Struktur der Replika ist hier gut durch das lochleitende Polymer repliziert 3.24 (b). In Abbildung 3.25 (a) ist eine Farbstoffsolarzelle zu sehen, die aus einer auf einem FTO-Träger herge-

### 3. Invertierte Opale und deren Anwendung



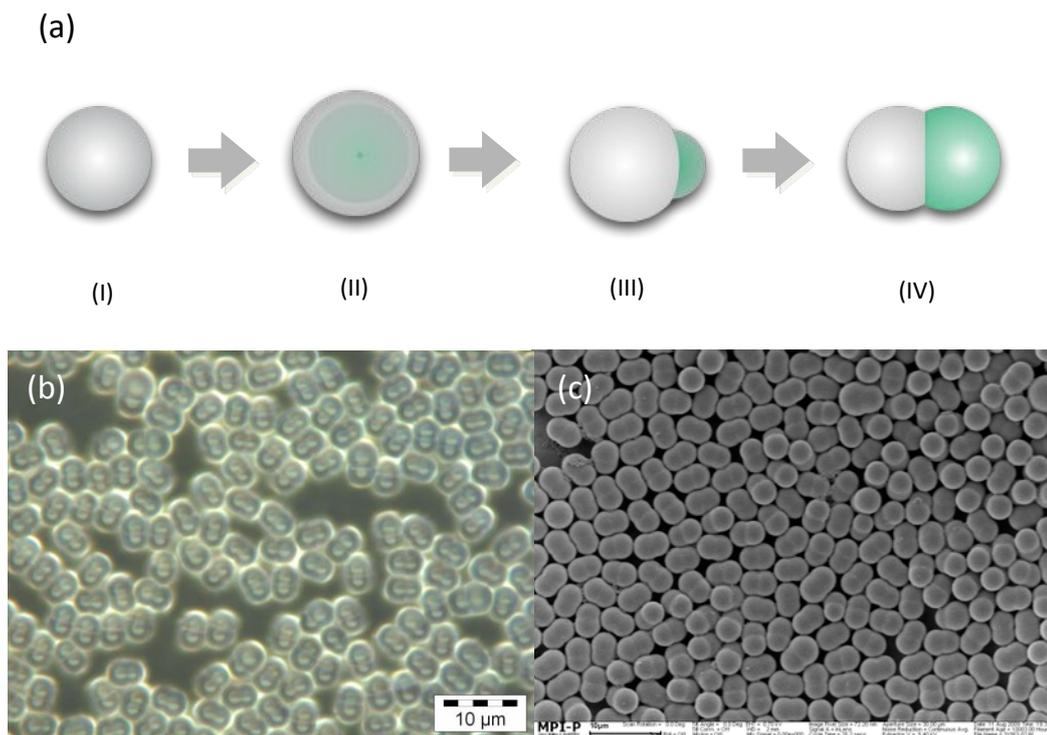
**Abbildung 3.25.**

Fotografie einer Solarzelle aufgebaut aus einer auf FTO-beschichtetem Glas hergestellten ZnO-Replika (a) und gemessene Charakteristika (b).

stellten ZnO-Replika hergestellt wurde. Diese Replika wurde mit einem Ruthenium-Farbstoff (N 719) funktionalisiert und anschließend mit einem Feststoffelektrolyten (Spiro-MeOTAD) befüllt. Die erreichten Effizienzen sind recht niedrig, zeigen aber, dass eine Anwendung der Replika auch als poröse Elektrode erfolgen kann. Eine Effizienzsteigerung könnte in Folgeschritten beispielsweise durch die Erhöhung des Füllgrades und der Rauigkeit der Replika über eine Elektroabscheidung von ZnO-Nanokristallen oder auch durch die Verwendung eines Blocking-Layer zwischen poröser Struktur und FTO-beschichtetem Glasträger erreicht werden.

## 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

Das Interesse an formanisotropen Partikeln u.a. als Bausteine kolloidaler Kristalle hat aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften dieser Systeme in den letzten Jahren stark zugenommen. Ein besonderer Bedarf besteht in diesem Zusammenhang an der Zugänglichkeit formanisotroper Januspartikel, welche in dieser Arbeit hergestellt werden sollten. Eine geeignete Strategie sollte dabei die Synthese einheitlicher formanisotroper Partikel in großen Mengen sowie deren Variation in Form und Größe ermöglichen. Darüber hinaus sollten mehrere Partikelkomponenten nachträglich selektiv funktionalisiert werden können. Verfahren, mit denen solche Partikel grundsätzlich erzeugbar sind, beispielsweise mikrofluidische Methoden, Elektrosponnen oder templat-basierte Verfahren (s. Einleitung) weisen Einschränkungen in Bereichen der Kolloideinheitlichkeit, der erreichbaren Partikelgröße gerade im niedrigen Mikrometer- und Submikrometerbereich oder auch der Partikelmenge auf. Die Gruppe um Weitz entwickelte basierend auf Vorarbeiten anderer Gruppen<sup>58,59,167</sup> eine Methode, große Mengen erdnussförmiger Polymerpartikel aus zwei interpenetrierenden Halbkugeln herzustellen, die entweder aus den gleichen oder unterschiedlichen Polymeren bestehen können.<sup>56,60</sup> In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine Funktionalisierung einer Partikelseite prinzipiell möglich ist, das Konzept aber nicht weiter verfolgt. Da bei einer entsprechenden Weiterentwicklung die oben angegebenen Anforderungen erfüllbar sein sollten, wurde dieses Verfahren als Ausgangspunkt für die eigene Arbeit gewählt. Hierbei wurden in einem ersten Schritt erdnussförmige Partikel unterschiedlicher Größe aus Polystyrol erzeugt und die Syntheseroute anschließend auf funktionelle Monomere übertragen. In Abbildung 4.1 (b) und (c) sind mikroskopische Aufnahmen von erdnussförmigen Partikeln aus Polystyrol dargestellt, die in dieser Arbeit in Anlehnung an die oben zitierten Publikationen über eine Saatpolymerisation aus gequollenen vernetzten Kolloiden hergestellt wurden.



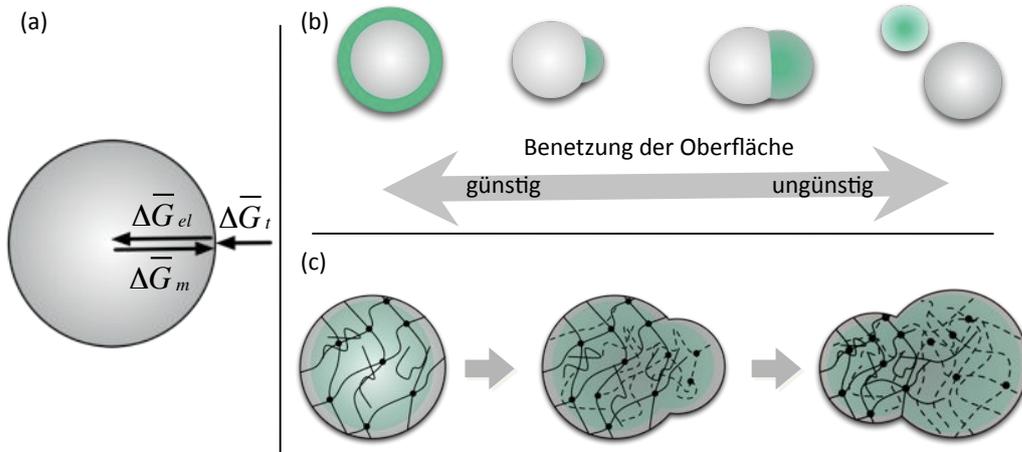
**Abbildung 4.1.**

Schema für die Synthese erdnussförmiger Partikel (IV) aus vernetzten Saatpartikeln (I) durch Quellung derselben (II) und Entmischen (III) während der Polymerisation (a). Aufnahmen formanisotroper, erdnussförmiger Polystyrolpartikel aus dieser Arbeit unter dem optischen Mikroskop (b) und unter dem Elektronenmikroskop (c).

### 4.1. Synthese formanisotroper Partikel

Die Entstehung der erdnussförmigen Partikel beruht auf einer entropiegetriebenen Entmischung gequollener, vernetzter Kolloide während der Saatpolymerisation, wie sie in Abbildung 4.1 (a) skizziert ist.

Vernetzte Kolloide (I) werden bei einer niedrigen Temperatur mit einem Monomer gequollen (II) und entmischen sich beim Erhitzen und Polymerisieren, wobei Monomer bzw. das sich bildende Polymer durch das kontrahierende Netzwerk aus dem Partikel herausgedrückt wird (III). Unter geeigneten Bedingungen bilden sich dabei formanisotrope Kolloide aus interpenetrierenden oder halb interpenetrierenden Netzwerken (IV). Für einen Erfolg einer solchen Synthese sind mehrere Faktoren von Bedeutung, nämlich (a) die Quellung und Entquellung der vernetzten Kolloide, (b) die Benetzbarkeit der Kolloidoberfläche durch das herausgedrückte Monomer bzw. entstehende Polymer und (c) die Kinetik der Saatpartikelkontraktion zusammen mit der der Monomerpolymerisation.<sup>58,59,61</sup>

**Abbildung 4.2.**

Schematische Darstellung der nach Gleichung 4.1 bei der Quellung bzw. Entquellung auf einen Partikel wirkenden Kräfte. Größere Beiträge von  $\Delta\bar{G}_{el}$  und  $\Delta\bar{G}_t$  begünstigen die Entmischung, ein größerer Beitrag von  $\Delta\bar{G}_m$  die Quellung des Partikels (a).<sup>58</sup> Möglichkeiten für die Entmischung vernetzter mit Monomer gequollener Kolloide je nach Benetzbarkeit der Kugeloberfläche durch das herausgedrückte Polymer (nach Mock et al.) (b).<sup>61</sup> Modell für die Bildung phasenseparierter Domänen auf der Oberfläche gequollener vernetzter Partikel während der Polymerisation (nach Sheu et al.). Die Phasenseparation wird durch das Lösen der in der herausgedrückten Domäne entstehenden Polymerketten (gestrichelte Linien) begünstigt. Das Ausmaß der Entmischung hängt dabei auch vom Molekulargewicht bzw. dem Vernetzungsgrad des entstehenden Polymers ab (c).<sup>59</sup>

Sheu und Mitarbeiter beschrieben das chemische Potential  $\Delta\bar{G}_{m,p}$  eines hydrophoben Monomers wie Styrol in einem in Wasser dispergierten gequollenen Polymerpartikel als Summe der Mischungsenergie zwischen Monomer und Polymer  $\Delta\bar{G}_m$ , der elastischen Rückstellkraft des Polymernetzwerks  $\Delta\bar{G}_{el}$  und der Oberflächenspannung zwischen Partikel und Wasser  $\Delta\bar{G}_t$ .<sup>58,59</sup>

$$\Delta\bar{G}_{m,p} = \Delta\bar{G}_m + \Delta\bar{G}_{el} + \Delta\bar{G}_t \quad (4.1)$$

nach Substitution der Energiebeiträge durch die Flory-Huggins-, die Flory-Rehner- und die Morton-Gleichung erhielten sie hieraus:

$$\Delta\bar{G}_{m,p} = RT \left[ \ln(1 - v_p) + v_p + \chi_{mp} v_p^2 \right] + RTNV_m \left( v_p^{1/3} - v_p/2 \right) + 2V_m\gamma/r \quad (4.2)$$

mit der absoluten Gaskonstanten  $R$ , der absoluten Temperatur  $T$ , dem Volumenanteil des Polymers im gequollenen Netzwerk  $v_p$ , dem Monomer-Polymer-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{mp}$ , der effektiven Anzahl von Ketten  $N$  pro Einheitsvolumen im Netzwerk, dem molaren Volu-

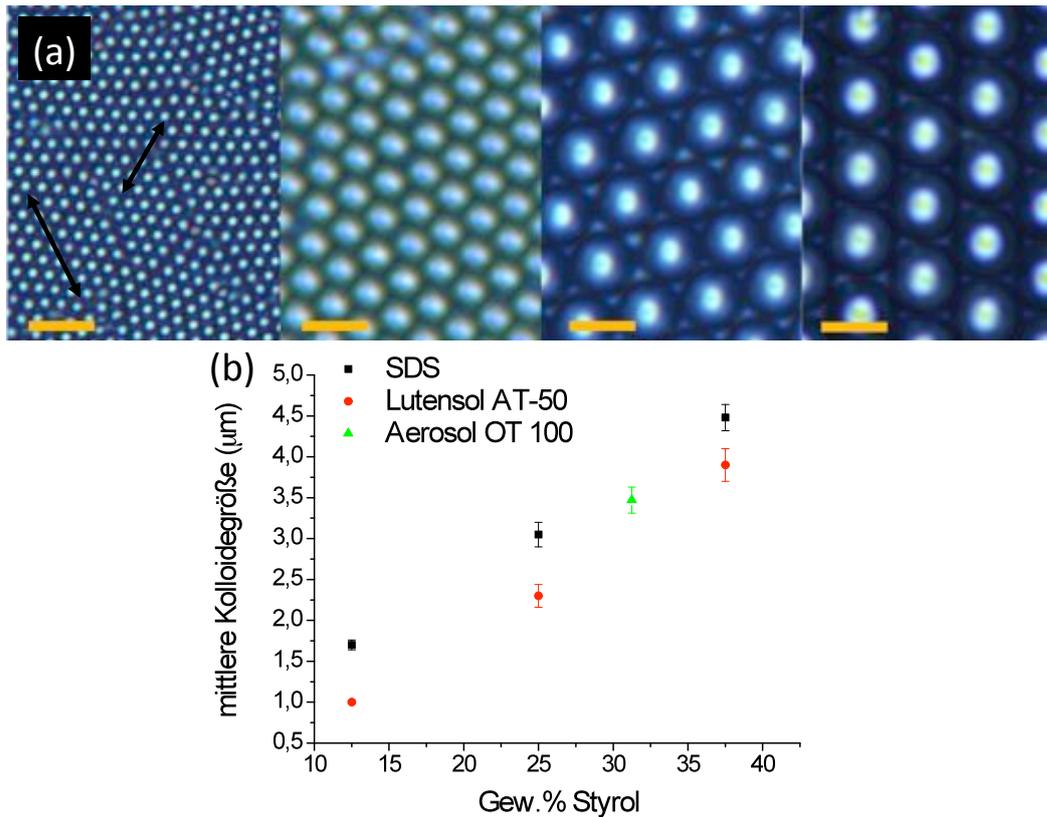
men des Monomers  $V_m$ , der Oberflächenspannung zwischen Partikel und Wasser  $\gamma$  und dem Radius des gequollenen Partikels  $r$ . Für  $\Delta\bar{G}_{m,p} < 0$  quillt der Partikel bis zum Gleichgewicht ( $\Delta\bar{G}_{m,p} = 0$ ) und entquillt wieder für  $\Delta\bar{G}_{m,p} > 0$ . Ein starker Vernetzungsgrad, eine Erhöhung der Temperatur und eine Vergrößerung der Partikeloberfläche durch eine quellungsinduzierte Vergrößerung des Partikelradius sorgen für stärkere Beiträge von  $\Delta\bar{G}_{el}$  und  $\Delta\bar{G}_t$  und begünstigen die Entmischung. Eine gute Mischbarkeit von Monomer und Polymer wiederum begünstigt die Quellung des Partikels.<sup>58</sup>

Entmischt sich der vernetzte Partikel, so ist für die Bildung eines anisotropen Kolloids (und dessen Form) die Benetzbarkeit der Oberfläche von Bedeutung. Eine reduzierte Benetzbarkeit beispielsweise durch die Kombination einer hydrophilen Oberfläche des Partikels mit einem hydrophoben Monomer in einer wässrigen Umgebung ist dabei Voraussetzung für die in Abbildung 4.1 (a) skizzierte Entmischung. Weitere Effekte wie Wechselwirkungen des entstehenden Polymers mit dem herausgedrückten Monomer, was die Entmischung begünstigt, und Nebenreaktionen wie Sekundärnukleation haben ebenfalls Einfluss auf den Erfolg der Synthese und die Form des entstehenden formanisotropen Partikels.<sup>59</sup> In Abbildung 4.2 sind Faktoren, die die Entmischung gequollener Partikel beeinflussen (Abb. 4.2 (a)), sowie solche, die für die Phasenseparation und Formbildung der Partikel verantwortlich sind (Abb. 4.2 (b) und (c)), schematisch skizziert.

Im Wesentlichen müssen also zur Herstellung möglichst monodisperser formanisotroper Kolloide monodisperse vernetzte Partikel synthetisiert werden und diese bei geeigneten Reaktionsbedingungen unter Berücksichtigung der genannten Faktoren weiter umgesetzt werden. Dieses Ziel wurde in drei Schritten angegangen: Zunächst wurden unvernetzte Kolloide über Dispersionspolymerisation hergestellt, die in einem zweiten Schritt als Saatpartikel für die Herstellung der vernetzten Kolloide dienten. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da die Saatpolymerisation eine bessere Kontrolle der Polydispersität und Größe vernetzter Kolloide bietet. Im letzten Schritt wurden diese vernetzten Partikel zur Synthese formanisotroper Kolloide genutzt.

##### 4.1.1. Saatpartikel über Dispersionspolymerisation

Der erste Schritt bestand somit in der Synthese von unvernetzten Polystyrolkolloiden über eine Dispersionspolymerisation. Eine enge Größenverteilung, eine gute Reproduzierbarkeit der Reaktion und die Möglichkeit, die Kugelgröße über einen gewissen Größenbereich einstellen zu können, waren hierbei vorrangige Ziele. Je nach Ansatzgröße wurden die Reaktionen in einem 100- oder 500 mL-Kolben unter starkem Rühren (KPG-Rührer) für 24 h bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C durchgeführt. Nach einigen Vorexperimenten entschied man sich für ein



**Abbildung 4.3.**

(a) Monolagen von über Dispersionspolymerisation hergestellten Polystyrolkolloiden unter dem optischen Mikroskop (gezeigte Proben: DP2, DP3, DP4 und DP9 aus Tabelle 4.1). Bei kleinen Kolloiden von etwa 1 µm Größe wurde zur Bestimmung der Kolloidgeöße wie im Bild angedeutet über mehrere Gitterkonstanten gemittelt. Der Messbalken hat eine Länge von 5 µm. (b) Entwicklung der mittleren Kugelgröße der Kolloide in Abhängigkeit der verwendeten Monomerkonzentration und des verwendeten Costabilisators. Polymerisationsbedingungen: 1,8 Gew.% PVP K-30, 0,5 Gew.% Costabilisator jeweils bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt, 1 Gew.% AIBN bezogen auf Styrol, Lösungsmittel: Ethanol, 70 °C, 24 h.

System aus Ethanol als Lösungsmittel und Polyvinylpyrrolidon K-30 (PVP K-30) als Stabilisator, da hiermit die den Anforderungen gemäß besten Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Kugelgröße wurde in Anlehnung an eine von Tseng und Mitarbeitern durchgeführte Arbeit<sup>168</sup> über die eingesetzte Menge an Monomer variiert. Bei höheren Monomerkonzentrationen wurden dabei teilweise ionische (SDS, Aerosol OT-100), teilweise nichtionische (Lutensol AT-50) Costabilisatoren zugesetzt. Die gravimetrisch bestimmten Umsätze der Polymerisationen lagen durchweg bei über 90%. Die Kolloide wurden filtriert, durch mehrfaches Zentrifugieren und Waschen mit Ethanol von überschüssigem Stabilisator befreit und unter dem Mikroskop charakterisiert. Hierzu wurden entweder durch Verstreichen kleiner Dispersionsmengen oder durch Spreiten der ethanolischen Dispersionen zwischen Hexan und Wasser und anschließen-

**Tabelle 4.1.**  
Liste durchgeführter Dispersionspolymerisationen. Die Gewichtsanteile des Initiators beziehen sich auf die eingesetzte Monomermenge, die anderen Gewichtsanteile auf die Gesamtmasse des Ansatzes.

Probe	Lösungsmittel	Gew.% Styrol	Stabilisator (%)	Costabilisator (%)	Initiator (%)	Kugelgröße
DP1	Ethanol	12,5	PVP K-30 (1,8)	Lutensol AT-50 (0,5)	AIBN (5)	2,1 ± 0,2 µm
DP2	Ethanol	12,5	PVP K-30 (1,8)	Lutensol AT-50 (0,5)	AIBN (1)	1,0 ± 0,02 µm
DP3	Ethanol	25	PVP K-30 (1,8)	Lutensol AT-50 (0,5)	AIBN (1)	2,3 ± 0,1 µm
DP4 <sup>a</sup>	Ethanol	37,5	PVP K-30 (1,8)	Lutensol AT-50 (0,5)	AIBN (1)	3,9 ± 0,2 µm
DP5	Ethanol	43,75	PVP K-30 (1,8)	Lutensol AT-50 (0,5)	AIBN (1)	0,5 bis 13 µm, polydispers
DP6	Ethanol	12,5	PVP K-30 (1,8)	SDS (0,5)	AIBN (1)	1,7 ± 0,1 µm
DP7	Ethanol	25	PVP K-30 (1,8)	SDS (0,5)	AIBN (1)	3,1 ± 0,2 µm
DP8 <sup>b</sup>	Ethanol	37,6	PVP K-30 (1,8)	SDS (0,5)	AIBN (1)	4,5 ± 0,2 µm
DP9	Ethanol	43,7	PVP K-30 (1,8)	SDS (0,5)	AIBN (1)	etwa 1 bis 7 µm polydispers
DP10	Ethanol	25	PVP K-30 (1,8)	Aerosol OT-100 (0,5)	AIBN (1)	1 und 3,6 µm, bimodal
DP11	Ethanol	31,25	PVP K-30 (1,8)	Aerosol OT-100 (0,5)	AIBN (1)	3,5 ± 0,2 µm
DP12	Ethanol	37,8	PVP K-30 (1,8)	Aerosol OT-100 (0,38)	AIBN (1)	4 und 5,5 µm, bimodal
DP13	Ethanol	11,8	PVP K-30 (1,8)	ohne	AIBN (1)	1,4 ± 0,02 µm
DP14	Ethanol	11,8	PVP K-30 (1,8)	ohne	AIBN (1)	1,3 ± 0,02 µm
DP15	Ethanol	11,8	PVP K-30 (1,8)	ohne	AIBN (1)	2 ± 0,1 µm

<sup>a</sup>Eine geringe Menge größerer Kolloide (etwa 10 µm) wurde durch Zentrifugation abgetrennt

<sup>b</sup>Der Ansatz enthielt einige (unter 5%) kleinere Kolloide (etwa 1 µm)

des Übertragen auf Glasträger Monolagen hergestellt und die mittlere Kugelgröße sowie deren Standardabweichung durch Auszählen von etwa 100 Kugeln oder bei kleinen Kolloiden unter 1,5  $\mu\text{m}$  durch das Ausmessen mehrerer Gitterkonstanten einer Monolage dichtest gepackter Kolloide und Mittelwertbildung über die Kolloidzahl bestimmt. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Monodisperse Kolloide konnten hierbei im Größenbereich von 1 bis etwa 5  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Das wird in den geringen Standardabweichungen und in der hohen Ordnung der hexagonalen Packung der Kolloide in den Monolagen (s. Abbildung 4.3) deutlich. Der Einsatz von SDS als Costabilisator resultierte dabei in einer etwas breiteren Größenverteilung. Für die Synthese der vernetzten Kolloide wurden überwiegend die Kolloide mit der engsten Größenverteilung genutzt.

#### 4.1.2. Vernetzte Kolloide über Saatpolymerisation

Zur Synthese der vernetzten Kolloide wurden die über Dispersionspolymerisation erhaltenen Kolloide in 1 gew.%iger Polyvinylalkohollösung (PVA) dispergiert, in einem geschlossenen Kolben entweder unter leichtem Rühren oder Schütteln mit einer Monomermischung bei einem Volumenverhältnis von Monomer zu Polymer von 4 zu 1 gequollen und anschließend für 8 bis 12 h bei 70 °C polymerisiert. Die öllöslichen Initiatoren 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 2,2'-Azobis-2,4-Dimethylvaleronitril (Wako V-65) wurden vor der Reaktion im Monomer gelöst (verwendet wurden dabei 0,5 Gew% Initiator relativ zur Monomermenge). Die Monomermischung bestand aus Styrol und einer zwischen 0,5 und 5 Volumenprozent relativ zum Styrolvolumen zugesetzten Menge an Divinylbenzol als Vernetzer. Zur Abtrennung von überschüssigem Stabilisator, nicht umgesetztem Monomer und eventuell ausgefallenem Polymer wurden die Dispersionen nach der Polymerisation durch ein feines Sieb filtriert und durch Abzentrifugieren und Redispersieren mehrfach mit PVA-Lösung (1%ig), Wasser und Methanol gewaschen. Nach der Aufreinigung wurden die Dispersionen ebenfalls mit Hilfe des optischen Mikroskops analysiert. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse einiger dieser mit Saatpartikeln unterschiedlicher Größe durchgeführten Reaktionen aufgelistet. Die Umsätze der Polymerisationen wurden gravimetrisch bestimmt. Die Ansätze sind mit  $S\alpha$ - $DP\beta$  bezeichnet.  $DP\beta$  bezieht sich dabei auf die als Saat verwendeten Kolloide des Dispersionsansatzes  $\beta$  und  $S\alpha$  nummeriert die Saatpolymerisationen durch.

Zur qualitativen Kontrolle des Erfolgs der Saatpolymerisation wurde nach Gleichung 2.2 aus der dem Umsatz nach zu erwartenden Volumenzunahme eine theoretische Kugelgröße berechnet. Für die meisten Ansätze ist die mit dem Mikroskop gemessene Kugelgröße kleiner als diese theoretische Kugelgröße. Die geringeren Werte sind auf Polymerverluste, die durch Se-

**Tabelle 4.2.**  
Ansätze zur Herstellung vernetzter Kolloide mit unterschiedlichen Größen und Vernetzergehalten. Das nominelle Quellverhältnis von Monomer zu Polymer beträgt bis auf eine Ausnahme 4 zu 1.

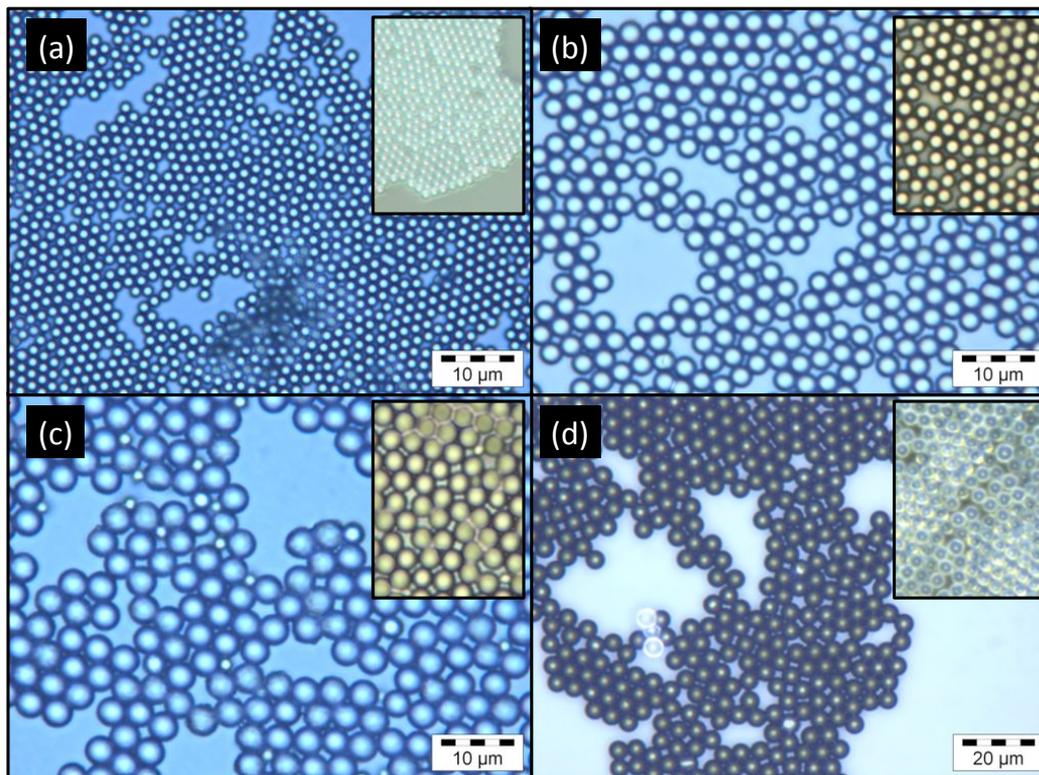
Ansatz	mittlere Kugelgröße (Saat)	Bedingungen	DVB (Vol.%)	Kugelgröße	Umsatz	theoretische Kugelgröße
S1-DP14	1,27 µm	90 °C, 2 h, 0,5 Gew.% AIBN	1	1,59 ± 0,15 µm	≈ 28%	1,64 µm
S1-DP13 <sup>a</sup>	1,4 µm	70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% AIBN	1	1,88 ± 0,16 µm	n. b.	n. b.
S1-DP15 <sup>a</sup>	2 µm	90 °C, 1 h, 0,5 Gew.% AIBN	2	2,8 ± 0,22 µm	n. b.	n. b.
S1-DP3	2,3 µm	70 °C, 12 h, 0,5 Gew.% AIBN	1	2,96 ± 0,12 µm	≈ 69%	3,45 µm
S2-DP3	2,3 µm	70 °C, 12 h, 0,5 Gew.% AIBN	2	2,98 ± 0,09 µm	≈ 67%	3,43 µm
S1-DP7	3,05 µm	70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% AIBN	2	3,80 ± 0,44 µm	≈ 39%	4,17 µm
S2-DP7 <sup>b</sup>	3,05 µm	90 °C, 8 h, 0,5 Gew.% AIBN	2	4,08 ± 0,56 µm	≈ 59%	4,56 µm
S1-DP8 <sup>c</sup>	3,05 µm	70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% AIBN	5	3,76 ± 0,34 µm	≈ 45%	4,29 µm
S1-DP4	3,9 µm	70 °C, 12 h, 0,5 Gew.% AIBN	1	5,69 ± 0,27 µm	≈ 64%	5,8 µm
S2-DP4	3,9 µm	70 °C, 12 h, 0,5 Gew.% AIBN	2	6,4 ± 0,35 µm	≈ 75%	6,13 µm
S3-DP4	3,9 µm	70 °C, 8 h, 1 Gew.% Wako V-65B	0,5	6,4 ± 0,21 µm	≈ 24%	4,87 µm
S4-DP4	3,9 µm	70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% Wako V-65B	1	6,33 ± 0,31 µm	≈ 67%	5,86 µm
S5-DP4	3,9 µm	70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% Wako V-65B	2	6,19 ± 0,29 µm	≈ 60%	5,71 µm
S6-DP4 <sup>d</sup>	3,9 µm	70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% Wako V-65B	5	5,21 ± 0,19 µm	≈ 42%	5,29 µm

<sup>a</sup>Polymerisation unter Zusatz von jeweils 0,25 Gew.% Hydrochinon und NaHCO<sub>3</sub>

<sup>b</sup>Der Ansatz enthielt etwa 5% kleinerer Kolloide (Durchmesser: 1-2 µm)

<sup>c</sup>Der Ansatz enthielt etwa 5% symmetrische Dimere und etwa die gleiche Menge kleinerer Kolloide (≈ 1 µm)

<sup>d</sup>nominales Quellverhältnis Monomer zu Polymer: 3 zu 1



**Abbildung 4.4.**

Auswahl vernetzter Kolloide unterschiedlicher Größe im Vergleich mit den verwendeten Saatpartikeln (jeweils als kleines Bild eingefügt). Die Bilder entsprechen optischen Mikroskopaufnahmen der Ansätze S1-DP14 (a), S2-DP3 (b), S2-DP7 (c) und S6-DP4(d).

kundärnukleation und teilweise durch den Ausfall von Polymer entstehen, zurückzuführen. Bei einigen Ansätzen wurde versucht, diesen Nebenreaktionen durch den Zusatz eines Inhibitors, einer Mischung aus Natriumhydrogencarbonat und Hydrochinon, in die wässrige Phase entgegenzuwirken. Vollständig vermeiden ließen diese sich allerdings nicht. Die Sekundärnukleate mussten dementsprechend durch mehrfaches Zentrifugieren und Redispersieren abgetrennt werden. Die theoretischen Kugelgrößen für einige der mit den Saatpartikeln DP4 durchgeführten Ansätze sind etwas geringer als die gemessenen Werte. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Vermutlich wurde eine zu geringe Menge an Saatpartikeln eingewogen oder es wurden Fehler bei der Umsatzbestimmung gemacht. Einige der hergestellten vernetzten Kolloide sind in Abbildung 4.4 im Vergleich mit den jeweils genutzten Saatpartikeln abgebildet. Die Zunahme der Kugelgröße ist hier ebenso zu erkennen wie auch die Tatsache, dass die enge Größenverteilung der Saatpartikel während der Saatpolymerisation erhalten werden konnte. Bei hohen nominellen Quellverhältnissen von mehr als 4 zu 1 und hohen Vernetzergehalten von mehr als 5 Vol.% DVB wurde bereits in den Ansätzen zur Herstellung vernetzter Partikel ein kleiner Anteil von unter 5% formanisotropen Kolloiden gefunden (vgl. Ansatz S1-DP8).

#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

---

**Tabelle 4.3.**

Quellverhalten repräsentativer vernetzter Kolloide. Der Quellungsgrad gibt das Verhältnis des bis zum Gleichgewicht gequollenen Kolloiddurchmessers zu dem Durchmesser des ungequollenen Kolloids an.

---

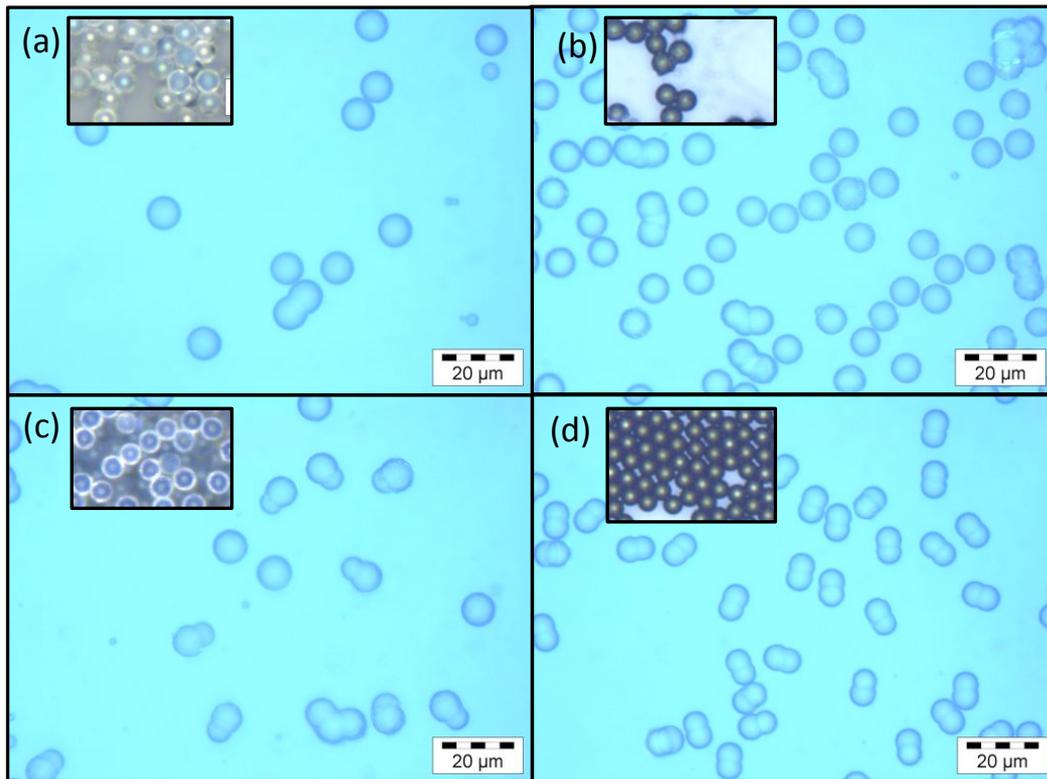
Ansatz	Kugelgröße (ungequollen)	Vernetzeranteil (Vol.% DVB)	Quellungsgrad	Kolloidform (Aspektverhältnis)
S3-DP4	6,4 $\mu\text{m}$	0,5	1,47	sphärisch
S4-DP4	6,33 $\mu\text{m}$	1	1,40	sphärisch
S5-DP4	6,4 $\mu\text{m}$	2	1,44 <sup>a</sup>	anisotrop (1,3)
S6-DP4	5,21 $\mu\text{m}$	5	1,35	anisotrop (1,5)

---

<sup>a</sup>zur Bestimmung des Quellungsgrades wurde der Durchmesser der größeren Halbkugel genutzt.

#### Quell- und Entmischungsverhalten der vernetzten Partikel

Die Entmischung gequollener vernetzter Kolloide unter Bildung formanisotroper Partikel wurde in früheren Arbeiten experimentell beobachtet und damit erklärt, dass die Quellung der Partikel auf einer schnelleren Zeitskala abläuft als die Umorientierung des Polymernetzwerks und die bei ausreichender Aufnahme von Monomer durch die elastische Rückstellkraft des Netzwerks erfolgende Entquellung.<sup>59, 169</sup> Um das Potential der erhaltenen vernetzten Kolloide zur Bildung formanisotroper Partikel sowie den Effekt des jeweiligen Vernetzungsgrades zu überprüfen, wurden Dispersionen dieser Kolloide mit einem Überschuss an Styrol (Volumenverhältnis 7 zu 1) bis zum Gleichgewicht gequollen. Verdünnte Dispersionen der gequollenen Kolloide wurden in eine dünne Kapillare gezogen, diese versiegelt und mit Hilfe des Mikroskops analysiert. Dabei sollten die durch die Quellung hervorgerufene Vergrößerung der Kugelgröße sowie eventuelle Formänderungen der Kolloide durch Entmischung beobachtet werden. In Abbildung 4.5 sind Mikroskopaufnahmen von Kolloiden der Charge S $\alpha$ -DP4 dargestellt, die eine ähnliche Kugelgröße bei allerdings unterschiedlichen Vernetzungsgraden besitzen. Die Kugeln wurden hier so lange gequollen, bis sich auf einer Zeitskala von bis zu vier Tagen keine Änderung der Größe und Form ergab. In Tabelle 4.3 sind Quellverhältnis, Gehalt an Vernetzer und das Aspektverhältnis der entstehenden formanisotropen Kolloide - falls eine solche Formanisotropie auftrat - zusammengefasst. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nimmt dabei der maximale Quellungsgrad, definiert durch das Verhältnis der Kolloidgröße im gequollenen zum ungequollenen Zustand, ab. Darüber hinaus ist bei den höher vernetzten Kolloiden eine bereits bei Raumtemperatur erfolgende Entmischung zu erkennen. Je höher der Vernetzungsgrad, desto ausgeprägter



**Abbildung 4.5.**

Ergebnisse der Quellung vernetzter Kolloide unterschiedlicher Vernetzungsgrade. Die Partikel gehören zu den Ansätzen S3-DP4 (a), S4-DP4 (b), S5-DP4 (c) und S6-DP4 (d). Als Ausschnitte eingefügt sind jeweils Mikroskopbilder der vernetzten Partikel im trockenen nicht gequollenen Zustand in der gleichen Vergrößerung.

ist diese Entmischung und die formanisotropen Partikel zeigen ein größeres Aspektverhältnis. Ähnlich wie bei der Bildung formanisotroper Kolloide über Polymerisation, bei der die Lösung des entstehenden Polymers in dem herausgedrückten Monomertropfen eine treibende Kraft für die Entmischung darstellt, sorgt hier vermutlich das Lösen linearer Polymeranteile aus den vernetzten Kolloiden dafür, dass sich formanisotrope Kolloide bilden und das herausgedrückte Monomer nicht mehr in die Lösungsmittelphase zurückdiffundiert. Die Aspektverhältnisse der unter Polymerisationsbedingungen hergestellten formanisotropen Kolloide waren dabei - entsprechend der Erwartungen - größer als die nach der Quellung gemessenen.

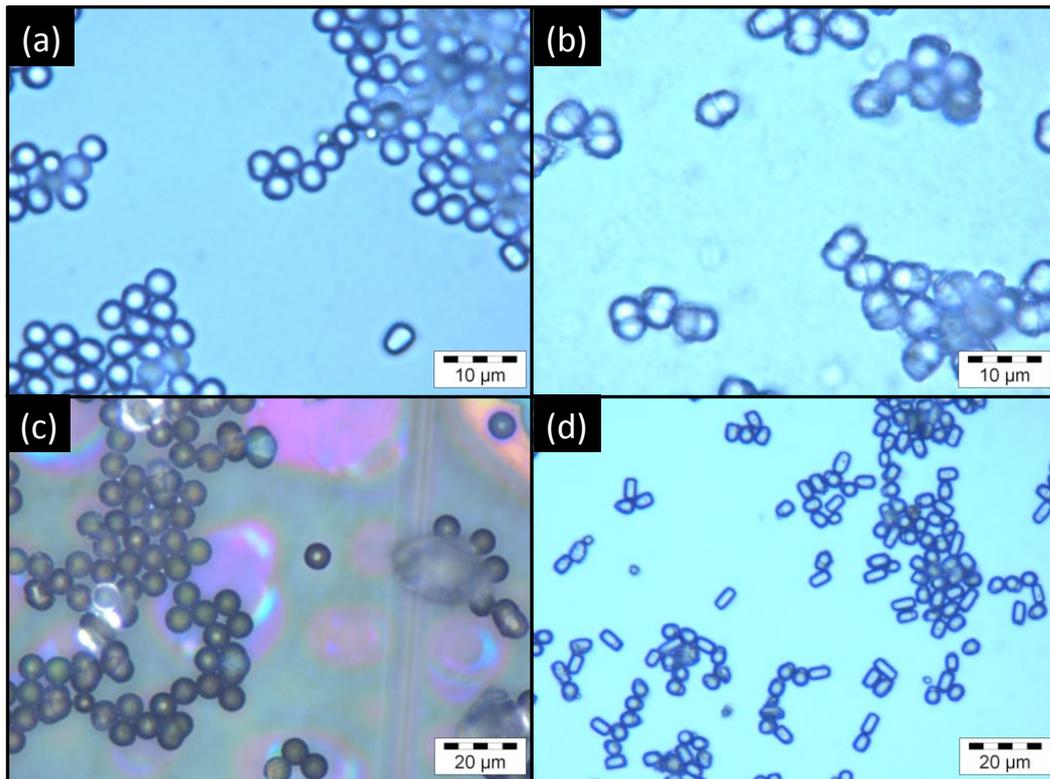
Besonders bei den Kolloiden mit niedrigeren Vernetzungsgraden von 0,5 und 1 Vol.% DVB sind neben den durch Quellung vergrößerten Kolloiden Dimere und Trimere zu erkennen. Diese entstehen vermutlich durch die Koaleszenz gequollener Partikel während der Quellungsphase. Die Ansätze werden mit einem IKA-Vibrax-VXR-Laborschüttler horizontal geschüttelt. Durch die langen Quellungszeiten können trotz dieser Bewegung gerade bei großen Kolloiden bedingt durch die Sedimentation derselben Konzentrationsgradienten auftreten, durch die sich gequoll-

lene Kolloide so nahe kommen, dass sie verkleben. Entsprechende durch Koaleszenz entstandene formanisotrope Kolloide fanden sich auch in einigen der durchgeführten Polymerisationsansätze. Dementsprechend ist eine gute Mischung der einzelnen Komponenten während des Quellprozesses und eine Stabilisierung der Partikel durch Zusatz kleiner Mengen eines Stabilisators wichtig, um formanisotrope Kolloide mit einer hohen Einheitlichkeit zu erhalten.

Die Visualisierung der Kolloidquellung und -entmischung unter dem Mikroskop ermöglicht die Kontrolle der Polymerisationen wie auch das Testen funktioneller Monomere auf Eignung für die Synthese formanisotroper Kolloide mit der für Styrol genutzten Parameter (vgl. Abschnitt 4.2). Die Bildung stabiler anisotroper Partikel durch Quellen bei Raumtemperatur bietet daneben prinzipiell die Möglichkeit, formanisotrope Kolloide aus hitzeempfindlichen Monomeren zu synthetisieren.

#### **4.1.3. Bildung formanisotroper Kolloide durch Entmischung vernetzter Kolloide**

Für die Synthese der formanisotropen Kolloide wurden ähnliche Reaktionsbedingungen wie bei der Herstellung der vernetzten Kolloide genutzt, d. h. die vernetzten Kolloide wurden zunächst für 12 h mit dem Monomer bzw. einer Mischung aus Monomer und Vernetzer (nominelles Quellverhältnis: vier Volumenanteile Monomer zu einem Volumenanteil Polymer) gequollen und anschließend für 8 h bei 70 °C polymerisiert. Die Form der so erhaltenen anisotropen Partikel wurde nicht nur durch den Vernetzergehalt der vernetzten Saatpartikel, sondern auch durch Variationen in den Reaktionsparametern, d. h. der Initiatorkonzentration und dem Verhältnis der verwendeten Kolbengröße zum Reaktionsvolumen, beeinflusst. Einige Beispiele sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Partikel in den Mikroskopbildern 4.6 (a) und (b) wurden aus Saatpartikeln mit dem gleichen Vernetzergehalt von 2 Vol.% DVB durch Quellen mit der gleichen Menge Glycidylmethacrylat bei einem Volumenverhältnis von 4 zu 1 und anschließender Polymerisation erhalten. Für den einen Ansatz (a) wurde dabei ein 250 mL-Kolben mit KPG-Rührer, für den in (b) ein 50 mL-Kolben mit Rührfisch verwendet. Bis auf den Initiatorgehalt in der Monomermischung und den verwendeten Kolbengrößen waren die Ansätze und Polymerisationsbedingungen darüber hinaus identisch. Die Kolloide in (a) sind mit einer Länge von etwa 4,1 µm etwas kleiner und weisen ein geringeres Aspektverhältnis ( $\approx 1,2$ ) auf als die in (b), deren Länge etwa 6,4 µm und deren Aspektverhältnis etwa 1,4 beträgt. Hier ist offensichtlich weniger Monomer einpolymerisiert worden, was auf einen Volumenverlust während des über 12 h durchgeführten Quellvorgangs zurückzuführen ist. Ein Grund kann der etwas ausge dehntere Gasraum in dem größeren Reaktionsgefäß sein, wahrscheinlicher ist allerdings, dass



**Abbildung 4.6.**

Einfluss verschiedener Parameter auf die Form erhaltener anisotroper Partikel über die Polymerisation aus gequollenen Saatpartikeln. Reaktionsparameter: (a) 2 Vol.% DVB-vernetzte PS-Kolloide gequollen mit GMA (4 zu 1, 1 Gew.% AIBN) und polymerisiert in einem 250 mL-Kolben, (b) der gleiche Ansatz mit 0,5 Gew.% AIBN als Initiator und polymerisiert in einem 50 mL-Kolben, (c) 0,5 Vol.% DVB-vernetzte PS-Kolloide gequollen mit Styrol (4 zu 1) und polymerisiert (sonstige Parameter wie in (b)), (d) 5 Vol.% DVB-vernetzte PS-Kolloide gequollen mit Styrol (4 zu 1) und polymerisiert (sonstige Parameter wie in (b)).

der Aufbau mit KPG-Rührer in diesem Beispiel nicht ganz dicht war, so dass ein Teil des Monomers während des Quellvorgangs entweichen konnte und sich das nominelle Quellverhältnis verringerte. Neben dem Quellverhältnis ist der Vernetzungsgrad der eingesetzten Saatpartikel von Bedeutung. Zwei Beispiele für in diesem Zusammenhang weniger erfolgreiche Synthesen, die auf einen zu geringen (c) und zu hohen (d) Vernetzergehalt in den Saatpartikeln zurückzuführen sind, sind ebenfalls in der Abbildung 4.6 gezeigt. Beide Ansätze wurden mit einem nominellen Quellverhältnis von 4 zu 1 mit Styrol gequollen und polymerisiert. Der Vernetzergehalt der Saatpartikel von 0,5 Vol.% in Ansatz (c) war dabei zu gering, um während der Polymerisation eine Entmischung zu erreichen. Es wurden hier überwiegend sphärische Kolloide erhalten. Darüber hinaus sind durch Koaleszenz entstandene Trimere zu erkennen, deren Entstehung auch schon in Quellexperimenten beobachtet wurden. Ein zu hoher Vernetzergehalt von 5 Vol.% DVB (Beispiel (d)) führte unter den Polymerisationsbedingungen dagegen zu Ent-

#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

**Tabelle 4.4.**

Ansätze zur Herstellung formanisotroper Polystyrolkolloide unterschiedlicher Größe über Saatpolymerisation gequollener vernetzter Partikel. Reaktionsbedingungen: Quellverhältnis des Monomervolumens (Mischung aus 99 Vol.% Styrol und 1 Vol.% DVB) zum Saatpartikelvolumen (4 zu 1), Initiator: 0,5 Gew% AIBN (relativ zur Monomermenge), 12 h Quellung, 8 h Polymerisation bei 70 °C. Die mit einem Stern\* versehenen Ansätze enthielten leichte Verunreinigungen von kleinen sphärischen Kolloiden oder Trimeren (1 - 5%).

Ansatz	Kugelgröße (Saat)	Vernetzeranteil (Saat) <sup>a</sup>	Kolloidgröße/ Kolloidlänge	Kolloidform (Aspektverhältnis)
P1-S1-DP14*	≈ 1,5 µm	1	≈ 2,8 µm	anisotrop (1,3)
P1-S1-DP13	≈ 2 µm	1	≈ 3,7 µm	anisotrop (1,5)
P1-S1-DP15	≈ 3 µm	2	≈ 4,5 µm	anisotrop (1,4)
P1-S1-DP3*	≈ 3 µm	1	≈ 4,4 µm	eiförmig (1,1)
P1-S2-DP3	≈ 3 µm	2	≈ 4,6 µm	anisotrop (1,4)
P1-S2-DP7*	≈ 4 µm	2	≈ 7 µm	anisotrop (1,5)
P1-S3-DP7 <sup>b</sup>	≈ 4 µm	5	5,4 bis 6,7 µm	anisotrop (1,2-1,9)
P1-S1-DP4*	≈ 6 µm	1	≈ 8 µm	sphärisch
P1-S2-DP4*	≈ 6 µm	2	≈ 9,5 µm	anisotrop (1,5)

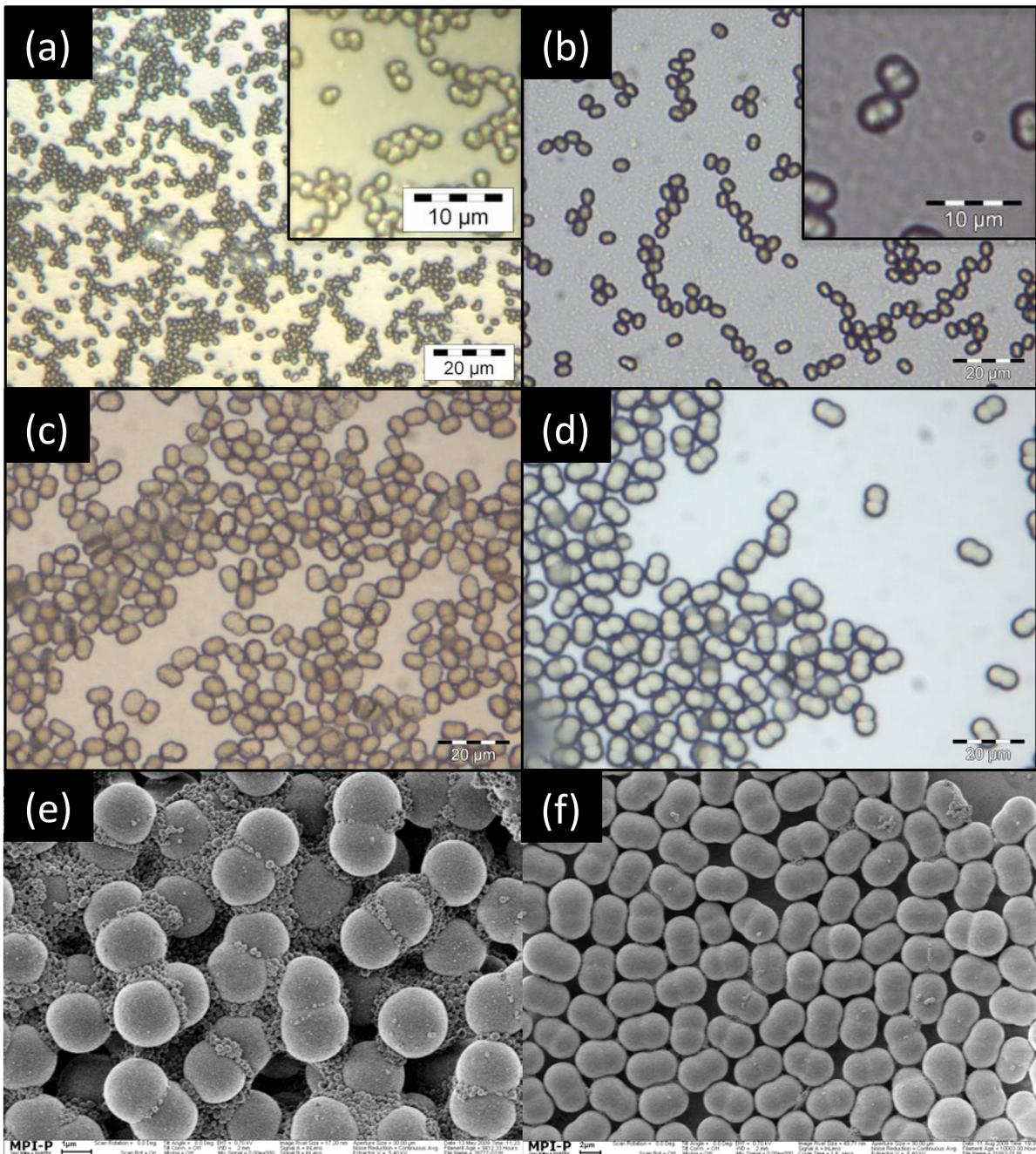
<sup>a</sup>in Vol.% DVB

<sup>b</sup>Der Ansatz enthielt unsymmetrische formanisotrope Partikel unterschiedlicher Aspektverhältnisse.

mischung unter Bildung mehrerer Domänen und resultierte in einer Vielzahl formanisotroper Partikel unterschiedlicher Morphologien.

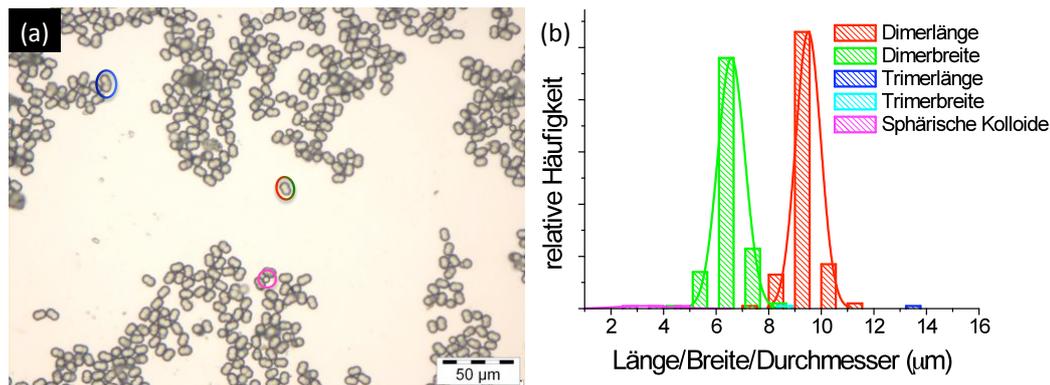
Unter geeigneten Bedingungen waren dagegen eng verteilte, formanisotrope Kolloide verschiedener Größen zugänglich. In Abbildung 4.7 und Tabelle 4.4 sind einige Beispiele solcher Partikel mit den Reaktionsbedingungen, den erhaltenen Aspektverhältnissen und Kolloidlängen zusammengestellt. Ähnlich wie bei der Bezeichnung der vernetzten Kolloide wurden die für die mit  $\gamma$  durchnummerierten Ansätze verwendeten Saatpartikel  $S\alpha$ -DP $\beta$  in die Bezeichnung aufgenommen. Reproduzierbare Ergebnisse wurden mit Saatpartikeln erzielt, die mit einem Vernetzergehalt von 2 Vol.% DVB bei 70 °C und einer Polymerisationszeit von 8 h hergestellt wurden.

Bei einigen der in Abbildung 4.7 dargestellten Mikroskopbilder zeigen sich neben den formanisotropen Kolloiden „Verunreinigungen“ wie sphärische Partikel und Trimere, also Partikel mit drei interpenetrierenden Halbkugeln. Diese sind teilweise auf kleine Populationen von Kolloiden anderer Größen in den vernetzten Saatpartikeln, teilweise auf durch Sekundärnukleati-



**Abbildung 4.7.**

Erdnussförmige Dimere aus Polystyrolkolloiden im Größenbereich von etwa 2 bis etwa 10  $\mu\text{m}$ . Aufnahmen im optischen Mikroskop (a) bis (d) und im Elektronenmikroskop (e) und (f). Die Bilder entsprechen den Ansätzen P1-S2-DP14 (a), P1-S2-DP3 (b), P1-S2-DP7 (c), P1-S2-DP4 (d), P1-S1-DP13 (e) und P1-S1-DP15 (f) in der Tabelle 4.4. In (a) und (b) sind jeweils Ausschnitte mit stärkerer Vergrößerung eingefügt. Die Probe P1-S1-DP13 wurde vor der Aufarbeitung mit dem SEM untersucht. Hier sind zusätzlich zu den Dimeren durch Sekundärnukleation entstandene kleinere Partikel zu erkennen (e).



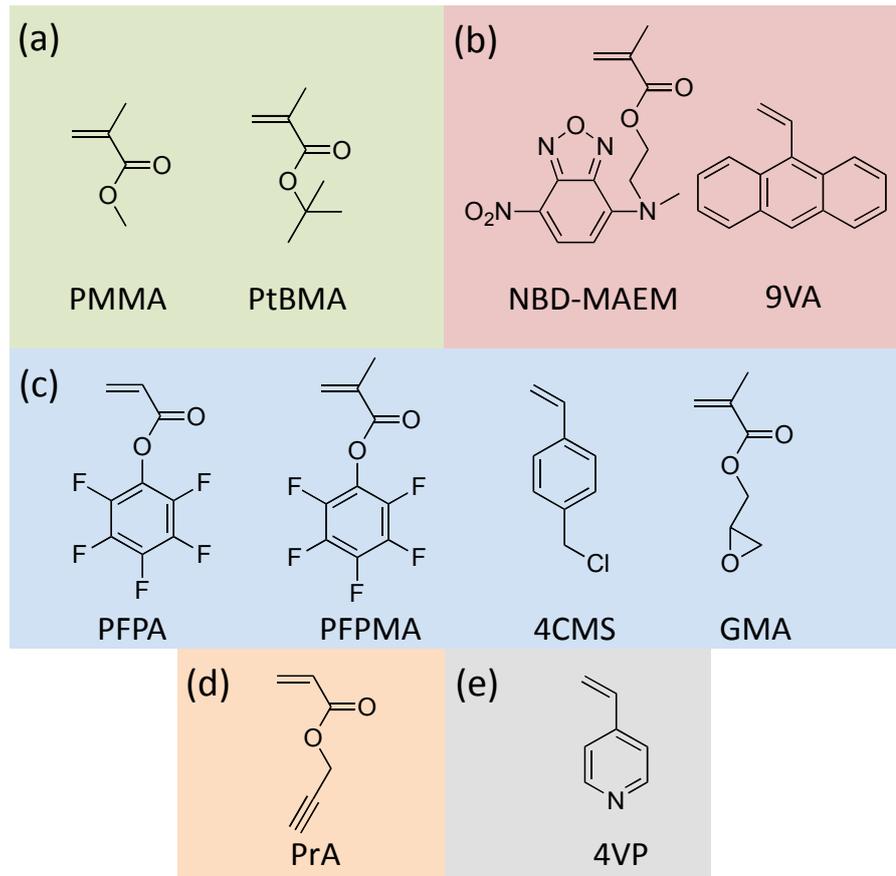
**Abbildung 4.8.**

Aufnahme formanisotroper Polystyrolkolloide unter dem optischen Mikroskop (a) und relative Häufigkeit der Dimere gegenüber „Verunreinigungen“ wie Trimeren und sphärischen Kolloiden mit den jeweiligen Abmessungen (b).

on entstandene Partikel, teilweise auf die angesprochenen Koaleszenzeffekte zurückzuführen. Die Sekundärnukleate können durch mehrfaches Zentrifugieren abgetrennt werden, die anderen Kolloide waren - bei hinreichendem Größenunterschied - auf Kosten gewisser Produktverluste ebenfalls durch Zentrifugation abtrennbar. Sie stellten allerdings bei den Ansätzen, bei denen sie beobachtet wurden, nur ein sehr geringes Kontingent an der Partikelmenge. Abbildung 4.8 (b) gibt einen Eindruck der relativen Partikelverteilung in einem solchen Ansatz (P1-S2-DP4). Zur Bestimmung wurden die Kolloide im daneben abgebildeten Mikroskopbild (a) nach Form und Abmessungen ausgewertet. Die angesprochenen Verunreinigungen haben dabei einen Anteil von weniger als 5% an der Gesamtkolloidzahl.

## 4.2. Funktionalisierung formanisotroper Kolloide

Zur Herstellung funktionalisierbarer, formanisotroper Kolloide wurden im nächsten Schritt funktionelle Monomere in die Dimere einpolymerisiert. Dabei wurden die folgenden Ziele verfolgt. (1.) Funktionelle Gruppen sollten ausschließlich in definierte Bereiche der Kolloide, d. h. selektiv in eine der beiden Halbkugeln, eingebaut werden, um somit formanisotrope Januspartikel zu realisieren. Diese selektive Funktionalisierung musste beispielsweise durch Funktionalisierung mit Farbstoffen nachgewiesen werden. (2.) Die Kolloide sollten darüber hinaus orthogonal, d. h. auf beiden Seiten getrennt, funktionalisierbar sein. Hierzu mussten passende Strategien und geeignete funktionelle Monomere gefunden werden. (3.) In einem weiteren Schritt sollte die Orientierung der Kolloide durch eine entsprechende getrennte Funktionalisierung der Oberflächen, etwa durch die Erzeugung amphiphiler Dimere mit einer hydrophilen und einer hydrophoben

**Abbildung 4.9.**

Übersicht der Monomere, die für die Versuche zur Herstellung funktioneller, formanisotroper Kolloide verwendet wurden. Die durch farbige Unterlegung symbolisierte Unterteilung ist im Text erläutert.

Oberfläche, beeinflusst werden. Als Voraussetzungen hierfür sollten die Routen zur orthogonalen Funktionalisierung ausreichende Variationsmöglichkeiten beinhalten, um Problemen, die beispielsweise durch die Veränderung der Oberflächenbenetzbarkeit während der Funktionalisierung auftreten könnten, ausweichen zu können. Im Wesentlichen bestanden die Anforderungen also aus einer Kombination geeigneter Synthesewege mit entsprechenden funktionellen Monomeren. Als Grundlage zur Synthese dienten die Parameter zur Erzeugung von Dimeren aus Polystyrol, auf die im vorherigen Abschnitt eingegangen wurde. Die Reaktionsbedingungen mussten dabei je nach verwendetem Monomer angepasst werden. Die verwendeten funktionellen Monomere sind in Abbildung 4.9 zusammengestellt. Die Monomere sind durch farbliche Unterlegung in fünf Klassen unterteilt. Auf diese Klassen und den Grund für die Auswahl der dargestellten Monomere soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Die erste Gruppe (Abbildung 4.9 (a)) umfasst zwei Ester der Methacrylsäure (PMMA und PtBMA), die nach dem Entschützen Carbonsäuregruppen freisetzen. Diese ermöglichen im

#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

---

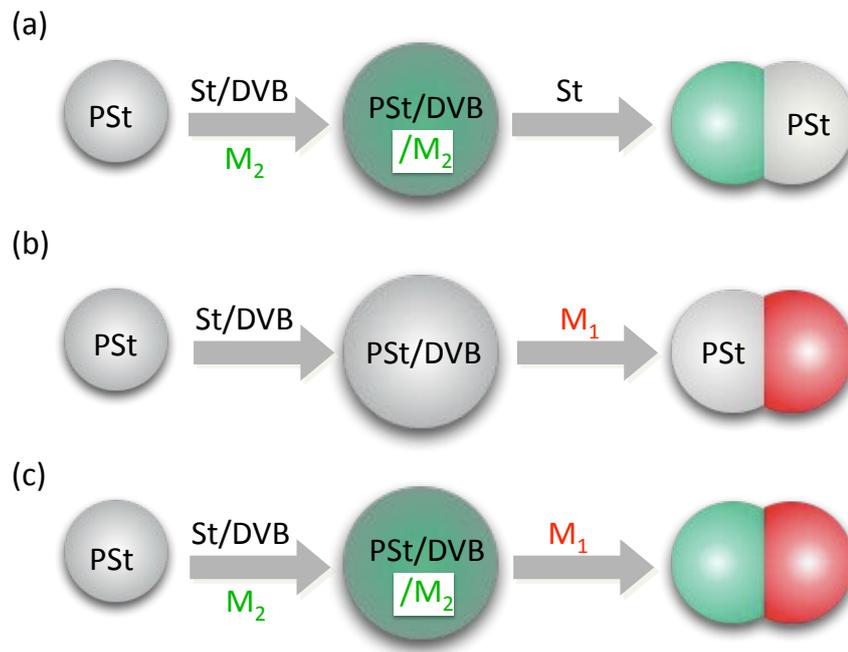
basischen Milieu die Erzeugung negativ geladener Oberflächen. Die Säuregruppen können in einem weiteren Schritt mit geeigneten Kupplungsreagenzien in Ester oder Säureamide mit funktionellen Gruppen überführt werden. Möglichkeiten zur orthogonalen Funktionalisierung sind durch die Maskierung der Estergruppe ebenfalls gegeben.

Fluoreszierende Monomere, wie sie in Abbildung 4.9 (b) zu sehen sind, sollten die Fluoreszenzmarkierung definierter Seiten der Kolloide ermöglichen, um zum einen die selektive Funktionalisierung zu überprüfen, zum anderen eine Unterscheidung der beiden Seiten bei einer Orientierung der Kolloide zu erleichtern.

Abbildung 4.9 (c) zeigt reaktive Monomere, die sich unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit Nukleophilen (beispielsweise Aminen mit variablen Resten und Funktionalitäten) umsetzen lassen. Mit den Aktivestermonomeren Pentafluorphenylacrylat (PFPA) und Pentafluorphenylmethacrylat (PFPPMA) sind bereits Kern-Schale-Kolloide mit funktionalisierbarer Schale erzeugt worden,<sup>30</sup> 4-Chlormethylstyrol (4CMS) und Glycidylmethacrylat (GMA) sind Monomere, die standardmäßig zur Erzeugung von Kolloiden mit ähnlichen Funktionalisierungsmöglichkeiten genutzt werden.

Die orthogonale Funktionalisierbarkeit der Kolloide verlangt eine möglichst breites Spektrum an unter verschiedenen Bedingungen ablaufenden chemischen Reaktionen. Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen, die zu einer Gruppe von als „Click“-Reaktionen<sup>170–172</sup> bezeichneten Syntheseschritten gehört, unter milden Bedingungen abläuft und vor allem eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert, ist hierfür besonders geeignet. Der Einbau von Propargylacrylat (PrA) sollte eine entsprechende Funktionalisierung ermöglichen.

Wie bereits erwähnt, stellt die Beeinflussung der Orientierung von formanisotropen Kolloiden ein Ziel der Arbeit dar. Eine solche Orientierung ließe sich beispielsweise durch die Erzeugung unterschiedlicher Ladungen auf beiden Seiten der Dimere erreichen. Negative Ladungen lassen sich durch Deprotonierung von Methacrylsäuregruppen, wie sie über den Einbau und das anschließende Verseifen von *Pt*BMA zugänglich sein sollten, einführen. Durch die Verwendung von 4-Vinylpyridin (4VP) sollte getestet werden, ob eine Herstellung entsprechend positiv geladener Kompartimente möglich ist, und wenn ja, welchen Effekt dieses auf Orientierung und Überstrukturbildung hat.

**Abbildung 4.10.**

Syntheserouten für die Herstellung funktionalisierter formanisotroper Kolloide: Funktionalisierung einzelner Kolloidbereiche durch Herstellung vernetzter Kolloide mit funktionellen Comonomeren und anschließender Quellung und Polymerisation (a) oder durch Quellen nicht funktionalisierter, vernetzter Kolloide mit einem funktionellen Monomer und anschließender Polymerisation (b). Orthogonal funktionalisierbare Dimere durch Kombination der Methoden unter Verwendung geeigneter funktioneller Monomere (c).

Um nun die erwähnten funktionellen Monomere selektiv in jeweils eine der beiden Halbkugeln der formanisotropen Partikel einzubauen, wurden zwei Wege besprochen, deren Kombination in einem weiterführenden Schritt zu orthogonal funktionalisierbaren Kolloiden führen sollte. Diese Wege sind in Abbildung 4.10<sup>a</sup> schematisch dargestellt. Die Integration funktioneller Gruppen geschieht entweder durch die Synthese funktioneller, vernetzter Saatpartikel durch Copolymerisation entsprechender Monomere mit Styrol und Divinylbenzol, die danach - in einem zweiten Schritt - unter den in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen teilweise leicht variierten Bedingungen durch Quellung und Polymerisation mit Styrol und DVB weiter zu formanisotropen Kolloiden verarbeitet werden (Abbildung 4.10 (a)). Funktionelle Gruppen in der durch Entmischung entstehenden Halbkugel werden dagegen durch Quellung und Entmischung von vernetzten Polystyrolkolloiden mit funktionellen Monomeren erreicht (Abbildung 4.10 (b)). Die Kombination

<sup>a</sup>Zur Unterscheidung der Zusammensetzung der beiden Halbkugeln werden in dieser Abbildung wie auch im Text Bindestriche zwischen den Abkürzungen der Polymere verwendet, wenn diese jeweils hauptsächlich in einer der beiden Halbkugeln lokalisiert sind. PS-PrBMA bezeichnet damit ein Dimer, das aus interpenetrierenden Halbkugeln aus Polystyrol bzw. Poly-*tert*-butylmethacrylat besteht. Die Zusammensetzung von Copolymeren innerhalb der Halbkugeln wird durch mittels Schrägstriche getrennte Polymerabkürzungen dargestellt.

#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

---

dieser Wege unter Verwendung geeigneter funktioneller Monomere wird zur Herstellung orthogonal funktionalisierbarer Partikel genutzt (Abbildung 4.10 (c)). In Tabelle 4.5 sind einige der so durchgeführten Reaktionen zusammengestellt.

Zur Herstellung anisotroper Kolloide aus PMMA-PS, PtBMA-PS und ähnlichen Zusammensetzungen war erwartungsgemäß keine Änderung der Polymerisationsbedingungen gegenüber der Polymerisation von PS-PS-Partikeln nötig. So erzeugte formanisotrope Kolloide wiesen eine enge Größenverteilung mit über 95% formgleicher Partikel auf (s. Abbildung 4.11). Die durch die Wechselwirkungsparameter bedingte stärkere Entmischungstendenz zwischen PS und PtBMA im Vergleich zu PS-PS Dimeren (vgl. Gleichung 4.2) ermöglichte es, formanisotrope Kolloide aus PS-PtBMA mit hohen Vernetzerkonzentrationen von mehr als 10 mol% EGDMA im PtBMA-Teil einzubauen. Durch die Variation des Vernetzergehaltes konnten nach dem Verseifen der Ester verschieden stark vernetzte Hydrogele hergestellt werden (vgl. Abschnitt 4.2.1). Im Unterschied zu diesen Reaktionen erwies sich die Synthese von Kolloiden unter Verwendung von PGMA als etwas schwieriger. Wenn hohe Konzentrationen von GMA beispielsweise unter Verwendung der Syntheseroute (b) eingesetzt wurden, fiel ein relativ großer Anteil an Polymer durch thermische Vernetzung der GMA-Gruppen und anschließende Aggregation aus. Die ausgefallene Menge konnte dabei bis zu 30 Gew.% des Polymers ausmachen. Nichtsdestotrotz waren über diese Route formanisotrope Kolloide zugänglich (Ansatz: P5-S2-DP7 in Tabelle 4.5 und in Abbildung 4.11). Die unter dem SEM wie auch dem optischen Mikroskop zu beobachtende raue, mit kleineren Kolloiden besetzte Seite ist vermutlich mit der Adsorption und anschließender Anbindung durch Sekundärnukleation entstandener PGMA-Kolloide zu erklären. Diese ließen sich auch durch mehrfaches Waschen unter Einsatz von Ultraschall nicht abtrennen. Allerdings waren diese Kolloide nahezu ausschließlich auf einer Seite der PS-PGMA-Dimere lokalisiert, die Kolloide konnten also für eine Funktionalisierung dieser Seite in späteren Experimenten verwendet werden. Auch eine Integration von PGMA in die vernetzten Saatpartikeln war möglich (Syntheseroute (a)). Bei geringen Konzentrationen an GMA - verwendet wurden 3 mol% GMA - konnten formanisotrope Kolloide unter Bedingungen hergestellt werden, die auch für entsprechende PS-PS-Dimere genutzt wurden (Eintrag S8-DP4). Die Konzentration an GMA-Gruppen war dabei immer noch hoch genug für eine nachträgliche Funktionalisierung (s. Abschnitt 4.2.1). Alkin-funktionalisierte Saatpartikel wurden mit verschiedenen Monomerkonzentrationen, nämlich 8 bis 50 mol%, an PrA synthetisiert. Aus diesen Kolloiden waren ebenfalls formanisotrope Kolloide zugänglich. Im Vergleich zu Partikeln, die unter analogen Bedingungen, aber ausgehend von vernetzten PS-Kugeln, hergestellt wurden, wiesen diese Dimere etwas geringere Aspektverhältnisse auf. Die mit 50 mol% PrA in der Monomermischung hergestellten Dimere zeigten darüber hinaus einen Anteil von 5-10% sphärischer Kolloide mit Kugelgrößen, die sich zwischen den Größen der kleineren und größeren Halbkugeln der Dimere

**Tabelle 4.5.**

Auswahl von Ansätzen zur Herstellung funktioneller Dimere. Das nominelle Quellverhältnis von Monomer zu Polymer beträgt i. d. R. 4 zu 1, Ausnahmen sind angegeben. Reaktionsbedingungen: 70 °C, 8 h, 0,5 Gew.% AIBN bezogen auf die Monomermenge.

Ansatz	Kugelgröße (Saat)	Monomermischung (Anteile in Vol.%)	Kugelgröße	Umsatz
S7-DP4 <sup>a</sup>	3,9 µm	St (90), <i>t</i> BMA (8), DVB (2)	6,23 ± 0,33 µm	≈ 77%
S8-DP4 <sup>a</sup>	3,9 µm	St (95), GMA (3), DVB (2)	6,07 ± 0,44 µm	n. b.
S3-DP7	3,05 µm	St (90), GMA (8), DVB (2)	4,48 ± 0,27 µm	n. b.
S4-DP7	3,05 µm	St (90), PrA (8), DVB (2)	3,67 ± 0,18 µm	≈ 68%
S5-DP7 <sup>b</sup>	3,05 µm	St (48), PrA (50), DVB (2)	3,97 ± 0,46 µm	≈ 80%
S6-DP7 <sup>c</sup>	3,05 µm	St (98), DVB (2), 9VA (0,5 Gew.%)	3,14 ± 0,42 µm	n. b.
S7-DP7 <sup>d</sup>	3,05 µm	St (95), DVB (2), 4VP (3)	3,9 ± 0,27 µm	≈ 43%

Ansatz	Kugelgröße (Saat)	Monomermischung (Anteile in Vol.%)	Kolloidlänge	Aspektverhältnis
P1-S8-DP4	6,07 µm	<i>t</i> BMA (90), EGDMA (10)	≈ 9,3 µm	1,5
P1-S4-DP7	3,67 µm	<i>t</i> BMA (90), EGDMA (10)	≈ 6,5 µm	1,4
P1-S5-DP7	3,97 µm	<i>t</i> BMA (90), EGDMA (10)	≈ 7,3 µm	1,4
P2-S2-DP7 <sup>e</sup>	4,08 µm	MMA (99), EGDMA (1)	≈ 6 µm	1,5
P2-S2-DP4	6,4 µm	<i>t</i> BMA (100)	≈ 8,7 µm	1,3
P3-S2-DP7	4,08 µm	<i>t</i> BMA (98), EGDMA (2)	≈ 6,6 µm	1,4
P4-S2-DP7	4,08 µm	<i>t</i> BMA (90), EGDMA (10)	≈ 6,0 µm	1,4
P3-S2-DP4	6,4 µm	<i>t</i> BMA (80), EGDMA (20)	≈ 11,1 µm	1,5
P5-S2-DP7	4,08 µm	GMA (100)	≈ 6,4 µm	1,4
P4-S2-DP4	6,4 µm	4CMS (100)	≈ 8,2 µm	1,4
P2-S2-DP3	2,98 µm	St (100), 0,1 Gew.% NBD-MAEM	≈ 5,2 µm	1,4

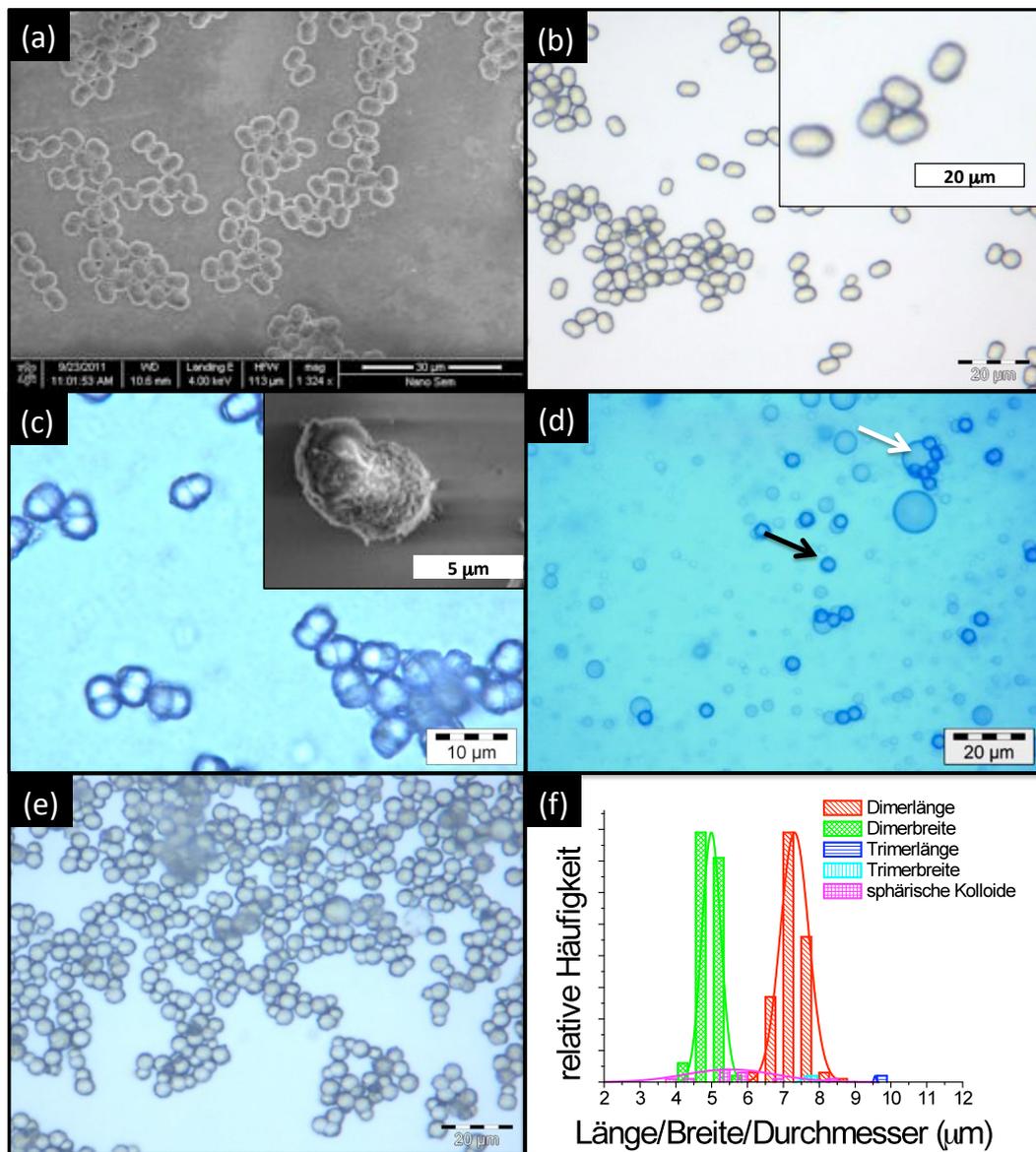
<sup>a</sup>nominelles Quellverhältnis: 4,5 zu 1

<sup>b</sup>Polymerisation für 14 h

<sup>c</sup>Zusatz von 0,1 Gew.% Aerosol OT-100 bezogen auf Lösungsmittel als Costabilisator sowie NaHCO<sub>3</sub>/Hydrochinon

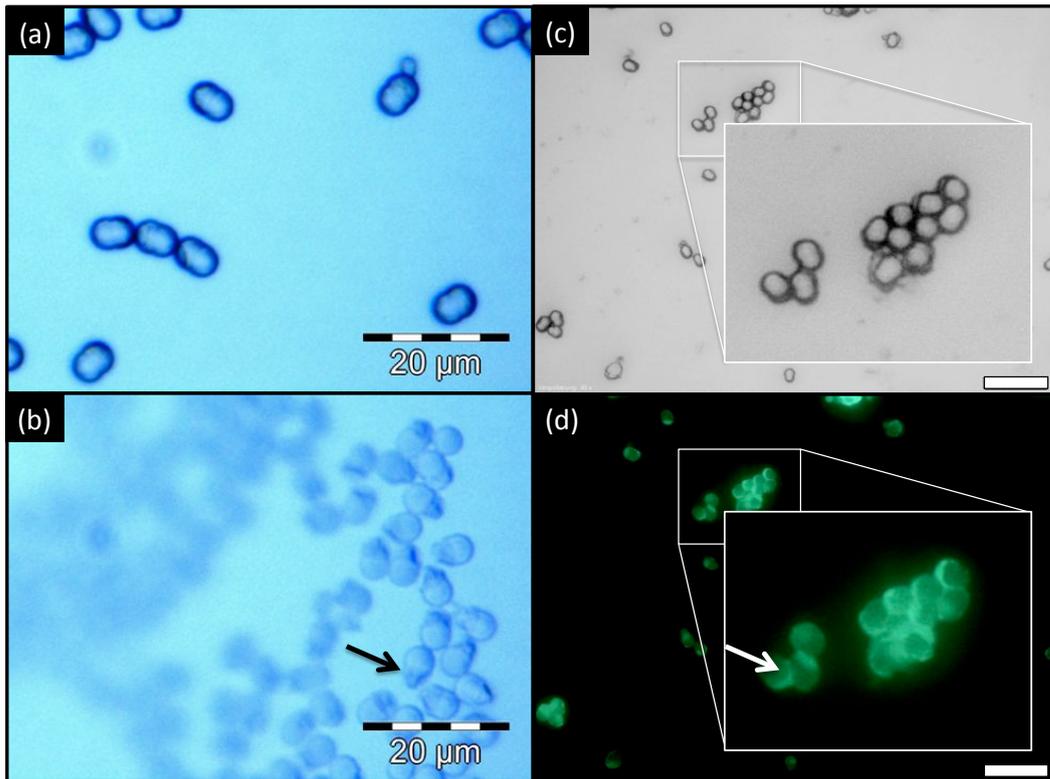
<sup>d</sup>nominelles Quellverhältnis: 6 zu 1

<sup>e</sup>Reaktion für 24 h



**Abbildung 4.11.**

Ergebnisse von Polymerisationen bzw. Quellexperimenten zur Herstellung von Dimeren aus funktionellen Monomeren. SEM-Aufnahmen von PS-PMMA-Dimeren (Ansatz P2-S2-DP4) (a); optische Mikroskopie von PS-PrBMA-Dimeren (P4-S2-DP7) (b) in Übersicht und Vergrößerung (Ausschnitt); PS-PGMA-Dimere (P5-S2-DP7) unter dem optischen Mikroskop bzw. Elektronenmikroskop (Ausschnitt), eine Seite der Dimere zeigt Unebenheiten (c) und optische Mikroskopie von Quellexperimenten vernetzter PSt-Kolloide mit PFPMA. Eine Quellung der Kolloide (schwarzer Pfeil) ist nicht zu beobachten. Stattdessen finden sich separate Monomertröpfchen (weißer Pfeil) im Ansatz (d). Die Mikroskopieaufnahme in (e) zeigt Dimeren aus PS/PrA-PrBMA (P1-S5-DP7). Die durch Auswertung des Bildes (e) erhaltene Häufigkeit der Partikel relativ zu Verunreinigungen wie sphärischen Kolloiden und Trimeren sowie deren jeweilige Abmessungen ist in (f) dargestellt.



**Abbildung 4.12.**

Dimere aus PS-*Pt*BMA (Ansatz: P4-S2-DP7) auf einem Glaträger (a) und in einer Mischung aus DMSO/Wasser (9 zu 1;  $n_D \approx 1,47$ ) (b). Die *Pt*BMA-Domänen sind auf einer Seite der Dimeren lokalisiert. Optische Mikroskopbilder (c) und Fluoreszenzmikroskopaufnahmen (d) von PS-PS/NBD-MAEM-Dimeren (Ansatz: P2-S2-DP3) in Übersicht und Vergrößerung (Ausschnitt). Der Farbstoff ist im Außenbereich der entmischten Domänen angereichert. Die Länge des weißen Messbalkens entspricht 20  $\mu\text{m}$ .

bewegten (s. Abbildung 4.11 (e)-(f)). Da die Anzahl dieser sphärischen Kolloide bei Funktionalisierungsschritten, bei denen eine Ultraschallbehandlung zum Redispersieren genutzt wurde, zunahm, ist davon auszugehen, dass diese Kolloide aus vorher gebildeten Dimeren entstehen. Die Partikelbildung der Dimere, die in der Separation der neu entstehenden Polymerphase und der Saatpartikel besteht, führt hierbei zu stärker abgegrenzten Halbkugeln als beispielsweise bei den PS-*Pt*BMA Kolloiden. Der Zusammenhalt dieser Halbkugeln, der von der Durchdringung der neuen Polymerketten und des alten Netzwerkes abhängig ist, ist dabei vermutlich durch eine stärkere Entmischungstendenz von PPrA und *Pt*BMA geringer ausgeprägt. Um die Partikel nicht zu zerstören, sollte deshalb bei diesen Partikeln auf starke mechanische Belastungen - beispielsweise durch Ultraschallbehandlung - verzichtet werden. Die Synthese und Aufarbeitung der Partikel konnte allerdings ansonsten unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden, die auch für die PS-PMMA oder PS-*Pt*BMA genutzt wurden.

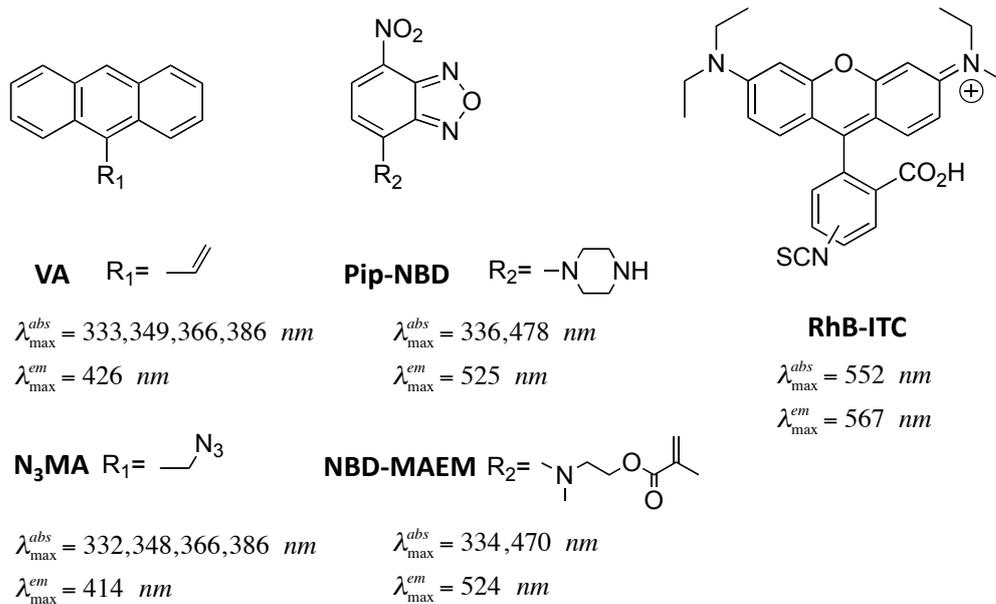
#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

---

Demgegenüber neigten formanisotrope Kolloide aus PS-P4CMS (P4-S2-DP4) beim Austausch des Dispersionsmittels zur Koagulation. So waren Versuche, aus Reinstwasser abzentrifugierte Partikel direkt wieder in Methanol zu dispergieren, nicht erfolgreich, sondern es bildeten sich Agglomerate, die sich nicht mehr auflösen ließen. Die Kolloide wurden für weitere Funktionalisierungen nicht verwendet. Ähnlich wie diese Partikel reagierten auch die unter Zusatz von basischen Monomeren wie 4VP oder NBD-MAEM hergestellte Kolloide auf Lösungsmittelwechsel empfindlich. Um eine irreversible Aggregation zu vermeiden, wurden diese Partikel nicht durch Zentrifugation und Redispergieren sondern durch Dialyse gereinigt. Das in Ansatz S7-DP7 genutzte 4-Vinylpyridin wurde im Gegensatz zu Styrol vor der Polymerisation nicht destilliert. Das ist vermutlich ein Grund für den vergleichsweise geringen Umsatz. Die Reaktion wurde mit einem höheren nominellen Quellverhältnis und bei einem pH-Wert von 8-9 durchgeführt. Hiermit sollte der Anteil an in den Kolloiden eingebautem Polymer erhöht werden und Verluste durch Sekundärnukleate oder wasserlösliche Polymerbestandteile - Poly-4VP besitzt gerade im sauren Milieu eine gewisse Wasserlöslichkeit - zurückgedrängt werden. Aus der Dispersion S7-DP7 konnten allerdings unter Standardbedingungen keine formanisotropen Kolloide erhalten werden. Da durch eine Funktionalisierung anderer Dimere, z. B. aus PGMA oder nach Entschützung aus PtBMA, Kolloide mit unterschiedlichen Ladungen erhältlich waren, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Durch Copolymerisation von 9VA, St und DVB konnten fluoreszente, vernetzte Partikel erhalten werden. Die Verwendung von 9VA führte allerdings zu einer im Vergleich zu den Standardbedingungen relativ breiten Größenverteilung, weshalb die Kolloide nicht weiter zu anisotropen Partikeln umgesetzt wurden.

Experimente zur Herstellung formanisotroper Partikel durch Quellung und Entmischung vernetzter Kolloide mit den Aktivestermonomeren PFPA und PFPMA waren nicht erfolgreich. In diesen Reaktionen wurde das Aktivesterpolymer nicht in die Kolloide eingebaut, sondern fiel während der Polymerisation aus. In Quellungsexperimenten, die mit einem Überschuss dieser Monomer und vernetzten PS-Kolloiden in Analogie zu den in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Bedingungen durchgeführt wurden, konnte so gut wie keine Veränderung der Saartpartikelform und -größe festgestellt werden. Die geringe Neigung der fluorierten Aktivester, die Polystyrolkolloide zu quellen, ist zum einen auf eine schlechte Mischbarkeit von Monomer und Polymer und zum anderen darauf zurückzuführen, dass für eine erfolgreiche Quellung diese sehr hydrophoben Monomere durch die Wasserphase diffundieren müssen. In Abbildung 4.11 (d) ist das Ergebnis eines Quelllexperiments dargestellt. Das PFPMA-Monomer quillt die PS-Kolloide nicht, sondern bildet Monomertröpfchen im wässrigen Dispersionsmedium.

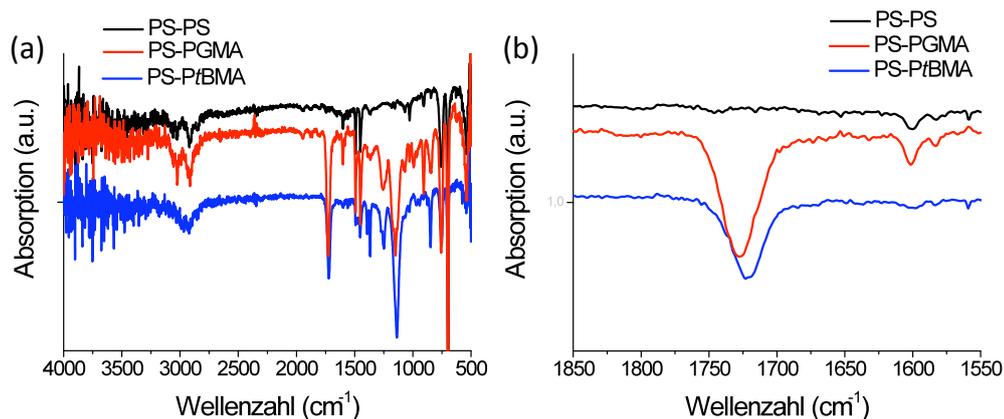
Um zu überprüfen, ob die Polymere in den hergestellten Dimeren und damit auch deren funktionelle Gruppen auf jeweils einer Seite der Kolloide konzentriert sind, wurden zwei Experimente

**Abbildung 4.13.**

Übersicht der zur Fluoreszenzmarkierung verwendeten Farbstoffe mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die Farbstoffe weisen Absorptions- und Emissionsbanden im Bereich von etwa 300 bis etwa 600 nm auf (in Ethanol gemessene Werte sind angegeben).

durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 4.12 aufgeführt sind. Kolloide aus PS-*Pt*BMA wurden in einer Lösungsmittelmischung aus 9 Volumenanteilen DMSO und einem Volumenanteil Wasser dispergiert, deren Brechungsindex dem des *Pt*BMA-Teils der Dimere angeglichen ist. Wie in Abbildung 4.12 (b) zu erkennen ist, verschwindet in diesem Dispersionsmittel der äußere Teil einer Halbkugel der Dimere, nämlich die aus *Pt*BMA bestehende. Diese Seite ist in der Abbildung mit einem schwarzen Pfeil markiert. Der innere Teil dieser Halbkugel besteht zum Teil aus linearen Polystyrolketten der Saatpartikel, die während dem Quell- und Entmischungsprozess aus den Saatpartikeln gedrückt werden (vgl. Abbildung 4.2), und ist deswegen sichtbar. In Abbildung 4.12 (c) und (d) sind Mikroskop- und Fluoreszenzmikroskopbilder von Dimeren dargestellt, die durch Quellung und Entmischung vernetzter PS-Partikel mit einer Mischung aus Styrol und NBD-MAEM synthetisiert wurden (Ansatz: P2-S2-DP3). Die fluoreszierenden mit NBD-MAEM angereicherten Domänen finden sich vornehmlich auf einer Seite der Kolloide und hier überwiegend im Außenbereich.

Zur Überprüfung der selektiven Funktionalisierbarkeit einzelner Kolloidbereiche wurden neben den fluoreszierenden Monomeren NBD-MAEM und VA weitere Farbstoffe mit verschiedenen funktionellen Gruppen verwendet, die in Abbildung 4.13 dargestellt sind. 9-Vinylanthracen (9VA) und Rhodamin B Isothiocyanat (RhB-ITC) waren kommerziell erhältlich, 9-Azidomethyl-



**Abbildung 4.14.**

FTIR-Spektren von PS-*Pt*BMA- (Ansatz: P4-S2-DP7) und PS-PGMA-Dimeren (Ansatz: P5-S2-DP7) im Vergleich mit dem Spektrum von Dimeren aus Polystyrol (Ansatz: P1-S2-DP7) (a) und Vergrößerung des Bereiches zwischen 1850 und 1550 cm<sup>-1</sup> (b). Während die PS-PS-Dimere im Bereich zwischen 1650 und 1850 cm<sup>-1</sup> nicht absorbieren, sind die Carbonylbanden von PGMA bei 1726 cm<sup>-1</sup> und *Pt*BMA bei 1718 cm<sup>-1</sup> deutlich sichtbar.

anthracen (N<sub>3</sub>-MA), 4-Pyperazyl-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (Pip-NBD) und 4-(Methylamino)-ethylmethacrylat-NBD (NBD-MAEM) wurden selbst hergestellt. Die Farbstoffe lassen sich teilweise an Alkylgruppen, teilweise an Carbonsäure- oder Epoxygruppen und teilweise an Amingruppen anbinden und decken Emissionsbereiche von etwa 400 (Ultraviolett) bis etwa 600 nm (grün) ab. Damit ermöglichen sie die Lokalisierung entsprechend markierter Polymerbereiche mit dem Fluoreszenzmikroskop. Die in Ethanol gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima der Farbstoffe sind in der Abbildung ebenfalls angegeben. Zur Charakterisierung der hergestellten funktionalisierbaren formanisotropen Partikel wurden nicht nur mikroskopische Methoden genutzt. Die Zusammensetzung der Polymere sowie deren Umsetzung mit funktionellen Gruppen wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie überprüft. Bei ausreichender Konzentration waren hier charakteristische Banden der entsprechenden Polymere sichtbar. Gerade die Carbonylbanden von Polymeren auf Acrylat- oder Methacrylatbasis konnten gegenüber den PS-Saatkolloiden leicht identifiziert werden. In Abbildung 4.13 sind als Beispiele die IR-Spektren von PS-PS-, PS-*Pt*BMA- und PS-PGMA-Dimeren dargestellt.

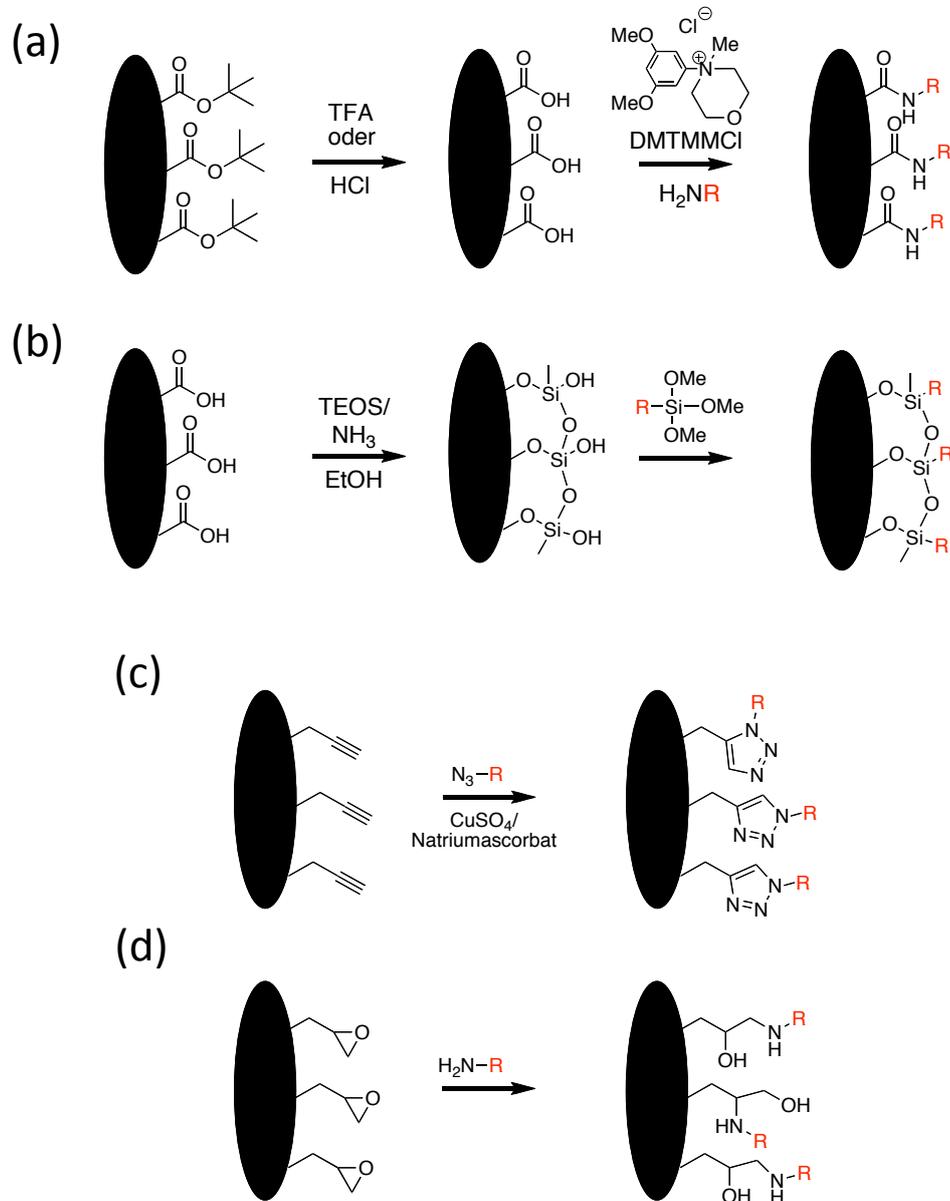
### 4.2.1. Selektive Funktionalisierung einzelner Kolloidbereiche

Aus den Experimenten zur Herstellung funktioneller Dimere standen Kolloide unterschiedlicher Zusammensetzung zur Verfügung, die im folgenden Schritt selektiv funktionalisiert werden mussten. Als besonders geeignet erwiesen sich hierbei die Polymere PrA, PtBMA und PGMA, die sich sowohl in die Saatpartikel (vgl. Ansatz (a) in Abbildung 4.10) als auch in die durch die Entmischung entstehende Halbkugel (vgl. Ansatz (b) in Abbildung 4.10) einbauen ließen. Zur chemischen Anbindung funktioneller Gruppen an diese Polymere wurden vor allem die in Abbildung 4.13 dargestellten Farbstoffe verwendet. Dazu wurden vier Syntheserouten genutzt, die in Abbildung 4.15 zusammengefasst sind.

Der erste Reaktionsweg umfasst die säurekatalysierte Spaltung der PtBMA-Ester zu Polymethacrylsäure (PMA), die anschließend entweder in wässriger Dispersion mit dem Kupplungsreagenz DMTMMCl und einem Amin zu einem Amid (Syntheseroute (a)) umgesetzt oder in ethanolischer Dispersion mit Tetraethylenorthosilikat (TEOS) und Ammoniak mit einer Siliziumdioxidschale beschichtet werden kann. Eine weitere Umsetzung dieser Siliziumdioxidschale mit funktionellen Triethoxyalkylsilanen ist dann möglich (Syntheseroute (b)). Die Alkylgruppen der PrA-Polymereinheiten können über eine 1,3-dipolare Cycloaddition in funktionelle Triazolone umgewandelt werden (Syntheseroute (c)), während die direkte Reaktion primärer und sekundärer Amine mit PGMA möglich ist (Syntheseroute (d)). Auf die Ergebnisse dieser Funktionalisierungsexperimente soll im Folgenden eingegangen werden.

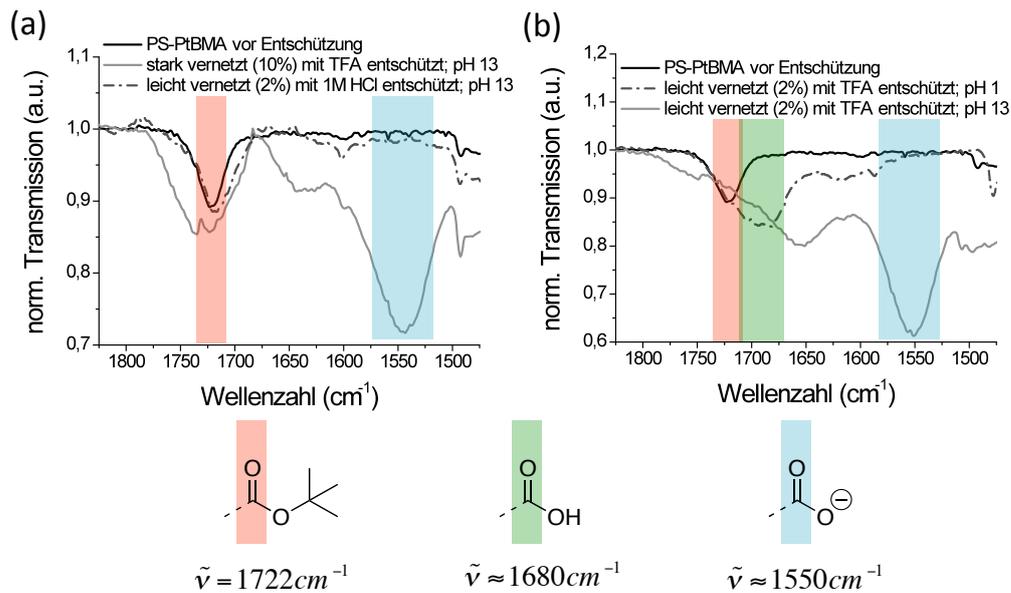
#### Funktionalisierung durch Veresterung entschützter PtBMA-Kompartimente

Zur Spaltung der PtBMA-Ester wurden zum einen relativ harsche (20%ige wässrige TFA, reflux, 12 h), zum andern relativ milde (1 M HCl, 90 °C, 1 h) Bedingungen gewählt, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führten. Abbildung 4.16 zeigt Ausschnitte von FTIR-Spektren so behandelter PS-PtBMA-Dimere, deren PtBMA-Bereich mit 2 bzw. 10 Vol.% EGDMA vernetzt wurde (Ansatz P3-S2-DP7 bzw. P4-S2-DP7 in Tabelle 4.5). Um die Verschiebung der Carbonylbanden besser identifizieren zu können, wurden die mit Säure umgesetzten Polymere jeweils vor der Aufnahme des FTIR-Spektrums in 0,1 M NaOH-Lösung (pH = 13) bzw. 0,1 M HCl (pH = 1) 12 h lang geschüttelt. Wenden wir uns zunächst dem untersten Spektrum in der Abbildung 4.16 (b) zu, d. h. dem Spektrum der mit TFA umgesetzten und anschließend bei pH = 13 gewaschenen, mit 2Vol.% EGDMA vernetzten PS-PtBMA-Dimeren. Hier sind gegenüber dem PS-PtBMA-Referenzspektrum zwei neue Banden bei etwa 1650 und 1550 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Letztere entspricht der Valenzschwingung der Carbonylbande von Polymethacrylationen.



**Abbildung 4.15.**

Strategien zur Funktionalisierung der hergestellten Dimere mit funktionellen Gruppen **R**: Funktionalisierung durch Veresterung (a) oder SiO<sub>2</sub>-Beschichtung (b) entschützter PrBMA-Gruppen, durch Umsetzung von Alkin-Gruppen in PrA mit Aziden (c) oder durch Reaktion von PGMA-Gruppen mit Aminen (d).

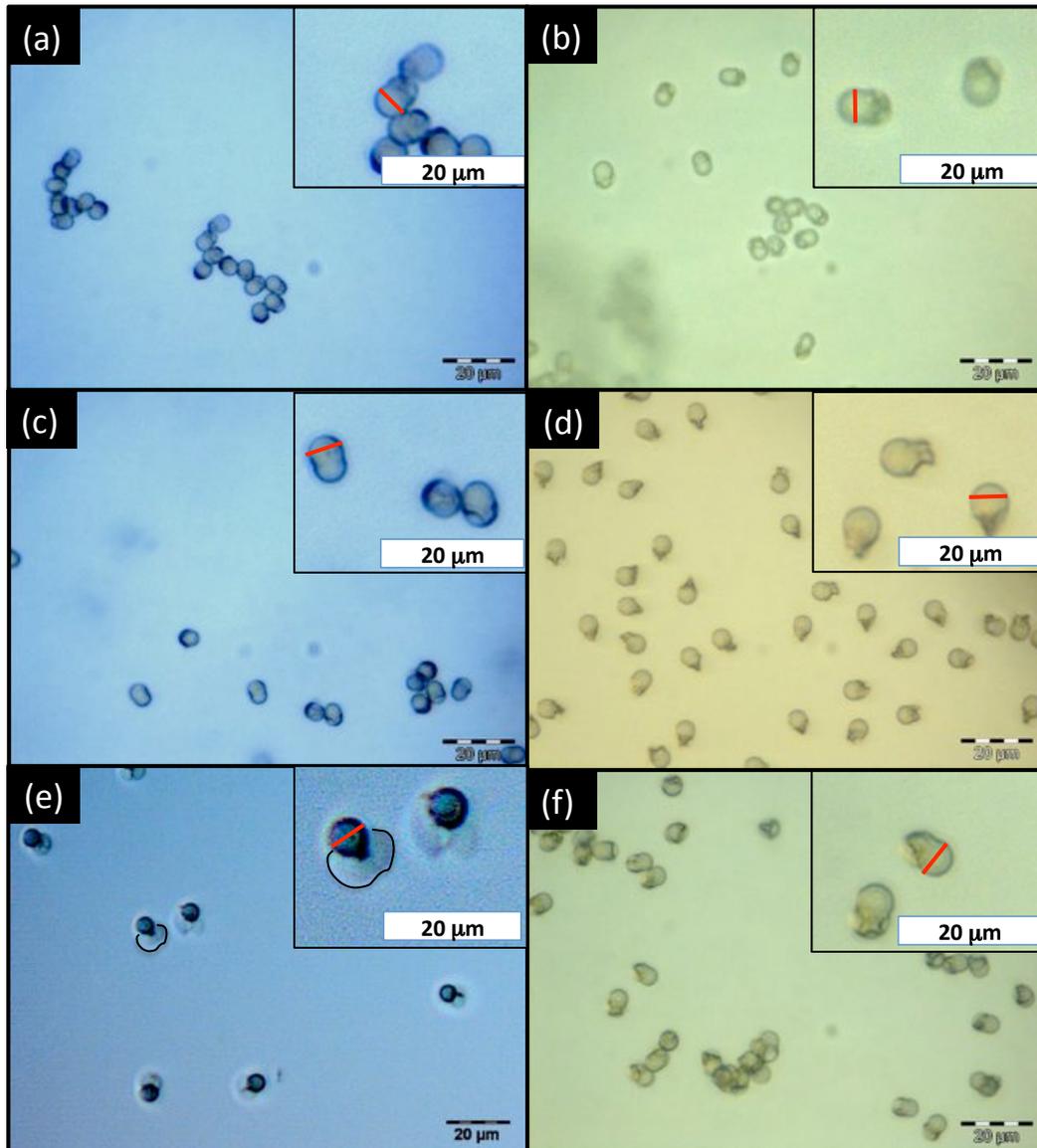
**Abbildung 4.16.**

FTIR-Spektren unterschiedlich stark vernetzter PS-*Pt*BMA Dimere vor und nach der Umsetzung mit 1M HCl bzw. 20%iger TFA. Die Verwendung verdünnter Salzsäure führt zu keiner Esterspaltung, ein hoher Vernetzungsgrad des *Pt*BMA-Domäne zu unvollständiger Esterspaltung unter TFA-Einfluss (a). Leicht vernetzte Dimere können dagegen mit TFA nahezu vollständig entschützt werden (b). Die Carbonylschwingungen der funktionellen Gruppen sind jeweils farblich markiert.

Die ursprüngliche Carbonylbande des Esters bei  $1722\text{ cm}^{-1}$  ist verschwunden, die Estergruppen wurden also nahezu vollständig in Polymethacrylsäure umgewandelt. Die zusätzliche Bande bei etwa  $1650\text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass einige der Carboxylat- bzw. Carbonsäuregruppen entweder durch unvollständige Deprotonierung oder Komplexbildung über Kationen Dimere bilden, deren Carbonylbandenschwingung etwas verschoben ist. Das gleiche Polymer zeigt im Sauren ( $\text{pH} = 1$ , gestrichelte Linie) eine Bande bei etwa  $1680\text{ cm}^{-1}$ , die der Valenzschwingung der Carbonylbande von PMA entspricht. Diese ist gegenüber der Esterbande leicht verschoben und etwas verbreitert. Durch Dimerbildung hervorgerufene Schwingungen zwischen  $1600$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  sind hier ebenfalls schwach zu erkennen. Gegenüber diesen eindeutigen Verschiebungen in den IR-Schwingungsbanden bei den mit TFA umgesetzten Dimeren zeigen die Spektren der mit verdünnter HCl umgesetzten Polymere gegenüber der Referenz keine signifikanten Unterschiede (gestrichelte Linie in Abbildung 4.16 (a)). Diese Kolloide konnten im Unterschied zu den mit TFA umgesetzten auch nicht mit Farbstoff funktionalisiert werden. Es ist also davon auszugehen, dass die Säurekonzentration bei Verwendung von 1M HCl für eine Entschützung der *Pt*BMA-Bereiche nicht ausreicht oder nur eine geringe Anzahl an funktioneller Gruppen an der Oberfläche der Dimere in PMA umwandelt. Im Unterschied

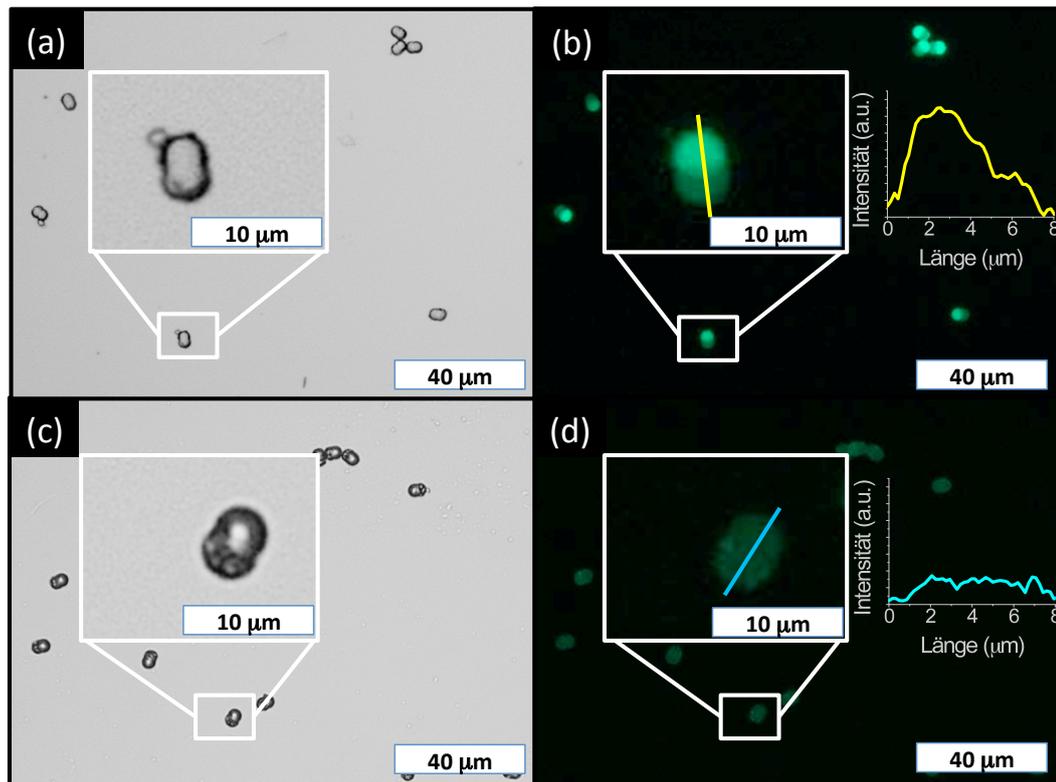
zur Salzsäure dringt die hydrophobere Trifluoressigsäure in das Innere der Kolloide ein und katalysiert auch dort die Esterspaltung. Werden höher vernetzte Kolloide genutzt, so ist die unter den beschriebenen Bedingungen mit TFA durchgeführte Esterspaltung unvollständig (graue Linie in Abbildung 4.15 (a)). Diese Kolloide wurden genauso wie die mit 1M HCl umgesetzten vor der Aufnahme des jeweiligen Spektrums in verdünnter Natronlauge geschüttelt, um eine mögliche Verwechslung der Carbonylschwingung des Esters mit derjenigen der freien Säure auszuschließen. Zusammen mit der neuen C=O-Schwingungsbande des entstandenen Polymethylmethacrylats bei  $1550\text{ cm}^{-2}$  ist hier die Carbonylschwingung des Esters immer noch deutlich sichtbar. Der Grad der Esterspaltung und damit der Anteil an hydrophilen Gruppen in einer Hälfte der hergestellten PS-*Pt*BMA-Kolloide beeinflusst zusammen mit dem Vernetzungsgrad der *Pt*BMA-Hälfte das Quellverhalten dieser Dimere im wässrigen Medium. Abbildung 4.17 (a) - (f) zeigt mikroskopische Aufnahmen unterschiedlich stark vernetzter, durch Esterspaltung hergestellter PS-PMA/EGDMA(/*t*BMA)-Dimere in teilweise basischen ( $\text{pH} = 13$ ), teilweise sauren ( $\text{pH} = 1$ ) wässrigen Dispersionen im Vergleich mit nicht entschützten Dimeren im gleichen Milieu. Während stark vernetzte Dimere (b) in basischer Umgebung kaum quellen und gegenüber ihren nicht entschützten Pendanten (a) kaum eine Formänderung aufweisen, sind die nur leicht vernetzten Dimere in 0,1 M Natronlauge so stark gequollen, dass die PMA/EGDMA-Halbkugeln aufgrund des angeglichenen Brechungsindex gar nicht mehr sichtbar sind (Vergleich in (c) und (d)). Die gequollenen Bereiche sind in einigen Mikroskopbildern nur durch Erhöhung des Kontrastes schemenhaft zu erkennen (e). Ein Vergleich der Breite dieser gequollenen formanisotropen Kolloide (e) mit denen der Referenzprobe (c) zeigt hierbei, dass diese sich durch die Quellung fast verdoppelt. Die Partikelbreite der Referenzproben sind, um diesen Vergleich zu erleichtern, in den Abbildungen als rote Balken angegeben. Hier erkennt man auch, dass sich die Größe der Polystyrolseiten durch die Quellung kaum ändert. Die unter milden Bedingungen (1 M HCl, 1 h,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) umgesetzten und bei  $\text{pH} = 13$  geschüttelten *Pt*BMA-PS-Kolloide zeigten in diesem Zusammenhang ebenfalls keine Änderungen im optischen Mikroskop im Vergleich zur unumgesetzten Referenzprobe. Die Quellexperimente bestätigen somit die Ergebnisse der FTIR-Analyse.

Zur Überprüfung der selektiven Funktionalisierbarkeit wurde auf die schon erwähnte Farbstoff-Funktionalisierung zurückgegriffen. Hierzu wurden die PMA-Gruppen der entschützten PS-*Pt*BMA-Kolloide mit Hilfe des Kupplungsreagenz 4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholiniumchlorid (DMTMMCl) mit dem Farbstoff Pip-NBD umgesetzt. Dieses Kupplungsreagenz bildet zusammen mit deprotonierten Carbonsäuregruppen zunächst einen aktivierten Ester, der anschließend mit Aminen zu Amiden reagiert.<sup>173</sup> Vorteilhaft ist dabei die Wasserlöslichkeit des Reagenz und der bei der Kupplungsreaktion entstehenden Produkte (N-Methylmorpholin und 2-Hydroxy-4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin) sowohl für die Reaktionsführung



**Abbildung 4.17.**

Quellexperimente mit PS-*Pt*BMA-Dimeren aus Entschützungsexperimenten. Die Partikel besitzen jeweils unterschiedlich stark vernetzten *Pt*BMA-Anteile: nicht entschützte (a) und mit TFA entschützte (b) Dimere aus PS-*Pt*BMA(90)/EGDMA(10) (Ansatz P4-S2-DP7) in 0,1 M NaOH-Lösung im Vergleich. Größe und Form sind fast unverändert. Eine Gegenüberstellung nicht entschützter und mit TFA hydrolysierter leicht vernetzter PS-*Pt*BMA(98)/EGDMA(2)-Partikel (Ansatz P3-S2-DP7) in 0,1 M NaOH-Lösung ist in den Abbildungen (c) und (d) zu sehen. In Bildern mit stark erhöhtem Kontrast (e) ist die in basischer Umgebung gequollene PMA-Seite schemenhaft zu erkennen (schwarze Linie). Dagegen zeigen die gleichen Kolloide in 0,1 M HCl nahezu keine Form- und Größenänderung. Zum direkten Größenvergleich ist die Dimerbreite der nicht entschützten Referenzproben (a) und (c) als roter Balken in den Bildern eingefügt.



**Abbildung 4.18.**

Mikroskopaufnahmen von Dimeren aus Funktionalisierungsversuchen mit Pip-NBD: PS-PrBMA-Dimere (P4-S2-DP7) mit TFA geschützt und funktionalisiert in Transmission (a) und unter dem Fluoreszenzmikroskop (b); nicht geschützte PS-PrBMA-Dimere (P4-S2-DP7), die unter den gleichen Bedingungen mit Pip-NBD umgesetzt wurden, als Blindprobe; (c)-(d). Vergrößerungen eines einzelnen Partikels sind jeweils eingefügt. Die Verteilung der Fluoreszenzintensität in dieser Vergrößerung findet sich jeweils rechts daneben.

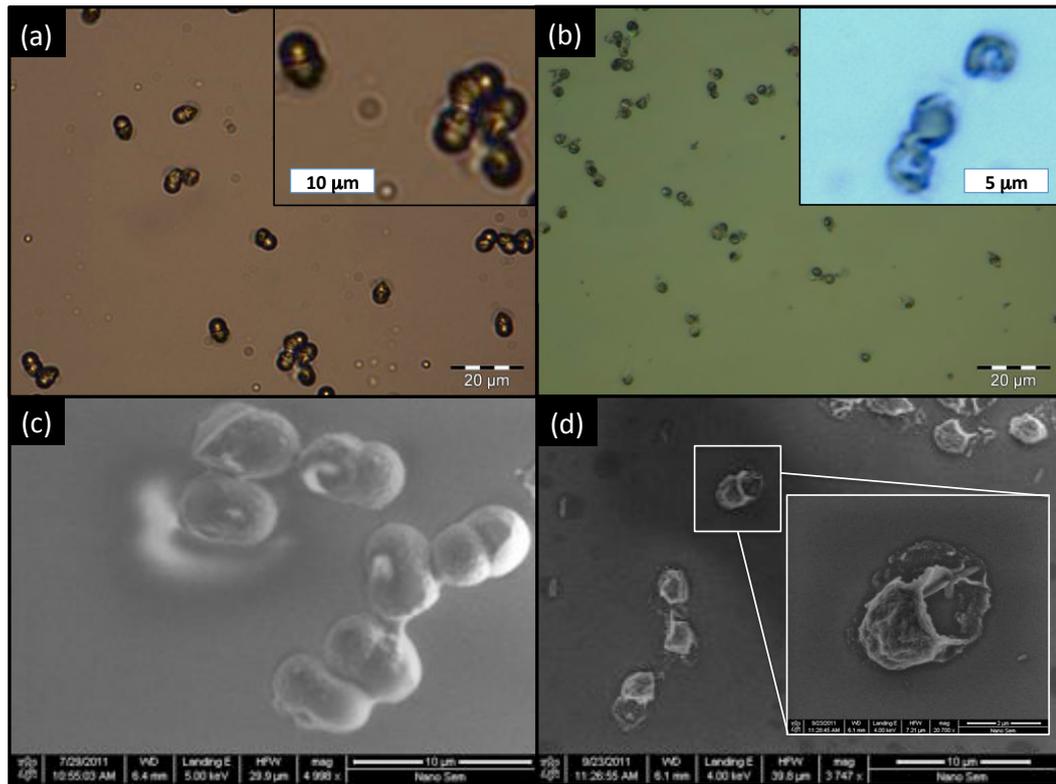
als auch die Aufarbeitung. Außerdem sind hohe Umsätze mit unterschiedlichsten Aminen zu den entsprechenden Amiden in Lösungsmitteln wie Ethanol, Methanol und Wasser berichtet worden.<sup>174–176</sup> Die in Wasser dispergierten Kolloide wurden mit DMTMMCl und anschließend mit Pip-NBD versetzt und bei Raumtemperatur für 12 bis 72 h geschüttelt. Bei einigen Ansätzen wurde zusätzlich N-Methylmorpholin als Hilfsbase verwendet. Der Farbstoff wurde als ethanolsische Lösungen zugesetzt, so dass das Dispersionsmedium zu vier Teilen aus Wasser und zu einem aus Ethanol bestand. Gleichzeitig mit der Markierung geschützter PS-PrBMA-Dimere wurden dabei Blindproben nicht geschützter PS-PrBMA-Dimere unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Nach der Reaktion wurden die Kolloide so oft mit dem Dispersionsmittel (Reinstwasser/Ethanol 4 zu 1), mit Ethanol, einer Mischung aus Ethanol und Aceton (1 zu 1) und Aceton gewaschen, bis keine Fluoreszenz mehr in der Waschlösung detektierbar war und anschließend unter dem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 4.18 zusammengestellt. Hierbei sind jeweils auf der linken Seite

die im Durchlicht aufgenommenen Mikroskopbilder und auf der rechten Seite die entsprechenden Fluoreszenzbilder zu sehen. Vergrößerungen der Übersichtsbilder finden sich wiederum in den Ausschnitten. Die mit TFA entschlützten mit 10 Vol.% EGDMA vernetzten PS-*Pr*BMA Dimere zeigen nach der Funktionalisierung mit Pip-NBD eine starke Anreicherung der Fluoreszenz auf einer Kolloidseite (Abbildung 4.18 (a) - (b)). Das wird besonders in der Vergrößerung des Fluoreszenzbildes und in der Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Kolloidlänge deutlich (Abbildung 4.18 (b)). Dagegen weisen die unter gleichen Bedingungen umgesetzten, allerdings nicht entschlützten PS-*Pr*BMA-Kolloide nur eine schwache, gleichmäßig über die Partikel verteilte, Fluoreszenz auf (Abbildung 4.18 (c)-(d)). Diese Fluoreszenz ist vermutlich auf physikalisch gebundene Farbstoffreste zurückzuführen, die auch durch das extensive Waschen nicht entfernt werden konnten. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass die Funktionalisierung einer der Kolloidhälften mit Aminen über die vorgeschlagene Route möglich ist.

### **Funktionalisierung durch selektive Beschichtung mit SiO<sub>2</sub>**

Die Forderung nach orthogonal funktionalisierbaren Partikeln setzt Alternativen für die Funktionalisierungsrouten voraus. Dieser Forderung wird durch die Verwendung unterschiedlicher funktioneller Monomere für die Herstellung der formanisotropen Kolloide Rechnung getragen. Alternativen gibt es aber auch in der Umsetzung ein und derselben funktionellen Gruppe. Die vernetzte Polymethacrylensäureseite dieser Partikel besitzt dafür im Wesentlichen drei vorteilhafte Eigenschaften: sie kann (1.) im wässrigen, basischen Milieu gequollen und im saurem Medium entquollen und darüber prinzipiell mit hydrophilen, funktionellen Materialien beladen werden, (2.) sind die Polymethacrylensäuregruppen wie im vorherigen Abschnitt dargestellt mit Hilfe eines Kupplungsreagenzes mit funktionellen Aminen umsetzbar und (3.) weisen sie - vorwiegend in basischer Umgebung - negative Ladungen auf, die evtl. zur Orientierung der Partikel, aber auch zur Funktionalisierung etwa über eine schichtweise Abscheidung von Polyelektrolyten genutzt werden könnten. Die Nukleophilie dieser negativ geladenen Carboxylatgruppen kann aber auch verwendet werden, um anorganische Substanzen auf einer Dimerhälfte abzuscheiden.

Inspiziert von einer Arbeit von Tang und Mitarbeitern,<sup>177</sup> die Januspartikel aus Polystyrol und hydrolysiertem Polyacrylnitril seitenselektiv mit anorganischen Oxiden beschichteten, wurde der Versuch unternommen, SiO<sub>2</sub> auf einer Seite der entschlützten PS-*Pr*BMA-Dimere abzuscheiden. Die Kolloide wurden hierzu mehrfach mit Ethanol gewaschen und in Ethanol dispergiert, mit konzentrierter Ammoniaklösung (25%ig) und anschließend mit der gleichen Menge TEOS versetzt und 24 bis 48 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Verwendet wurden ein bis sechs Äquivalente Ammoniaklösung/TEOS relativ zur Partikelmenge. In Abbildung 4.19 (a),(c) fin-



**Abbildung 4.19.**

Entschützte PS-*Pt*BMA/EGDMA Dimere nach der Beschichtung mit SiO<sub>2</sub> (a) und (c) und SiO<sub>2</sub>-Halbschalen nach der Calcinierung der beschichteten Dimere bei 450 °C für 3 h (b) und (d). In (a) und (b) sind jeweils Vergrößerungen eingefügt.

den sich Beispiele von Mikroskopaufnahmen beschichteter Dimere. Diese Partikel (Ansatz P3-S2-DP7) wurden mit der fünffachen Menge an TEOS/Ammoniaklösung für 12 h umgesetzt und nach mehrfachem Waschen mit Ethanol analysiert. Die Partikel besitzen eine Länge von etwa 6,5 µm und ein Aspektverhältnis von etwa 1,4. Größe und Gestalt derselben haben sich damit durch die Reaktion nicht geändert. Die im Bild sichtbaren leichten Verformungen bei einigen Dimeren finden sich auch in der mit TFA entschützten Kolloiddispersion und sind vermutlich zum einen auf das Herauslösen linearer Polymerbestandteile, zum anderen auf Quelleffekte zurückzuführen. Die ursprüngliche, an Erdnüsse erinnernde Form der Partikel ist im SEM gut zu erkennen (4.19 (c)). Um das Polymer zu entfernen und damit den Erfolg der Beschichtung zu prüfen, wurden die auf Glas getrockneten Kolloide für 3 h bei 450 °C calciniert und erneut mit mikroskopischen Methoden untersucht. Hier fanden sich relativ monodisperse Fragmente mit einem Durchmesser von etwa 2 bis 3 µm, die etwas kleiner sind als eine Halbkugel der Dimere. Unter dem Elektronenmikroskop erkennt man schalenförmige Gebilde der gleichen Größenordnung. Bei diesen handelt es sich um fragmentierte SiO<sub>2</sub>-Halbschalen, die sich deutlich an ihrer Form derselben erkennen lassen (siehe Vergrößerung in Abbildung 4.19 (d)).

Die so beschichteten Dimere können in einem weiteren Schritt mit funktionellen Trimethoxysilanen umgesetzt werden. Eine Zusammenstellung von Ergebnissen solcher Experimente findet sich in Abbildung 4.20.  $\text{SiO}_2$ @PS-PMA/EGDMA-Kolloide<sup>b</sup> wurden zunächst mit Aminopropyltrimethoxysilan (AMPTS) umgesetzt und anschließend mit Rhodamin B-Isothiocyanat markiert (Abbildung 4.19 (a)). In der Fotografie (Abbildung 4.19 (b)) sind die farbigen Kolloide nach Funktionalisierung und Aufreinigung im Vergleich mit einer Referenzprobe zu sehen. Die Fluoreszenzmikroskopbilder der mit AMPTS und RhB-ITC umgesetzten Probe weisen eine eindeutige Anreicherung des Fluoreszenzfarbstoffes auf einer Seite der Dimere auf. Die unbeschichtete unter gleichen Bedingungen mit AMPTS und anschließend mit RhB-ITC umgesetzte Referenzprobe zeigt dagegen eine gleichmäßig verteilte Fluoreszenz. Die Beschichtung mit  $\text{SiO}_2$  bietet also ebenfalls eine Möglichkeit, ausgehend von PS-*Pt*BMA-Kolloiden halbseitig funktionalisierte Dimere zu erzeugen.

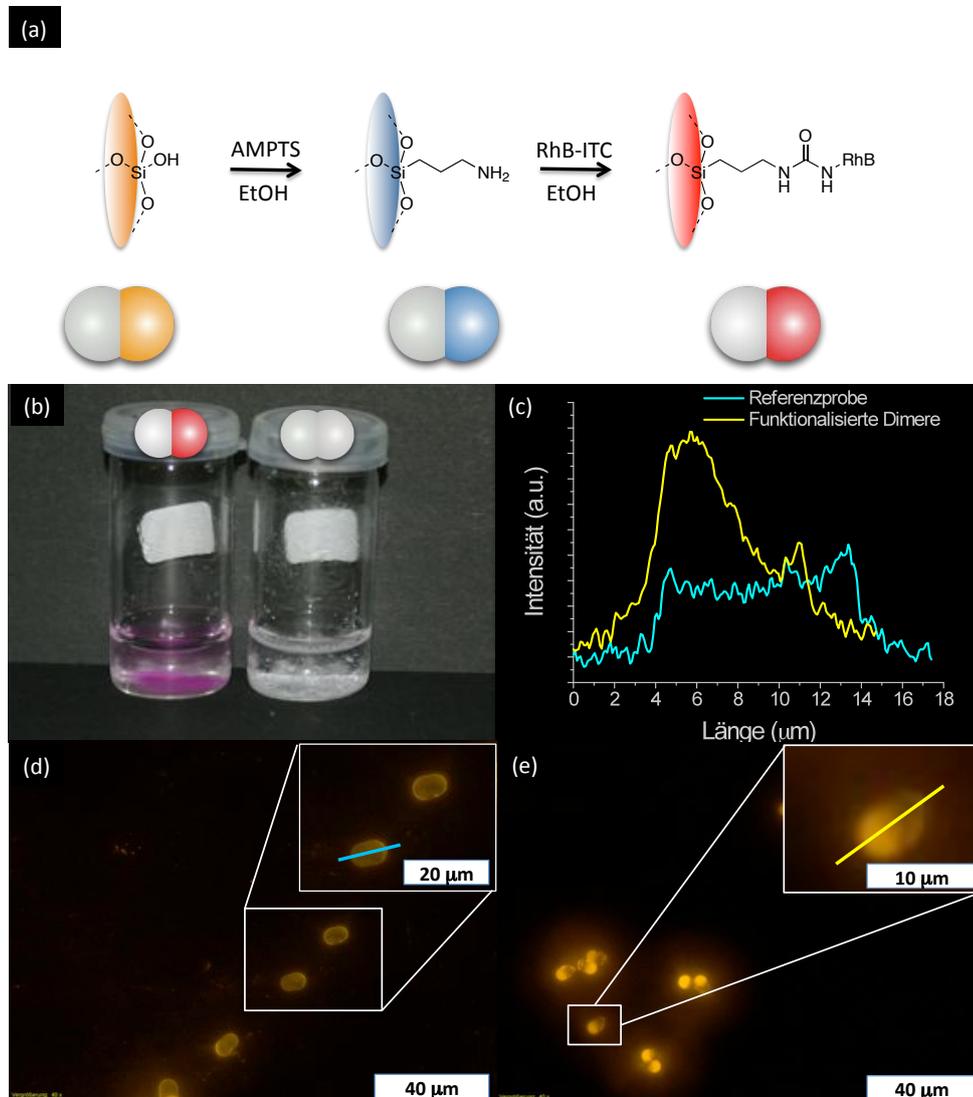
### **Funktionalisierung durch Umsetzung von PGMA-Kompartimenten mit Amin**

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung der hergestellten Dimere stellt die Umsetzung von Glycidylgruppen mit Aminen dar. PGMA-enthaltende formanisotrope Kolloide wurden dazu in einer 1-zu-4-Mischung aus Wasser und einer halbkonzentrierten ethanolischen Lösung von Pip-NBD dispergiert und für 2 bis 4 h auf 70 °C erhitzt. In Abbildung 4.21 sind Beispiele für so umgesetzte Partikel dargestellt. Abbildung 4.21 (a) zeigt Fluoreszenzmikroskopbilder von PS/DVB-PGMA-Kolloiden (Ansatz P5-S2-DP7 in Tabelle 4.5), die wie angesprochen markiert wurden.

Der Vergleich des Fluoreszenzmikroskopbildes (a) mit dem in Transmission aufgenommenen Lichtmikroskopbild (b) zeigt deutlich die Anreicherung der Fluoreszenz auf einer Seite der Dimere. Im Fluoreszenzmikroskopbild 4.21 (a) ist eine Auftragung der längenabhängigen Fluoreszenzintensität für einen Partikel eingefügt. Weitere Beispiele für funktionalisierte PS-PGMA-Dimere finden sich in Abbildung 4.21 (c) und (d). Die hier abgebildeten Kolloide wurden durch Quellung und Polymerisation vernetzter PS/DVB/GMA-Partikel (Ansatz S3-DP7 in Tabelle 4.5) mit Styrol hergestellt und anschließend wie oben beschrieben mit Pip-NBD markiert. Die Fluoreszenz ist überwiegend auf der größeren Halbkugel, deren Größe ungefähr derjenigen der Saatpartikel entspricht, angereichert. Die kleineren, in der Vergrößerung der Mikroskopaufnahmen mit einem Pfeil markierten Polystyrolteile fluoreszieren dagegen nicht. Diese Beispiele

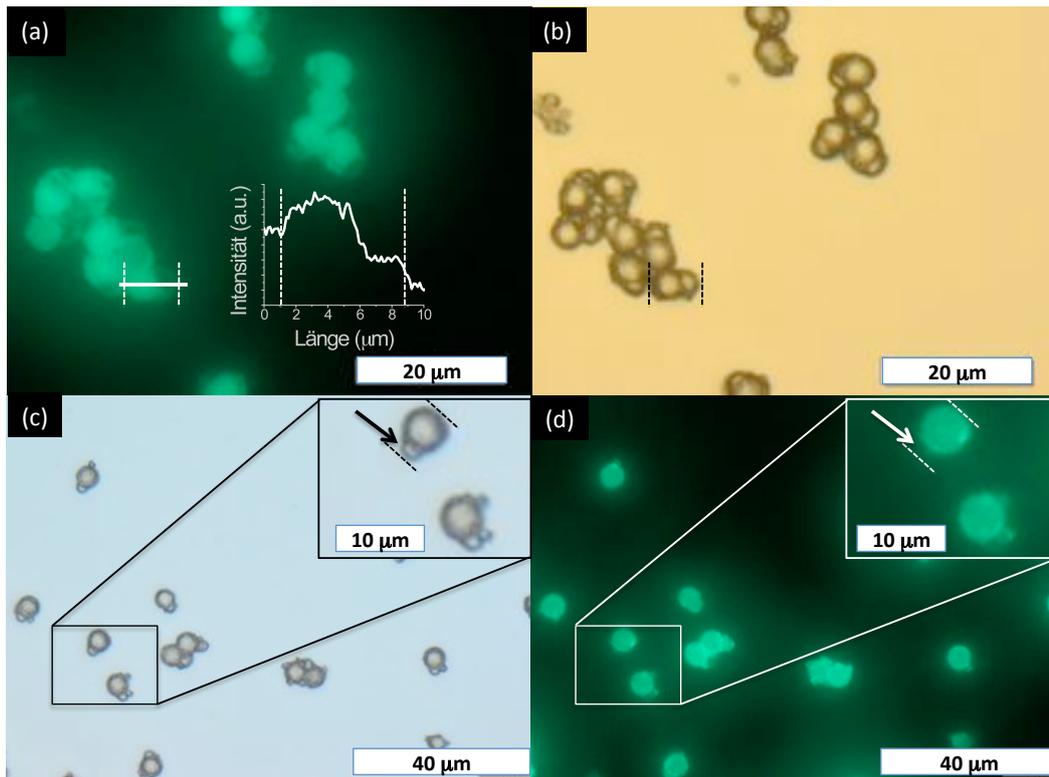
---

<sup>b</sup>In Fortführung der auf Seite 119 beschriebenen Nomenklatur bezeichnet  $\text{SiO}_2$ @PMA/EGDMA hier die Aufwachsung von  $\text{SiO}_2$  auf vernetzte Dimere aus Polymethacrylsäure und Polystyrol.



**Abbildung 4.20.**

Zusammenstellung von Ergebnissen aus der Funktionalisierung von  $\text{SiO}_2$ -beschichteten vernetzten PS-PMA-Dimeren. (a) Schema für die Funktionalisierung der  $\text{SiO}_2$ -Schale mit Amino-propyltrimethoxysilan (AMPTS) und anschließend mit Rhodamin B-Isothiocyanat (RhB-ITC). (b) Gegenüberstellung mit Farbstoffen funktionalisierter Dimere mit einer Blindprobe nach Aufreinigung und (c) längenabhängige Fluoreszenzverteilung der Dimere in den Fluoreszenzmikroskopbildern (d) und (e). Fluoreszenzmikroskopaufnahmen der mit RhB-ITC funktionalisierten Dimere (e) und der Blindprobe (d) sind darunter abgebildet.



**Abbildung 4.21.**

Zwei Beispiele farbstoffmarkierter Dimere mit GMA-Gruppen: PS/DVB-PGMA-Kolloide unter dem Fluoreszenzmikroskop (a) und dem Lichtmikroskop (b) sowie entsprechende Mikroskopaufnahmen von PS/DVB/GMA-PS-Partikeln. Die Abgrenzungen der Kolloide sind durch gestrichelte Linien visualisiert.

zeigen, dass eine Funktionalisierung der Dimere sowohl auf der Seite der für die Herstellung verwendeten Saatpartikel (Syntheseroute (a) in Abbildung 4.10), als auch auf der durch die Entmischung gequollener Partikel entstehenden Seite (Syntheseroute (b) in Abbildung 4.10) möglich ist.

### Funktionalisierung durch 1,3-dipolare Cycloaddition

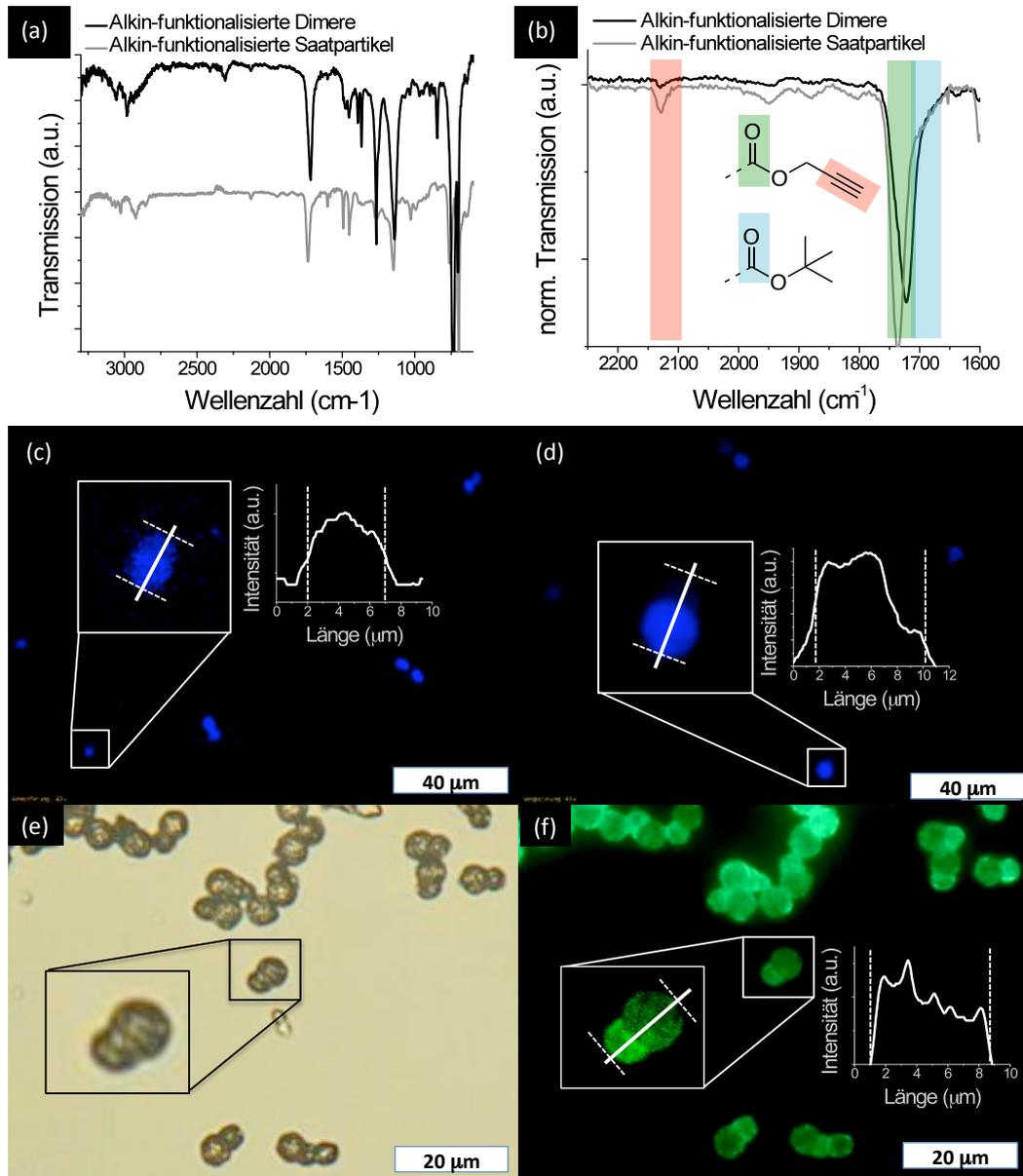
Die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Alkinen und Aziden gehört zu einer Gruppe von unter milden Bedingungen ablaufenden Reaktionen, die in den letzten Jahren zur Funktionalisierung von Polymeren und auch Polymerkolloiden stark an Beliebtheit zugenommen hat. Das Schlagwort „Click-Reaktion“, das gerade im Zusammenhang mit dieser Addition oft verwendet wird, soll den unter geringem Aufwand durchführbaren und selektiv ablaufenden Reaktionsverlauf beschreiben. Für die Funktionalisierung der Alkingruppen in den formanisotropen Kolloiden wurden diese in Anlehnung an eine Methode zur Herstellung funktionalisierter sphärischer

Kolloide<sup>178</sup> unter Zusatz von  $\text{CuSO}_4$  und Natriumascorbat in einer Mischung aus Wasser und Ethanol mit 9-Azidomethylantracen ( $\text{N}_3\text{-MA}$ ) zur Reaktion gebracht und nach Reinigung analysiert.

Abbildung 4.22 (a)-(b) zeigt FTIR-Spektren vernetzter PrA/St/DVB-Saatpartikel (Ansatz S5-DP7) sowie der hieraus hergestellten Dimere (Ansatz P1-S5-DP7). Im Spektrum der Saatpartikel und schwächer in demjenigen der Dimere ist die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung der Alkinbande zu erkennen. Fluoreszenzmikroskopbilder anisotroper Partikel nach der Funktionalisierung mit  $\text{N}_3\text{-MA}$  im Vergleich mit einer Blindprobe, die aus unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzten PS-PS-Dimeren besteht, finden sich in Abbildung 4.22 (c)-(d). Eingefügt sind jeweils Vergrößerungen der Übersichtsbilder. In den Alkin-funktionalisierten Dimeren ist die Anreicherung des Farbstoffes auf der Seite mit der größeren Halbkugel zu erkennen. Demgegenüber zeigt die Referenzprobe keine lokalisierte Fluoreszenz. In einem Kontrollexperiment wurden Partikel des gleichen Ansatzes (S5-DP7) mit TFA hydrolysiert und unter Zusatz von DMTMM-Cl mit Pip-NBD umgesetzt. Hier ergaben sich Kolloide, deren Fluoreszenz überwiegend auf der Seite der kleineren Halbkugel angereichert ist. Licht- und Fluoreszenzmikroskopaufnahmen der Partikel sind in den Abbildungen 4.22 (e)-(f) dargestellt. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass es sich bei der kleineren Halbkugel um die durch Entmischung entstandene vernetzte PrBMA-Domäne und bei der größeren um die der ursprünglichen Saatpartikel handelt. Die Experimente stellen damit einen ersten Schritt in Richtung einer orthogonalen Funktionalisierung der Partikel dar, die in einer sequenziellen Umsetzung der Alkin- und Carbonsäuregruppen besteht.

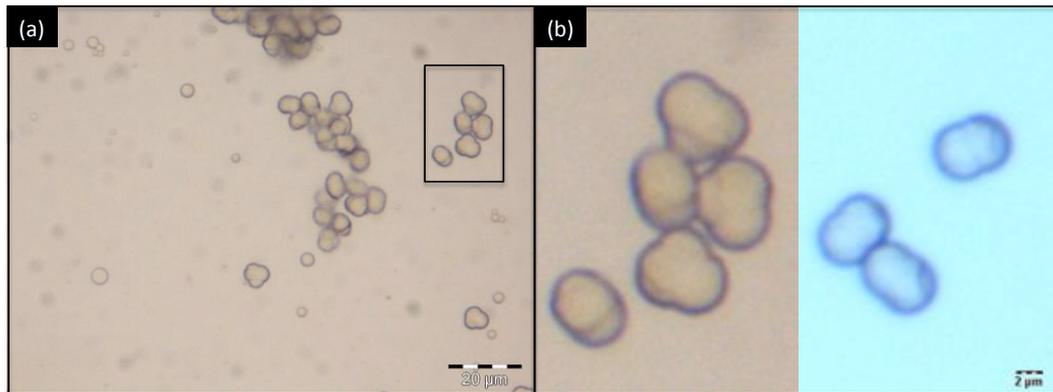
#### **4.2.2. Vorversuche zur Herstellung funktionalisierbarer Multimere**

Durch die Kombination von Funktionalisierungsreaktionen, wie sie in den vorherigen Abschnitten besprochen worden sind, sind prinzipiell orthogonal funktionalisierte formanisotrope Kolloide zugänglich. Neben der Kombination von 1,3-dipolarer Cycloaddition und Veresterung von Säuregruppen sind dabei auch andere Reaktionswege denkbar, etwa die Kombination von Cycloaddition auf einer Seite und Umsetzung von Glycidylgruppen auf der anderen Seite. Solche Reaktionen erweitern nicht nur das vorgestellte Konzept zur Produktion funktionalisierbarer erdnussförmiger Kolloide, sondern eröffnen darüber hinaus Möglichkeiten zur Herstellung komplexerer formanisotroper Partikel mit einzeln ansteuerbaren Oberflächenbereichen. Weitz und Mitarbeiter stellten durch Quellen und Entmischen von PS-PS-Dimeren mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden in den einzelnen Kolloidbereichen formanisotrope Kolloide aus drei



**Abbildung 4.22.**

FTIR-Spektren von Alkin-funktionalisierten Saatpartikeln (Ansatz S5-DP7) und Dimeren aus PrA/St-PrBMA (Ansatz P1-S5-DP7) (a)-(b). In der Vergrößerung (b) sind die  $C\equiv C$ -Stretschwingungen der Alkinbande sowie die Carbonylbandenschwingungen der Ester farblich markiert. Die Umsetzung der Alkin-funktionalisierten Dimere mit  $N_3$ -MA führt zu einer Anreicherung des Farbstoffes auf einer Seite (d), die Referenzprobe aus Polystyrol weist dagegen eine gleichmäßig verteilte Fluoreszenz auf (c). Licht- und Fluoreszenzmikroskopbilder von hydrolysierten und mit Pip-NBD markierten PrA/St-PrBMA Dimeren (e)-(f). Der Farbstoff ist auf der kleineren der beiden Halbkugeln angereichert.



**Abbildung 4.23.**

Vorversuch zur Herstellung funktionalisierbarer Multimere: Komplexe Kolloide durch Quellung von PS-*Pr*BMA-Kolloiden (P4-S2-DP7) mit Styrol und anschließender Polymerisation. Ein Vergleich von Form und Größe dieser Kolloide mit den Saatpartikeln findet sich in den vergrößerten Mikroskopbildern (b).

oder mehr interpenetrierenden Halbkugeln her. Die Entstehung dieser Kolloide beruht auf demselben Konzept, mit dem auch die Dimere produziert werden (s. Abschnitt 4.1), die Form hängt von den relativen Vernetzungsgraden, d. h. dem Quell- und Entmischungsverhalten, der Dimerhalbkugeln ab.<sup>60</sup> Ein erster Versuch zur Herstellung solcher Kolloide auf der Basis dieser Arbeiten wurde durch das Quellen von vernetzten PS-*Pr*BMA-Kolloiden (Ansatz P4-S2-DP7) mit Styrol bei einem nominellen Quellverhältnis von 7 zu 1 und anschließender Polymerisation durchgeführt. In Abbildung 4.23 (a)-(b) sind Mikroskopbilder der so entstandenen Partikel dargestellt. Die Kolloide bestehen überwiegend aus vier interpenetrierenden Halbkugeln und sind mit einer Länge von etwa 8 µm etwas größer als die als Saatpartikel eingesetzten Dimere. Ein direkter Vergleich dieser Kolloide mit den Saatpartikeln zeigt die angesprochene Veränderung in Form und Größe (s. Abbildung 4.23 (b)). Die Herstellung funktionalisierbarer Partikel mit komplexen Formen ist also prinzipiell auch mit den funktionellen Dimeren möglich.

#### 4.2.3. Ausrichtung funktioneller formanisotroper Kolloide an Grenzflächen

Die kontrollierte Funktionalisierung formanisotroper Kolloide eröffnet eine Anzahl von Möglichkeiten, Einfluss auf die Ausrichtung dieser Partikel und damit auch auf deren Kristallbildung zu nehmen. Als Option ist dabei die Orientierung in elektrischen oder magnetischen Feldern zu nennen, die mit entsprechend modifizierten Kolloiden durchgeführt werden könnte. Eine naheliegendere Methode ist die Ausrichtung der Partikel an Grenzflächen, z. B. zwischen Luft und Wasser oder zwei Dispersionsmitteln unterschiedlicher Polaritäten. Die Partikel müssen hierfür

amphiphile Eigenschaften aufweisen, d. h. in einem oder beiden Lösungsmitteln dispergierbar sein und trotzdem eine hohe Grenzflächenaktivität besitzen.

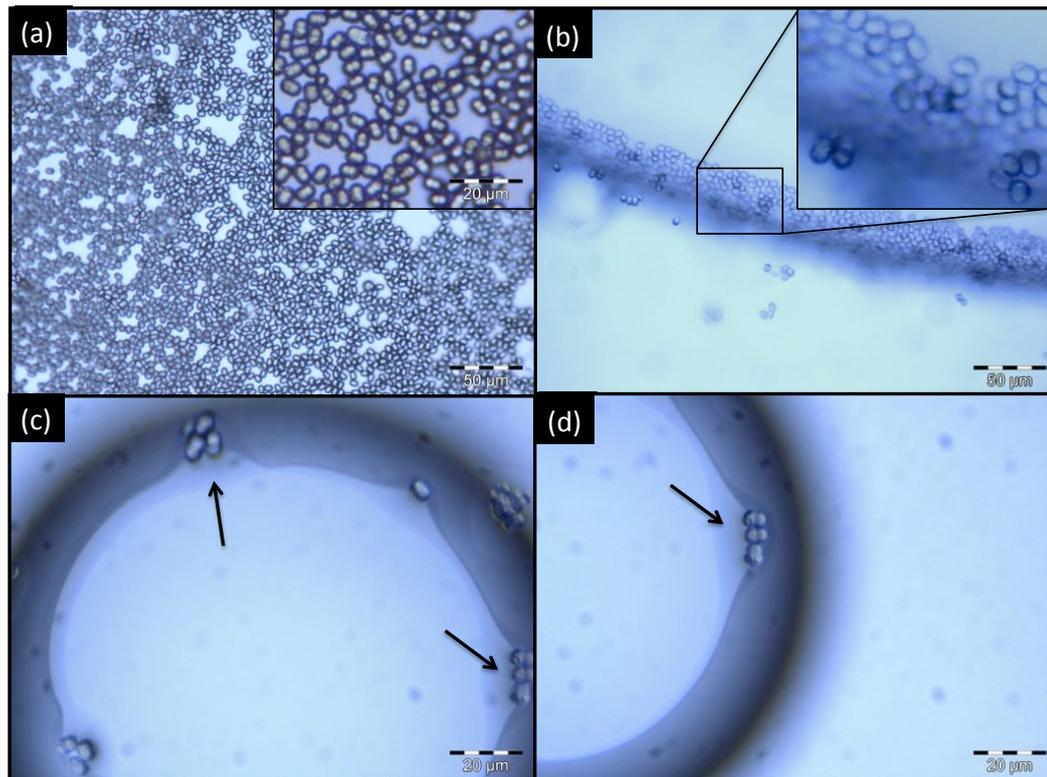
Funktionelle Kolloide, wie sie in den Vorkapiteln vorgestellt wurden, sind für diese Anwendung aus den folgenden Gründen gut geeignet:

- Sie beinhalten hydrophobe und hydrophile Polymere, die eine sterische Stabilisation der Partikel in unterschiedlichen Umgebungen gestatten.
- Sie tragen reaktive Gruppen, die durch eine chemische Modifikation, z. B. durch saure Hydrolyse von PtBMA-Domänen, so modifiziert werden können, dass eine große Anzahl von Ladungen in bestimmten Kolloidbereichen erzeugt werden.
- Sie bestehen aus vernetzten Polymeren und sind deshalb auch in für die Polymere relativ guten Lösungsmitteln dispergierbar, ohne dass sie ihre Form verlieren.
- Sie können über eine geeignete Reaktion mit Gruppen funktionalisiert werden, die auch eine Stabilisierung in ungewöhnlichen Umgebungen zulassen.

Diese Optionen wurden durch eine Reihe von Experimenten getestet, von denen drei im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

Eine relativ einfache Möglichkeit, in Wasser dispergierte Polymerkolloide an die Grenzfläche zwischen Luft und Wasser zu bringen, besteht darin, diese in geringer Konzentration auf ein Substrat aufzutragen, einige Zeit an Luft aufzubewahren und anschließend durch Eintauchen des Substrates in Wasser abschwimmen zu lassen. Die Kolloide schwimmen dabei, obwohl sie ursprünglich in Wasser dispergierbar waren, auf der Wasseroberfläche. Ausgenutzt wurde die Methode beispielsweise zur Herstellung von Monolagen aus verschiedenen über Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerkolloiden mit Anwendungsbereichen in der Kolloid lithographie.<sup>179</sup> Das Prinzip der offensichtlichen Hydrophobisierung der Kolloide während des Prozesses beruht darauf, dass die ursprünglich auf der Oberfläche der Partikel vorhandenen hydrophilen Gruppen unter Einfluss der hydrophoben Umgebung (Luft) in das Innere der Kolloide wandern. Dieser Effekt ist auch Kriterium für die Hydrophilisierung und Beschichtung von PMMA-Substraten mit Polymeropalen (s. Abschnitt 2.3).

Die Veränderung der Oberflächenbenetzbarkeit unter Einfluss der Umgebung wurde dadurch erprobt, dass unterschiedlich stark vernetzte PS-PtBMA-Dimere hydrolysiert und durch sequentiellen Austausch des Dispersionsmediums in ein hydrophobes Medium gebracht wurden. Die Idee bestand darin, dass die durch Hydrolyse entstandenen Carbonsäuregruppen unter dem Einfluss dieses Mediums ins Innere der Kolloide wandern und erst zum Vorschein kommen,

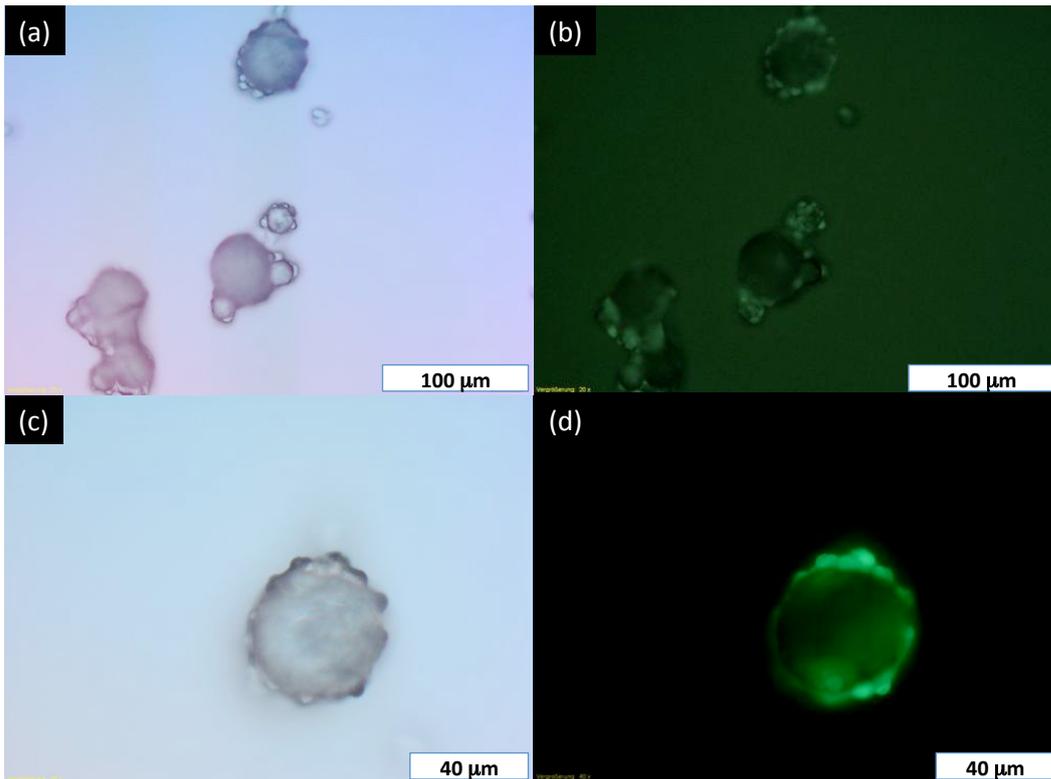


**Abbildung 4.24.**

Lichtmikroskopische Aufnahmen formanisotroper Kolloide aus PS-*Pr*BMA (Ansatz P4-S2-DP7) auf einer Wasseroberfläche (a) und von hydrolysierten Dimeren aus diesem Ansatz zwischen Hexanol und Wasser (b)-(d). In einigen Bereichen ist eine Ausrichtung der Kolloide senkrecht zur Grenzfläche zu beobachten (markiert durch schwarze Pfeile) (c)-(d).

wenn die Partikel in eine hydrophile Umgebung gebracht werden, während die andere Kolloidseite aus Polystyrol länger hydrophob bleibt. Dies sollte prinzipiell ein einfaches Verfahren zur Ausrichtung solcher Kolloide zwischen Wasser und einem hydrophoben Dispersionsmittel darstellen. Da durch die verschiedenen Vernetzungsgrade der PMA-Teile dieser Partikel Unterschiede im Quellverhalten erwartet wurden, wurden Experimente mit stark und leicht vernetzten PS-*Pr*BMA-Partikeln durchgeführt.

In Abbildung 4.24 sind Ergebnisse eines solchen Experiments mit stark vernetzten PS-*Pr*BMA-Dimeren (Ansatz: P4-S2-DP7 in Tabelle 4.5 mit 10% EGDMA in der *Pr*BMA-Domäne) zusammengefasst. Die Partikel wurden zunächst durch Abzentrifugieren und Austausch des Lösungsmittels in Ethanol dispergiert und aus dieser Dispersion zwischen Hexan und Wasser gespreitet. Unter dem Mikroskop lassen sich die danach auf der Wasseroberfläche schwimmenden Partikel beobachten (Abbildung 4.24 (a)). Alle Dimere sind hierbei parallel zur Wasseroberfläche ausgerichtet. Da die Oberfläche der Partikel durch die Behandlung mit Ethanol gleichmäßig hydrophobisiert wurde, war das auch zu erwarten. Anschließend wurden die *Pr*BMA-Teile der

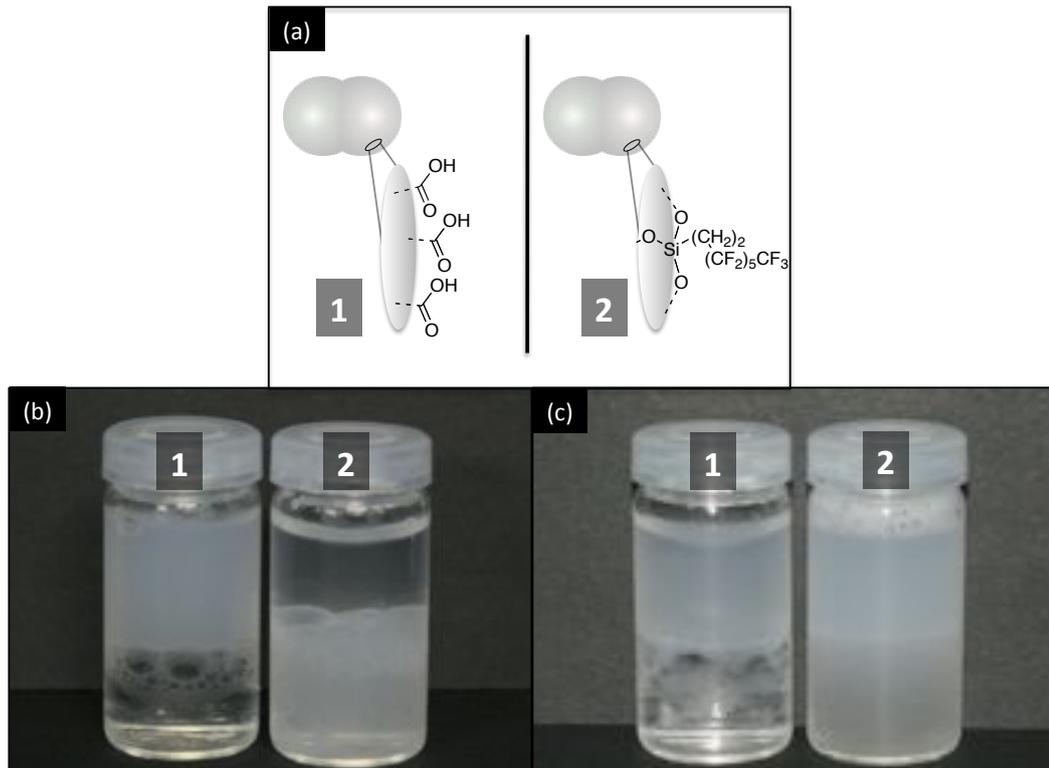


**Abbildung 4.25.**

Mit Pip-NBD markierte PS-PMA-Kolloide auf der Oberfläche von Paraffinwachskugeln im Lichtmikroskopbild (links) und Fluoreszenzmikroskopbild (rechts). In der Vergrößerung sind die 4 bis 5  $\mu\text{m}$  breiten fluoreszenten Dimere zu erkennen (c)-(d).

Kolloide hydrolysiert, in einer 1M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung dispergiert und nach Zusatz von Hexanol einige Minuten geschüttelt. Ein Teil der Mischung wurde in eine Kapillare gezogen und unter dem Mikroskop betrachtet. Beispielhafte Mikroskopbilder sind in den Abbildungen 4.24 (b)-(d) dargestellt. Die Kolloide finden sich an der Grenzfläche zwischen Alkohol und wässriger Phase und sind größtenteils ebenfalls parallel zu dieser ausgerichtet (4.24 (b)). An einigen Stellen finden sich aber auch Kolloide, die senkrecht zur Grenzfläche orientiert sind, d. h. mit einem Teil in die hydrophobe und mit einem Teil in die hydrophile Phase ragen (Abbildung 4.24 (c)-(d)). Diese Orientierung kann ein Resultat unterschiedlicher Benetzbarkeiten der Partikeloberflächen sein, vermutlich waren die Unterschiede aber nicht groß genug, um eine Ausrichtung aller Kolloide zu erreichen.

In einem zweiten Experiment wurden leicht vernetzte PS-*Pr*BMA-Partikel (Ansatz: P3-S2-DP7 in Tabelle 4.5 mit 2% EGDMA in der *Pr*BMA-Domäne) zunächst hydrolysiert, dann unter Zusatz von DMTMMCl mit Pip-NBD markiert und anschließend durch sequenzielles Austauschen des Dispersionsmittels zunächst in Ethanol und anschließend in Hexan geschüttelt. Einige Tropfen dieser Dispersion wurden in einer leicht basischen wässrigen Dispersion zusammen mit



**Abbildung 4.26.**

Vergleich der Dispergierbarkeit von vernetzten  $\text{SiO}_2$ @PS-PMA-Dimere vor (Probe 1) und nach der Umsetzung mit POTS (Probe 2): (b) während die nicht umgesetzten Kolloide (Probe 1) in der oberen, wässrigen Phase dispergiert sind, konzentrieren sich die mit POTS umgesetzten Dimere direkt nach der Funktionalisierung in der unteren Phase des fluorierten Lösungsmittels; (c) nach 72 h finden sich die Dimere der Probe 2 in beiden Phasen.

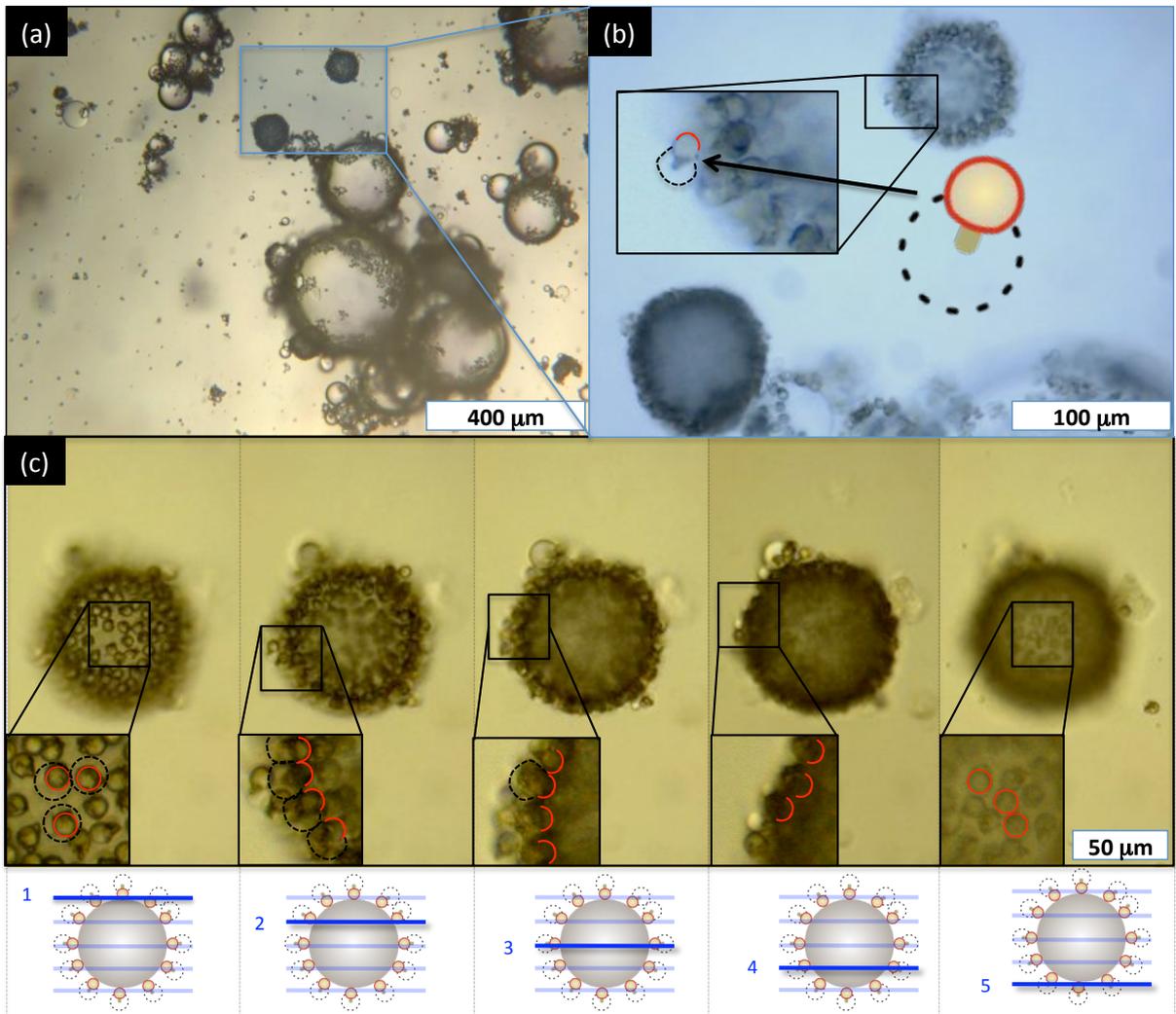
einer kleinen Menge Paraffinwachs (Schmelzpunkt:  $\approx 60^\circ\text{C}$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  über Nacht gerührt. Nach Abkühlen wurde eine kleine Probe dieser Mischung entnommen, auf einem Objektträger getrocknet und unter dem Fluoreszenzmikroskop untersucht. Hierbei fanden sich Wachskügelchen mit Durchmessern von 10 bis  $40\ \mu\text{m}$ , die von fluoreszenten Partikeln bedeckt waren. Die Breite dieser auf der Oberfläche der Wachskugeln sichtbaren fluoreszenten Ausbuchtungen von 4 bis  $5\ \mu\text{m}$  entspricht der Breite der Dimere. Die Kolloide haben sich also vermutlich zwischen Wachs und wässriger Phase ausgerichtet und damit die Wachskugeln stabilisiert.

Die Orientierung der Dimere ist prinzipiell mit der vorgeschlagenen Methode möglich, allerdings sind dadurch, dass die hydrophilen Teile der Polymerketten im wässrigen Medium auch wieder an die Oberfläche wandern können, initial große Unterschiede in der Benetzbarkeit einzelner Kolloidbereiche - vielleicht in Kombination mit einer eingeschränkten Beweglichkeit in einer der Phasen durch die Verwendung von Wachsen oder Lösungsmitteln hoher Viskosität - nötig.

Eine mögliche Lösung dieses Problems liegt in der Fixierung hydrophober Gruppen auf der über TEOS/Ammoniak eingeführten SiO<sub>2</sub>-Schale (s. Abschnitt 4.2.1). Im Unterschied zu den unter Lösungsmiteleinfluss hydrophobisierten Polymerbereichen sind die Halbschalen der mit SiO<sub>2</sub> beschichteten Partikel starr, funktionelle Gruppen auf dieser Oberfläche können also nicht in das Innere der Partikel wandern. Durch den Umsatz von mit SiO<sub>2</sub> beschichteten PS-PMA-Kolloiden (aus Ansatz P3-S2-DP7) mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (POTS) wurde ausgehend von dieser Überlegung versucht, Teilbereiche der Kolloide zu fluorieren und damit in einem fluorierten Lösungsmittel - verwendet wurde Novec<sup>TM</sup>HFE-7200 der Firma 3M, eine Mischung aus teilfluorierten Ethern - dispergierbar zu machen. Die Kolloide wurden hydrolysiert, mit TEOS/Ammoniak umgesetzt, in Novec<sup>TM</sup>HFE-7200 mit POTS versetzt, für 72 h bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend noch einmal für 4 h bei 60 °C gerührt.

Nach dieser Behandlung ist die Kolloidoberfläche so modifiziert, dass die Partikel in der Phase des fluorierten Lösungsmittels dispergierbar sind. In Abbildung 4.26 (b) sind zwei Proben gegenübergestellt, die diesen Effekt zeigen. Die erste Probe (Probe 1) besteht aus hydrolysierten und anschließend mit TEOS/Ammoniak umgesetzten PS-PrBMA-Dimeren, die in einer Mischung aus HFE-7200 und 1 mM NaOH-Lösung geschüttelt wurden. Die Partikel bleiben in der wässrigen Phase. Probe 2 besteht aus den gleichen Partikeln nach der oben beschriebenen Beschichtung, die ebenso zwischen den beiden Lösungen geschüttelt wurden. Die obere (wässrige) Phase bleibt dabei klar und die Partikel sind im fluorierten Lösungsmittel dispergiert. Lässt man diese Mischungen für einige Zeit stehen, konzentrieren sich aufgrund der Dichteunterschiede in beiden Fällen die Kolloide an der Grenzfläche zwischen wässriger und fluorierter Phase. Schüttelt man die Proben wieder, stellt sich die in Abbildung 4.26 (b) dargestellte Situation wieder ein. Werden die Proben allerdings über einen längeren Zeitraum gelagert und anschließend geschüttelt, trüben sich im Fall der Probe 2 beide Phasen. Die Dimere lassen sich nach diesem Zeitraum sowohl im fluorierten als auch im wässrigen Medium dispergieren, zeigen also amphiphiles Verhalten.

Aus der oberen, wässrigen Phase dieser Probe wurden etwa 1 mL Dispersion entnommen, mit etwa 0,2 mL HFE-7200 versetzt und nach kurzem Schütteln unter dem Mikroskop untersucht. Einige der dabei aufgenommenen Mikroskopbilder sind in der Abbildung 4.27 zusammengefasst. In der Probe fanden sich in der wässrigen Phase emulgierte 10 bis 500 µm große Tropfen von HFE-7200, die teilweise mit Kolloiden bedeckt waren (Abbildung 4.27 (a)). Eine nähere Analyse dieser bedeckten Tropfen zeigt Partikel, die aus einer dem Tropfen zugewandten Halbkugel bestehen und einem kleineren länglichen Teil, der in die umgebende Phase ragt (Abbildung 4.27 (b)).



**Abbildung 4.27.**

Lichtmikroskopbilder von mit amphiphilen Dimeren bedeckten Tropfen aus HFE7200 in wässriger Emulsion (a) und Vergrößerung einer der bedeckten Tropfen (b). Die Form der Partikel entspricht derjenigen gequollener PMA-PS-Dimere, die schematisch im Bild skizziert ist (vgl. Abbildung 4.17 (d)-(e)). Schnitte durch einen der mit Dimeren bedeckten Lösungsmitteltropfen im Durchlicht zeigen die Ausrichtung der formanisotropen Kolloide auf der Oberfläche (c). Fokussiert wurde hier auf verschiedene Bereiche des Lösungsmitteltropfens beginnend von der Tropfenoberfläche (links) bis zum Substrat (rechts). Die hydrophoben Bereiche der Dimere sind durch rote Linien, die angenommene Ausdehnung der gequollenen Bereiche durch schwarze Linien umrahmt.

Form und Größe dieser Partikel entsprechen derjenigen der in wässriger basischer Umgebung gequollenen, leicht vernetzten PS-PMA-Partikel aus vorherigen Experimenten. Bei diesen Experimenten war die größere, mit Wasser gequollene Dimerhälfte in den Mikroskopaufnahmen durch den angeglichenen Brechungsindex zwischen gequollenem Polymer und Dispersionsmedium nur schemenhaft oder gar nicht sichtbar. Stattdessen konnte in vielen Bildern nur ein kleiner länglicher Teil der gequollenen Polymerhälfte, nämlich lineare PS-Ketten, die während des Herstellungsprozesses des formanisotropen Partikels aus dem vernetzten PS-Kolloid in die neu entstehenden *Pr*BMA-Domäne wandern, detektiert werden (vgl. Abbildung 4.17 (d)-(e)). Die Form der Partikel entsprach damit in etwa der in Abbildung 4.27 (b) eingefügten schematischen Skizze mit einer den „unsichtbaren“ PMA-Teil umgebenden gestrichelten Linie. Da leicht vernetzte PS-PMA-Kolloide als Ausgangsmaterial für die oben beschriebene Beschichtung dienten, ist also anzunehmen, dass die gequollene durch den Angleich des Brechungsindex nicht sichtbare PMA-Seite in die Wasserphase ragt und die nicht gequollene PS-Halbkugel der fluorierten Phase zugewandt ist. Diese Beobachtung widerspricht auf den ersten Blick dem Konzept des Beschichtungsprozesses, demzufolge sich die hydrophobisierte SiO<sub>2</sub>-Schale auf der ursprünglichen PMA-Domäne befinden sollte. Die Detektion von Halbschalen aus SiO<sub>2</sub> nach Calcinierung der Proben unter dem SEM sowie die Tatsache, dass sich unfunktionalierte PS-PMA-Partikel nicht in HFE-7200 dispergieren ließen, sprechen dafür, dass durch die beschriebene Vorgehensweise eine Funktionalisierung der Kolloide erfolgt ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass Teile der starren SiO<sub>2</sub>-Schale unter dem Einfluss der Polymethacrylsäurequellung abplatzen. Die mit der Zeit zunehmende Dispergierbarkeit der Dimere in der wässrigen Phase ist hierfür ein Indiz. Eine andere Erklärung besteht darin, dass die SiO<sub>2</sub>-Schale nicht auf der PMA-Seite der Kolloide, sondern auf der PS-Seite aufwächst. Bei der Herstellung der Partikel wurde Polyvinylalkohol als Stabilisator verwendet, die Oberfläche der PS-Seite ist somit mit Polyalkoholen bedeckt und eine solche Reaktion wäre prinzipiell denkbar. Da Schichtdicke, Form und Struktur von SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auf Polymerkolloiden von zahlreichen Faktoren beeinflusst werden,<sup>180–183</sup> könnte eine Untersuchung von Beschichtungsgeschwindigkeiten stabilisierter PS- und PMA-Partikel mit SiO<sub>2</sub> über eine kombinierte elektronenmikroskopische und thermogravimetrische Analyse hier weiterführende Erkenntnisse bringen. Diese Frage konnte allerdings am Ende der Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Betrachtet man die Oberfläche eines mit Dimeren bedeckten Lösungsmitteltropfens mit dem Mikroskop, indem man die einzelnen Bereiche des Tropfens durch Änderung der Fokussierung von oben bis unten durchrastert, erkennt man, dass die Dimere gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind und durchgängig eine Orientierung aufweisen, die der oben beschriebenen Ausrichtung an der Grenzfläche zwischen hydrophobem und hydrophilem Medium entspricht (Abbildung 4.27 (c)). Die hydrophobe Halbkugel der Dimere ist zur besseren Visualisierung in den

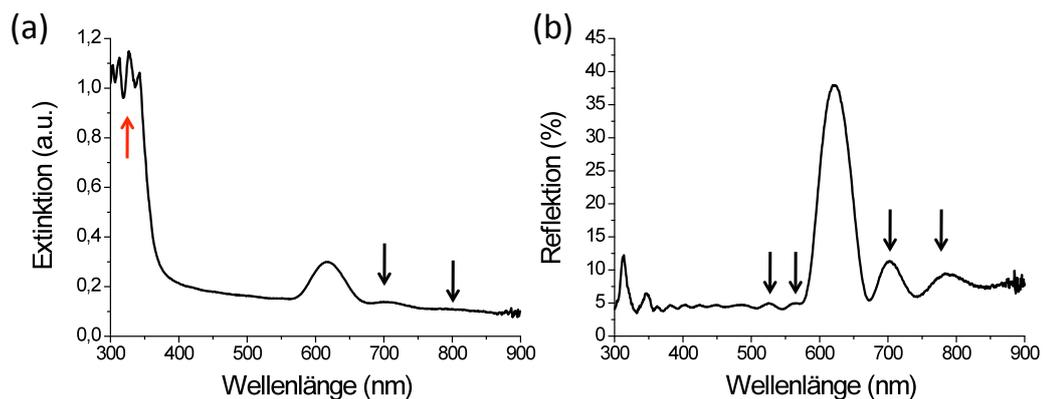
#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide

---

Vergrößerungen durch eine rote Linie eingerahmt. Für die Ausdehnung der gequollenen hydrophilen Bereiche - angedeutet durch eine schwarze Linie - wurden die in den Quelleexperimenten festgestellten Verhältnisse angenommen (vgl. Abbildung 4.17 (e)). Der Platzbedarf dieser gequollenen Kolloidbereiche äußert sich auch in der Verteilung der sichtbaren PS-Halbkugeln auf der Oberfläche. Die hier beobachtbare Orientierung amphiphiler Partikel ist ein erster Schritt in Richtung einer kontrollierten Kristallisation der Kolloide an der Grenzfläche und damit zur Bildung geordneter Überstrukturen aus funktionellen formanisotropen Dimeren.

## 4.3. Funktionelle formanisotrope Kolloide mit Größen im Submikrometerbereich

Für eine Vielzahl von Anwendungen beispielsweise im biologischen Bereich oder in der Photonik werden vor allem anisotrope Partikel mit Größen im Submikrometerbereich benötigt.<sup>21, 184, 185</sup> Die Herstellung solcher Kolloide durch Quellen und Entmischen vernetzter Polystyrolkolloide wurde durch Mock und Mitarbeiter berichtet.<sup>61</sup> Da der Vernetzungsgrad mit dem Volumen, also mit dem Kubus des Radius skaliert, die Benetzbarkeit des Saatpartikels aber von der Oberfläche und damit vom Quadrat des Radius abhängig ist, sind die Reaktionsparameter bei kleineren Saatpartikeln entsprechend anzupassen. Im Vergleich zu Reaktionsparametern größerer Partikel wurden bei dieser Publikation hohe Vernetzungsgrade und stark hydrophile Saatpartikeloberflächen als besonders wichtig erachtet. Sowohl die hier berichteten Parameter als auch die Erfahrungen aus den vorherigen Abschnitten wurden genutzt, um das Konzept der Kolloidsynthese auf kleinere Partikel zu übertragen. Als Saatpartikel dienten vernetzte PMMA-Kolloide, die mit Acrylsäure (5 Vol.% bezogen auf die restliche Monomermenge) über eine emulgatorfreie Emulsionspolymerisation copolymerisiert wurden. Die dabei entstehende Polyacrylsäure stabilisiert die Partikel zusätzlich und ermöglicht die Erzeugung monodisperser Kolloide mit hohen Vernetzeranteilen, die die angesprochenen Anforderungen einer starken Vernetzung und einer hydrophilisierten Kolloidoberfläche bei einem geringen synthetischen Aufwand in sich vereinen. Abbildung 4.28 zeigt die optischen Charakteristika eines Opalfilms, der aus stark vernetzten (5 mol% EGDMA) Kugeln mit PAA-Schale hergestellt worden ist. Die im Kapitel 2.2.1 beschriebenen Merkmale hoher Kristallqualität (FP-Interferenzen, schmale und intensive Bragg-Bande, ausgeprägte Reflexe höherer Ordnung) sind deutlich zu erkennen. Für die anschließenden Saatpolymerisationen wurden Partikel mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden verwendet. Darüber hinaus wurden andere Faktoren wie die Zusammensetzung der zur Quellung und Polymerisation genutzten Monomere, der pH-Wert der Reaktionsmischung sowie das Verhältnis zwischen Saatpartikel und Monomermenge variiert. Die Reaktionsparameter einiger Ansätze sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Bei einigen dieser Ansätze wurden Rührfische, bei anderen KPG-Rührer verwendet. Mit der Verwendung des KPG-Rührers wurde auf die Tatsache Rücksicht genommen, dass bei vielen Ansätzen ein großer Teil des entstehenden Polymers, nämlich bis zu 70% der Gesamtpolymermenge, nicht in die Kolloide eingebaut wurde, sondern als Feststoff ausfiel. Eine gute Durchmischung der Dispersion sollte hiermit in jedem Falle sichergestellt werden. Der Grund für den Ausfall einer solch großen Menge an Polymer ist in den hohen Quellverhältnissen zwischen Monomer und Saatpartikeln und vermutlich auch im hohen Volumenanteil des Monomers in der Dispersionsphase zu suchen. Das hohe Quellverhältnis ist nötig, um die Partikel ausreichend mit Monomer zu quellen. Eine Verbesserung



**Abbildung 4.28.**

Transmissions- (a) und Reflektionsspektrum (b) eines Opales aus stark vernetzten PMMA-Kolloiden (Ansatz P20 aus Tabelle 2.5 und Tabelle 4.6). Die hohe Qualität des Opalfilms und damit auch die Monodispersität der Kolloide zeigt sich in der starken Ausprägung der Bragg-Reflexe höherer Ordnung (roter Pfeil) und in den FP-Interferenzen (schwarze Pfeile).

der Reaktionsbedingungen kann allerdings dadurch erreicht werden, dass Quellung und Polymerisation der Partikel unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Die Kolloide aus Ansatz SP1-P20 und SP2-P20 wurden mit einem Monomeranteil von 20 Vol.% am Gesamtvolumen bei Raumtemperatur gequollen und vor der Polymerisation mit Dispersionsmittel auf zwei zu eins verdünnt. Verluste durch Adsorption gequollener Saatpartikel an ausfallendem Polymer konnten hiermit reduziert werden.

Zur Analyse von Form und Größenverteilung der hergestellten Partikel wurden elektronenmikroskopische Methoden (SEM, TEM) sowie ein Particle Sizer genutzt. Die Messung mit dem Particle Sizer beruht auf der Auswertung von bei einem Winkel von  $90^\circ$  aufgenommenen Lichtstreuendaten. Für die Auswertung wird eine sphärische Kolloidform angenommen. Obwohl die Messdaten dementsprechend per se eine geringe Aussagekraft besitzen, sind sie in der Tabelle angegeben. Die Größen unterscheiden sich erwartungsgemäß von den durch die Ausmessung von SEM-Bildern festgestellten. Bemerkenswert sind allerdings die bei einigen Ansätzen über die mit dem Particle Sizer gemessenen Daten ermittelten niedrigen PDI-Werte. Die Fluktuation der Lichtstreuintensität ist auf die Diffusion der Partikel zurückzuführen. Geht man davon aus, dass das Diffusionsverhalten von Kolloiden gleicher Form und Größe gleich ist, so sind diese niedrigen PDI-Werte ein Indiz für die hohe Monodispersität der entsprechenden Kolloide. Die engen Größenverteilungen dieser Chargen lassen sich auch durch die elektronenmikroskopischen Messungen bestätigen.

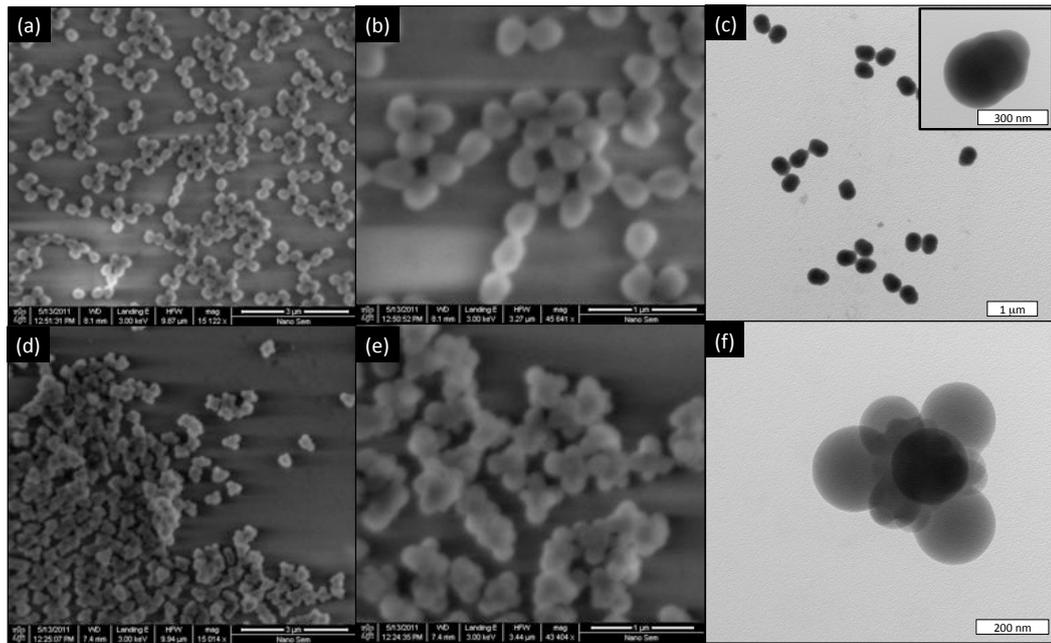
**Tabelle 4.6.**

Auswahl von Ansätzen zur Herstellung vernetzter Kolloide mit hydrophiler Oberfläche bzw. formanisotroper funktioneller Dimere im Submikrometerbereich. Die Saatpolymerisationen mit den vernetzten Kolloiden (Durchnummerierung: SP $\alpha$ -P $\beta$ ) wurden bei folgenden allgemeinen Bedingungen durchgeführt: 12-24 h Quellen, anschließend 12 h Polymerisation bei 80 °C in etwa 10 vol.-%iger wässriger Dispersion; die Reaktionsmischungen enthielten: 0,5 Gew.-% AIBN und 1 Gew.-% NaPSS (bezogen auf Monomer bzw. Lösungsmittelmenge). Alle weiteren Reaktionsbedingungen einschließlich der nominellen Quellverhältnisse sind bei den einzelnen Ansätzen notiert.

Ansatz	Ansatzgröße	Monomermischung (Anteile in mol%)	Kugelgröße	$\lambda_{\max}$
P20	150 mL	10 mL MMA(95), EGDMA (5), 0,5 mL AA	276 nm	615 nm
P27	150 mL	10 mL MMA(98), EGDMA (2), 0,5 mL AA	265 nm	589 nm
P28	150 mL	10 mL MMA(95), EGDMA (5), 0,5 mL AA, 10 mg NBD-MAEM	247 nm	550 nm
Ansatz	Reaktionsbedingungen	SEM-Analyse Morphologie, Kolloidgröße / -länge (Aspektverhältnis)	Particle Sizer Durchmesser PDI	
SP1-P20 <sup>a</sup>	St (4 zu 1), Rührfisch	eiförmig, $\approx$ 360 nm (1,3)	420 nm	1,00
SP2-P20 <sup>b</sup>	St (4 zu 1), Rührfisch	kolloidale Cluster, $\approx$ 500 nm	500 nm	8,23
SP1-P27 <sup>a</sup>	St (79), 4CMS (19), DVB (2) (4 zu 1), Rührfisch	eiförmig, $\approx$ 640 nm (1,2) + sphärisch, 700 bis 1100 nm	755 nm	2,99
SP2-P27 <sup>c</sup>	St (79), 4CMS (19), DVB (2) (4 zu 1), KPG-Rührer	sphärisch, 200 bis 800 nm	394 nm	6,83
SP3-P27 <sup>a</sup>	St (2 zu 1), Rührfisch	sphärisch, $\approx$ 240 nm	460 nm	8,57
SP4-P27 <sup>d</sup>	St (2 zu 1), Rührfisch	sphärisch, $\approx$ 300 nm	802 nm	4,48
SP1-P28 <sup>c</sup>	St (79), 4CMS (19), DVB (2) (4 zu 1), KPG-Rührer	formanisotrop, 500 bis 600 nm (1,8) + sphärisch, $\approx$ 300 nm	305 nm	4,63
SP2-P28 <sup>c</sup>	tBMA (4 zu 1), KPG-Rührer	eiförmig, $\approx$ 340 nm (1,2)	344 nm	1,08
SP3-P28 <sup>a</sup>	St (5 zu 1), KPG-Rührer	eiförmig, $\approx$ 390 nm (1,2)	397 nm	1,04

<sup>a</sup>pH = 4<sup>b</sup>in 1 M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (pH = 9)<sup>c</sup>Reaktionsmischung mit verdünnter Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösung auf pH = 9 gebracht<sup>d</sup>in 0,1 M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung; Zusatz von etwa 0,5 Gew.-% Hydrochinon

#### 4. Funktionelle formanisotrope Kolloide



**Abbildung 4.29.**

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von formanisotropen Kolloiden im Submikrometerbereich. Formanisotrope Kolloide aus Ansatz SP1-P20 (a) bis (c) und kolloidale Cluster aus Ansatz SP2-P20 (d) bis (e). Die Abbildungen (c) und (f) zeigen TEM-Aufnahmen, die anderen Abbildungen SEM-Aufnahmen.

Geringe Vernetzergehalte in den Saatpartikeln führen zu sphärischen Kolloiden, und gerade bei höheren Quellverhältnissen und erhöhtem Salzgehalt zu polydispersen Dispersionen (s. Ansätze SP $\alpha$ -P27). Saatpartikel mit 5 mol% EGDMA können dagegen zu engverteilten formanisotropen Kolloiden umgesetzt werden. Auch der Einbau funktioneller Monomere wie NBD-MAEM, *t*BMA oder 4CMS ist möglich. In Abbildung 4.29 sind SEM und TEM Aufnahmen der Ansätze SP1-P20 und SP2-P20 aus Tabelle 4.6 abgebildet. Der erste Ansatz (SP1-P20) zeigt formanisotrope Kolloide (SEM), deren Struktur als fast symmetrische Dimere im TEM besser sichtbar ist. Ansatz SP2-P20 dagegen besteht aus Clustern, die im Schnitt etwa doppelt so groß sind. Im Unterschied zum vorherigen Ansatz wurde in 1M Natriumhydrogencarbonatlösung umgesetzt. Der Zusatz von Natriumhydrogencarbonat war dabei ursprünglich zur Stabilisierung der Partikel durch Deprotonierung der Polyacrylsäure auf der Oberfläche der Kolloide gedacht. Die Bildung der kolloidalen Cluster kann auf die Entmischung der Partikel unter Bildung mehrerer Ausbuchtungen auf der extrem hydrophilen Oberfläche zurückzuführen sein, ein anderer möglicher Grund ist eine Verringerung der Kolloidstabilität durch den erhöhten Salzgehalt. In den SEM- und TEM-Aufnahmen konnten Kolloidcluster unterschiedlicher Formen detektiert werden, die aus einer variablen Anzahl und Anordnung von Kugeln oder Halbkugeln zusammengesetzt sind. Die Größe der Kolloidcluster erschien unter dem Elektronenmikroskop relativ

engverteilt (s. Abbildung 4.29 (d)), der hohe PDI-Wert aus der Particle-Sizer-Messung kann also auch auf den unterschiedlichen Clusterformen beruhen. Die Ursache für die Bildung dieser Partikel wurde nicht weiter untersucht, sicherheitshalber wurden allerdings für weitere Experimente statt der 1M Natriumhydrogencarbonatlösung nur geringe Zusätze von Natriumhydrogencarbonat oder Dinatriumhydrogenphosphat zur Einstellung des pH-Wertes genutzt.

Geht man davon aus, dass der Partikelbildungsmechanismus der vorgestellten Partikel nach dem gleichen Prinzip abläuft wie derjenige der Dimere in den Abschnitten 4.1 und 4.2, d. h. dass sich das zur Quellung verwendete Polymer überwiegend in der durch Entmischung entstehenden Domäne anreichert, sollte eine nachträgliche Funktionalisierung auch solcher Partikel erreichbar sein. Damit ergeben sich ganz neue Anwendungsbereiche für die formanisotropen Partikel in den eingangs angesprochenen Feldern.



## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollten mit Hilfe von Heterophasenpolymerisationstechniken Polymerkolloide unterschiedlicher Form und Größe hergestellt werden, die sich als Bausteine definierter Überstrukturen eignen. Hierbei wurden zwei Arten von Kolloiden bearbeitet. Monodisperse sphärische Kolloiden dienten zur Herstellung von Polymeropalen und invertierten Opalen, deren Eigenschaften für eine Anwendung in zwei unterschiedlichen Solarzellensystemen optimiert werden sollten. Darüber hinaus sollten Strategien zur Synthese funktionalisierbarer formanisotroper Kolloide entwickelt werden, die eine Orientierung derselben ermöglichen.

Die Anwendung photonischer Kristalle aus Polymerkolloiden als Selektivreflektoren in Solarzellen setzte eine hohe Reflektivität derselben in definierten Wellenlängenbereichen voraus. Um die Reflektionswellenlänge der Opale auf den gewünschten Wellenlängenbereich einzustellen, mussten Polymerkolloide unter präziser Kontrolle der Kolloidgröße erzeugt werden. Dies gelang durch die Regulierung der Prozessparameter der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation (SFEP) sowie durch die Verwendung von Fütterungspolymerisationen. Hiermit konnten monodisperse Kolloide im Größenbereich von etwa 150 bis etwa 700 nm hergestellt werden, deren Opalfilme Reflektionswellenlängen von 300 bis 1500 nm abdecken. Die Größe der Kolloide wurde dabei durch die Menge des zugegebenen Monomers eingestellt. Die Polymerisationsparameter wurden auch auf die Synthese von vernetzten PMMA-Kolloiden sowie von Kern-Schale-Kolloiden aus PMMA und PGMA angewendet, mit denen Opalfilme mit erhöhter thermischer und chemischer Stabilität erzeugt werden konnten.

Um aus diesen Kolloiden hochwertige Opalfilme herzustellen, wurde überwiegend die Methode der vertikalen Kristallisation genutzt. Damit konnten mehrere Quadratzentimeter große Opalfilme mit homogenen Schichtdicken aus Kolloiden unterschiedlicher Größe auf Glas präpariert werden. Die Schichtdicke dieser Opalfilme ließ sich durch die Kontrolle der Kristallisationsparameter einstellen. In bestimmten Parameterbereichen wurden dabei Opalfilme mit einer hohen Kristallqualität erhalten. Diese Filme zeigten starke Reflektivitäten von über 70% und eine wohlgeordnete kubische Kristallstruktur unter dem Elektronenmikroskop. Unterhalb einer Schichtdicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  wiesen die Opalfilme eine hohe Transparenz und eine mit der

Schichtdicke zunehmende Reflektion auf. Eine Untersuchung der Defektentwicklung zusammen mit der optischen Qualität der Opalfilme in Abhängigkeit der Schichtdicke ermöglichte eine Erklärung für die bei dickeren Filmen beobachtete Abnahme der Reflektivität. Während dabei dünne Filme aus Kristalliten bestehen, die überwiegend mit der 111-Ebene senkrecht zum Substrat orientiert sind, führte der Trocknungsprozess bei sehr dicken Filmen zu Kristalliten mit unterschiedlichen Orientierungen relativ zum Substrat und damit zu einer Zunahme der Streuung. Diese Effekte limitieren die maximal erreichbare Reflektivität der über vertikale Kristallisation hergestellten Opalfilme. Für die Erzeugung dünner Opalfilme auf Substratmaterialien, die in den Solarzellensystemen Verwendung finden, erwies sich die Methode aufgrund der Homogenität der Filme, der Möglichkeit der Schichtdickenkontrolle und der durch UV-Vis- und SEM-Messungen bestätigte hohen Qualität derselben allerdings als sehr geeignet. Hochwertige Opalfilme konnten dabei auch auf PMMA- und FTO-beschichteten Glaträgern erzeugt werden. Daneben wurde eine Methode entwickelt, definierte Bereiche eines Substrates über das Aufschleudern von Kolloiddispersionen mit unterschiedlich dicken Opalfilmen zu beschichten. Strukturierte Opalfilme konnten hier durch einfaches Abkleben bestimmter Substratbereiche innerhalb weniger Minuten erzeugt werden.

Einige Opalfilme wurden durch Justierung der Kolloidgröße und Optimierung der Kristallisationsbedingungen für die Anwendung in einem Fluoreszenzkonzentratorsystem angepasst. Die Konzentration der Fluoreszenz beruht in diesem System darauf, dass das durch die im Fluoreszenzkonzentrator (Fluko) integrierten Farbstoff emittierte Licht über interne Totalreflektion an die Kanten des Konzentrators geleitet wird. Lichtverluste, die unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflektion auftreten, sollten durch einen im Absorptionsbereich des Farbstoffes transparenten und im Emissionsbereich des Farbstoffes reflektierenden Opalfilm verringert werden. Obwohl es gelang, die Reflektionswellenlänge der Opalfilme präzise auf die Emissionsbande des Farbstoffes einzustellen, konnte eine solche Effizienzsteigerung nicht erreicht werden. Neben den angesprochenen Limitierungen in der erreichbaren Opalfilmqualität können Lichtverluste durch einen Angleich des Brechungsindex zwischen Fluko und dem sich direkt daran anschließenden Opalfilm als problematische Faktoren angenommen werden. Ein möglicher Lösungsansatz wurde in dieser Arbeit durch die Herstellung freistehender Filme aus thermisch vernetzten PMMA-co-GMA Kolloiden vorgestellt, die mit Hilfe von Abstandshaltern auf einen Fluko aufgebracht werden können.

Zur Integration von Opalfilmen als Selektivreflektoren in Tandemsolarzellen war neben der Einstellung der Reflektionswellenlänge die Sicherstellung der elektrischen Kontaktierung zwischen den beiden Absorberschichten nötig, d. h. der Selektivreflektor musste eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Um dieses Ziel zu erreichen wurden die Hohlräume der kubisch-

---

dichtest gepackten Kolloide in den Polymeropalen mit Hilfe von Sol-Gel und CVD-Verfahren mit halbleitenden Materialien gefüllt und die Kolloide anschließend herausgelöst. Die so erzeugten invertierten Opale aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  wurden mit Hilfe spektroskopischer und elektronenmikroskopischer Methoden charakterisiert. Hierbei erwies sich der CVD-Prozess zur Erzeugung hochwertiger invertierter  $\text{ZnO}$ -Opalfilme als besonders geeignet. Der Füllgrad der Zwischenräume in den als Templat verwendeten PMMA-Opalen konnte dabei direkt mit der Verschiebung der Reflektionswellenlänge während des Einfüllprozesses korreliert werden, was eine gute Kontrolle des Prozesses ermöglichte. Hierdurch konnten nicht nur Opalreplika mit hohen Reflektivitäten erzeugt, sondern auch deren Reflektionswellenlänge präzise eingestellt werden. Die Leitfähigkeit der Strukturen wurde mit Hilfe der Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie untersucht. Auf FTO-beschichteten Glaträgern präparierte  $\text{ZnO}$ -Replika zeigten dabei eine homogene elektrische Kontaktierung zum Substrat. Wege zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine Erhöhung der Calciniertemperatur und eine damit verbundene Vergrößerung der  $\text{ZnO}$ -Kristallitgröße oder durch Dotierung mit Aluminium wurden in diesem Zusammenhang ebenfalls aufgezeigt.

In einem weiteren Schritt wurde die elektrische Leitfähigkeit der  $\text{ZnO}$ -Replika zur Erzeugung hierarchischer Strukturen ausgenutzt. Diese wurden durch Elektroabscheidung von  $\text{ZnO}$ -Nanokristallen in und auf invertierten  $\text{ZnO}$ -Opalen realisiert. Das Wachstum dieser Strukturen konnte dabei zum einen durch elektronenmikroskopische Aufnahmen, zum anderen durch eine durch die Erhöhung des effektiven Brechungsindex bedingte Verschiebung der Reflektionswellenlänge nachgewiesen werden. Die so erzeugten modifizierten Opalreplika sind aufgrund ihrer vergrößerten Oberfläche, der periodischen Struktur und der guten elektrischen Kontaktierung beispielsweise als Trägermaterialien für Katalysatoren oder als Sensorsysteme von Interesse.

Im dritten Teil der Arbeit wurden neue Methoden zur Herstellung funktionalisierbarer formanisotroper Kolloide untersucht. Auf der Basis von Vorarbeiten zur Erzeugung formanisotroper Kolloide durch Quellung und Entmischung leicht vernetzter Polymerpartikel wurden zunächst Kolloide unterschiedlicher Größe synthetisiert, die aus zwei interpenetrierenden Halbkugeln aus Polystyrol bestehen. Die Prozessparameter konnten daraufhin auch auf verschiedene funktionelle Monomere übertragen werden. Unter anderem gelang es, Glycidyl-, Alkin- und Carbonsäuregruppen in die Partikel einzubringen, was eine nachträgliche Funktionalisierung derselben ermöglichte. Eine Reihe von Untersuchungen mit Hilfe des Licht- und des Fluoreszenzmikroskops zeigten, dass sich je nach Synthesestrategie diese funktionellen Monomere entweder in der einen oder der anderen Halbkugel anreichern lassen. So konnten beispielsweise Dimere erzeugt werden, die auf der einen Seite aus einem hydrophoben Polymer und auf der anderen Seite aus einem stark gequollenen Hydrogel bestehen. Darüber hinaus zeigte sich in Markie-

rungsexperimenten mit funktionellen Farbstoffen eine Anreicherung der Fluoreszenz auf einer bestimmten Seite der Kolloide. Das Konzept zeigt dadurch nicht nur Potential, funktionalisierbare formanisotrope Partikel herzustellen, sondern auch mehrere Bereiche dieser Partikel unabhängig voneinander zu adressieren. Wege zur Erzeugung formanisotroper Tri- und Multi-mere unter Ausnutzung der sich dadurch bietenden Möglichkeiten werden am Ende der Arbeit aufgezeigt.

Während sich Dimere mit Größen im Mikrometerbereich leicht unter dem Licht- oder Fluoreszenzmikroskop untersuchen lassen und sich damit z. B. zur Überprüfung von Funktionalisierungsexperimenten besonders anbieten, konnte auch demonstriert werden, dass sich das Synthesekonzept auf die Erzeugung kleinerer Dimere in der Größenordnung von mehreren hundert Nanometern übertragen lässt. Durch Quellen und Polymerisieren stark vernetzter PMMA-Partikel wurden dabei formanisotrope Partikel synthetisiert, in die sich funktionelle Monomere wie *t*BMA einbauen ließen.

Die Verwendung dieser formanisotropen Kolloide als Bausteine definierter Überstrukturen setzt voraus, dass deren Orientierung während der Kristallisation kontrolliert werden kann. Durch die Funktionalisierbarkeit der Dimere ist die Möglichkeit, auf die Orientierung der Partikel Einfluss zu nehmen, gegeben. In Experimenten, die am Ende der Arbeit durchgeführt wurden, konnte die Ausrichtung funktioneller Dimere an Grenzflächen beobachtet werden. In Fortführung dieser ersten Experimente wäre die Erzeugung von Monolagen aus orientierten Dimeren auf dem LB-Trog eine Möglichkeit, geordnete zweidimensionale Kristalle aus formanisotropen Kolloiden zu realisieren.

# 6. Experimenteller Teil

## 6.1. Verwendete Geräte

### Kernresonanz-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren wurden mit einem AC-300-Spektrometer von Bruker aufgenommen, die  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektren mit einem Bruker DRX-400-Spektrometer. Die Spektren wurden mit der Software ACDLabs 9.0 ACD 1D NMR Manager bearbeitet.

### IR-Spektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer Vector 22 von Bruker mit integrierter ATR-Einheit aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS 3.1.

### UV-Vis-, NIR- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte mit dem Scanning-Spektrometer UV-2102 PC der Firma Shimadzu. Die Auswertung wurde mit der Software UV 2101/3102 PC 3.0 durchgeführt. Opalfilme mit Bragg-Banden über 900 nm wurden mit einem Jasco V 570-Spektrometer vermessen. Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde ein Perkin Elmer LS50B benutzt.

Die diffuse Reflektion der Opalfilme wurde mit einem Cary500i UV-Vis/NIR-Spektrometer der Firma Varian mit integrierter Ulbrichtkugel von [REDACTED] [REDACTED] (ISE Freiburg) gemessen.

### **Massenspektrometrie**

Die Aufnahme der FD-Massenspektren erfolgte durch die Abteilung für Massenspektrometrie am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz auf einem Finnigan MAT-95-Massenspektrometer.

### **Elektronenmikroskopische Aufnahmen**

Zur Oberflächenanalyse wurden ein Zeiss LEO 1530 Rasterelektronenmikroskop, ein FEI Nova Nano FEG-SEM 630 sowie ein FEI Nova 600 Nanolab genutzt. Die verwendeten Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 3 und 5 keV. Die TEM-Aufnahmen erfolgten mit einem Phillips EM-420 mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode mit 120 keV Beschleunigungsspannung als Elektronenquelle.

### **Filmdicken- und Kontaktwinkelmessungen**

Opalfilmdicken wurden mit einem KLa-Tencor P16+ Profilometer bestimmt. Kontaktwinkel von zur Opalfilmkristallisation verwendeten PMMA-Substraten wurden über die Sessile-Drop-Methode<sup>186</sup> mit Reinstwasser an einem Kontaktwinkelmikroskop des Typs OCA20 der Firma Dataphysics gemessen.

### **Optische Mikroskopie, Fluoreszenzmikroskopie und Fotografie**

Die optischen Mikroskopmessungen wurden an einem Opus BX-51 Mikroskop durchgeführt, die Fotografien unter dem optischen Mikroskop erfolgten mit einer CCD-Kamera ColorView III. Die thermische Stabilität der Opalfilme wurde durch Erhitzen derselben in einer Linkam ITS350 Heizkammer und Beobachtung durch das oben genannte optische Mikroskop untersucht. Die verwendete Heizrate betrug 4 °C/min.

Ein Opus BX-53 mit einer integrierenden Olympus XC 30 CCD-Kamera diente zur Aufnahme fluoreszenzmikroskopischer Bilder. Zur Anregung wurde eine 100 W Quecksilberhochdruckdampfampe (Olympus U-RFL-T) mit drei unterschiedlichen Filtersystemen (Emissionsbereiche: Blau (etwa 410-480 nm), Grün (etwa 510-540 nm), Rot (etwa 570-620 nm)) verwendet.

Fotografische Aufnahmen erfolgten mit einer Spiegelreflexkamera der Firma Sony (Sony  $\alpha$  DSLR-A300).

### **Größenbestimmung über Dynamische Lichtstreuung (Particle Sizer)**

Die Messungen wurden von [REDACTED] [REDACTED] an einem Nicomp 380 (Nicomp Particle Sizing Systems, USA) durchgeführt. Gearbeitet wurde bei einem Rückstreuwinkel von 90°. Etwa 40 µL der wässrigen Kolloiddispersionen wurde hierzu durch Zugeben von etwa 1 mL Wasser verdünnt und in einer Polystyrol-Einweg-Küvette bei 20 °C vermessen.

### **Messungen mit dem Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop**

Die Analysen mit dem Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskop erfolgten durch [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] an einem Molecular Force Probe 3D Stand alone (MFP3D-SA) der Firma Asylum Research (Santa Barbara, USA) mit PtIr beschichteten Cantilevern (PPP-EFM, Nanosensors, Schweiz) bei einer nominellen Kraftkonstante von 2,8 N/m. Die Experimente wurden im Contact Mode durchgeführt, wobei der durch die Probe fließende Strom simultan gemessen wurde.

### **Röntgendiffraktometrie**

XRD-Messungen wurden an einem Bruker AXS D8 Discover Diffraktometer von [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] durchgeführt und von [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] ausgewertet.

### **Röntgenspektroskopie**

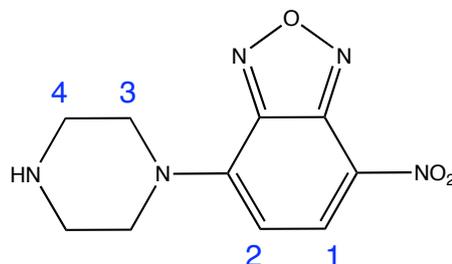
EDX-Messungen erfolgten an einem JEOL 8900 Electron Probe Microanalyzer durch [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] am Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz. Einige Proben wurden auch mit EDX-Detektoren von Elektronenmikroskopen der Typen FEI Nova 600 NanoLab und Hitachi Tabletop SEM TM-3000 untersucht.

### 6.2. Verwendete Chemikalien

Alle für die Synthese verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden kommerziell erworben (ABCR, Acros, Aldrich, Fisher Scientific, Fluka, 3M) und falls nicht anders angegeben ohne Reinigung verwendet. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet. Reinstwasser wurde aus einer Milli-Q Anlage (Millipore) gewonnen. Das fluorierte Lösungsmittel Novec™ HFE-7200 wurde von der Firma 3M bezogen. Es besteht aus einer Mischung von 20% 2-(Ethoxydifluoromethyl)-1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan und 80% 1-Ethoxy-1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutan. Styrol wurde vor Gebrauch mit verdünnter Kalilauge extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Die Initiatoren 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) und 2,2'-Azobis-2,4-Dimethylvaleronitril (Wako V-65) wurden aus Diethylether umkristallisiert. Das Kupplungsreagenz DMTMMCl<sup>174</sup> wurde dankenswerterweise von ■■■■■ ■■■■■ zur Verfügung gestellt. Pentafluorphenylmethacrylat (PFPMA) und Pentafluorphenylacrylat (PFPA) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.<sup>187</sup> Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 58 bis 62 °C wurde von Acros bezogen und für Grenzflächenexperimente eingesetzt (s. Abschnitt 6.8). Dünnschichtchromatographische Analysen erfolgten auf kieselbeschichteten Aluminiumfolien 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck. Für die säulenchromatographische Reinigung verwendete man Silicagel der Firma Machery-Nagel (0,063-0,2 mm / 70-230 mesh). Zur Dialyse wurden Membranen der Firma Spectra/Por® (MWCO: 6-8,000) genutzt.

## 6.3. Synthese der Farbstoffe

### 4-Pyperazyl-7-nitrobenzofurazon (Pip-NBD)<sup>188</sup>



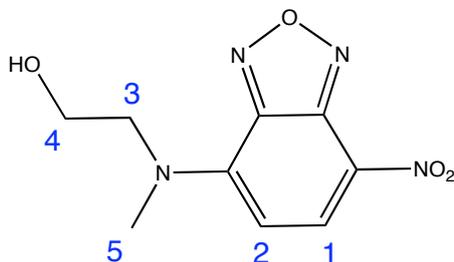
Eine Lösung von 1 g (5 mmol) 4-Chlor-7-nitrobenzofurazon (NBD-Cl) in 10 mL trockenem THF wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1,34 g (15,56 mmol) Piperazin in 15 mL THF versetzt. Man rührte die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wurde in einer Mischung von Methanol und Aceton (1 zu 1; ca. 10 mL) aufgeschlämmt, mit 250 mL Dichlormethan versetzt und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (88%) rotes Pulver.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  = 8,46 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 1H;  $H_1$ ), 6,63 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 1H;  $H_2$ ), 4,15 (t,  $J$  = 5,2 Hz, 4H;  $H_3$ ), 3,06 (t,  $J$  = 5,2 Hz, 4H;  $H_4$ ) ppm.

FTIR (Feststoff, ATR),  $\tilde{\nu}$  = 3350 (m,  $\nu(N-H)$ ), 2970, 2900 (s,  $\nu(CH_2)$ ), 1602 (m,  $\nu(C = N)$ ), 1522 (s,  $\nu(N = O)$ ), 1427, 1278, 1252, 1044, 865, 794  $cm^{-1}$ .

FD-MS:  $m/z$  (%) = 249,4 ([M], 100), 250,4 ([M+H]<sup>+</sup>, 11), 500,7 (2 × [M+H]<sup>+</sup>, 1).

**2-(Methyl-(7-Nitrobenzofurazon-4-yl)-amino)-ethanol (NBD-MAE)**

1 g (5 mmol) 4-Chlor-7-nitrobenzofurazon (NBD-Cl) wurden in 10 mL trockenem THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 1,13 g (15 mmol) 2-Methylaminoethanol in 15 mL THF versetzt. Die gelbliche Reaktionsmischung verfärbte sich dabei rötlich und es fiel etwas Feststoff aus. Nach dreißigminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in einer Mischung aus Methanol und Aceton (1 zu 1; ca. 10 mL) aufgeschlämmt und mit 100 mL Dichlormethan versetzt. Diese Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten, der aus Ethanol umkristallisiert wurde.

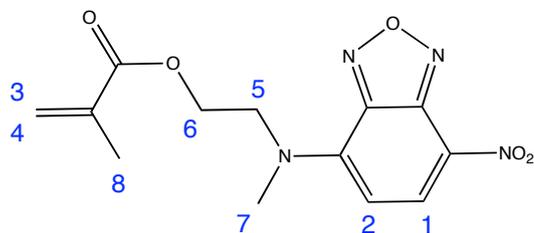
Ausbeute: 740 mg (62%) orangefarbene Nadeln.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, MeOD),  $\delta$  = 8,50 (d,  $J$  = 9,2 Hz, 1H;  $H_1$ ), 6,40 (d,  $J$  = 9,2 Hz, 1H;  $H_2$ ), 4,29 (br, 2H;  $H_3$ ), 3,91 (t,  $J$  = 5,5 Hz, 2H;  $H_4$ ), 3,57 (s, 3H;  $H_5$ ) ppm.

FTIR (Feststoff, ATR),  $\tilde{\nu}$  = 3450 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2900 (m,  $\nu(\text{CH}_2)$ ), 1605 (s,  $\nu(\text{C} = \text{N})$ ), 1556, 1530 (s,  $\nu(\text{N} = \text{O})$ ), 1430, 1256, 1204, 1064, 1037, 918, 739  $\text{cm}^{-1}$ .

FD-MS:  $m/z$  (%) = 238,2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100), 239,3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 6).

## 2-(Methyl-(7-Nitrobenzofurazon-4-yl)-amino)-ethyl-2-methylmethacrylat (NBD-MAEM)<sup>189</sup>



0,5 g (2,1 mmol) NBD-MAE wurden in 50 mL trockenem THF durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Die Lösung wurde mit 280 mg Triethylamin versetzt und anschließend wurden 330 mg Methacrylsäurechlorid in 10 mL THF langsam zugetropft. Man rührte über Nacht bei Raumtemperatur und zog das Lösungsmittel ab. Der orangerote Rückstand wurde durch säulenchromatographische Trennung mit einer Mischung aus Cyclohexan und Aceton (2 zu 1) gereinigt.

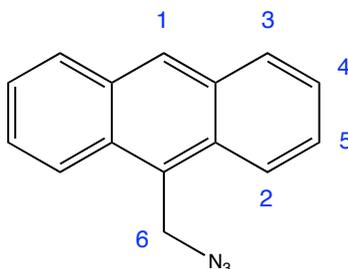
Ausbeute: 234 mg (36%) orangerotes Pulver,  $R_f$  (Cyclohexan/Aceton 2 zu 1) = 0,28.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  = 8,44 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 1H;  $H_1$ ), 6,19 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 1H;  $H_2$ ), 5,93 (br, 2H;  $H_3$ ), 5,52 (dq,  $J$  = 4,9, 1,1 Hz, 2H;  $H_4$ ), 4,55-4,50 (m, 4H;  $H_5$ ,  $H_6$ ), 3,49 (s, 3H;  $H_7$ ), 1,82 (t,  $J$  = 1,1 Hz, 3H;  $H_8$ ) ppm.

FTIR (Feststoff, ATR),  $\tilde{\nu}$  = 2964 (m,  $\nu(\text{CH}_2)$ ), 1819 (m,  $\nu(\text{CO} - \text{O})$ ), 1718 (s,  $\nu(\text{C} = \text{O})$ ), 1611 (s,  $\nu(\text{C} = \text{N})$ ), 1555 (s,  $\nu(\text{N} = \text{O})$ ), 1497, 1427, 1290, 1145, 999, 815, 735  $\text{cm}^{-1}$ .

FD-MS:  $m/z$  (%) = 306,4 ([M], 100), 307,4 ([M+H]<sup>+</sup>, 11).

### 9-Azidomethylantracen ( $N_3$ -MA)<sup>190</sup>



Eine Dispersion von 2 g (8,82 mmol) 9-Chlormethylantracen, 0,142 g (0,44 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) und 0,632 g (9,7 mmol) Natriumazid in 80 mL trockenem Dimethylformamid wurde für 3 h bei 80 °C unter Argon gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und über eine Säule filtriert.

Ausbeute: 2,02 g (98%) gelbes Pulver,  $R_f$  (Dichlormethan) = 0,83.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 8,53 (s, 1H;  $H_1$ ), 8,30 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H;  $H_2$ ), 8,07 (d, 8,8 Hz, 2H;  $H_3$ ), 7,62 (mc, 2H;  $H_4$  o.  $H_5$ ), 7,52 (mc, 2H;  $H_4$  o.  $H_5$ ), 5,35 (s, 2H;  $H_6$ ) ppm.

FTIR (Feststoff, ATR),  $\tilde{\nu}$  = 2985 (m,  $\nu(CH_2)$ ), 2092, 2054 (s,  $\nu(C - N_3)$ ), 1684, 1653, 1570 (s,  $\nu(C = C)$ ), 1507, 1419, 1226, 1156, 1045, 858, 736 cm<sup>-1</sup>.

FD-MS:  $m/z$  (%) = 233,4 ([M], 100), 234,4 ([M+H]<sup>+</sup>, 15).

## 6.4. Synthese monodisperser Kolloide mittels SFEP

Die Synthese der für die Opalfilme verwendeten Kolloide erfolgte mit der Methode der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation (SFEP). Als Monomere wurden Methylmethacrylat (MMA), Glycidylmethacrylat (GMA), Natrium-*para*-Styrolsulfonat (NaPSS) und Acrylsäure (AA) verwendet. Bei einigen Ansätzen wurden Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) als Vernetzer und Toluol als Regler zugesetzt. Die Zusammensetzungen der verwendeten Monomermischungen finden sich in den Tabellen 2.1, 2.3, 2.4, 2.5 und 4.6. Die Polymerisationen erfolgten in Ansätzen von 24 mL bis 1200 mL Reinstwasser in entsprechen großen Kolben (50 bis 2000 mL). Die Initiatormenge ( $c = 12 \text{ mmol/L}$ ) und die im Verhältnis zur Wasservolumen eingesetzte Monomermenge wurde an die jeweilige Ansatzgröße angepasst. Bei einigen Ansätzen wurde das Wachstum der Kolloide durch Entnahme kleiner Dispersionsmengen und Vermessen der Bragg-Banden der hieraus kristallisierten Opalfilme überprüft. Da sich die Reaktionsbedingungen zu meist nur in der zugegebenen Monomermenge und der Art und Weise der Monomerzugabe unterschieden, sind im Folgenden typische Reaktionsführungen für Homo- und Copolymerisationen mit Ansätzen im 500 mL-Kolben angegeben.

### Allgemeine Vorschrift für die Homopolymerisation von MMA

In einem 500 mL-Dreihalskolben wurden 150 mL Reinstwasser vorgelegt. Man verschloss den Kolben mit einem Septum und entgaste für 30 min mit Stickstoff, wonach man den Inhalt auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzte. Es wurden 12 mL Methylmethacrylat durch das Septum zugespritzt und die Emulsion für weitere 30 min mit etwa  $400 \text{ Umin}^{-1}$  gerührt. Um die Polymerisation zu starten, wurden 5 mL einer 10 gew%-igen Kaliumperoxodisulfatlösung als Initiator zugefügt. Die Lösung wurde vorher ebenfalls für 30 min bei  $90^\circ\text{C}$  mit Stickstoff entgast. Die Emulsion wurde 2 h lang bei  $400 \text{ Umin}^{-1}$  bei dieser Temperatur gerührt, anschließend wurde das Septum entfernt und die Polymerisation durch Rühren unter Zuführung von Druckluft abgebrochen. Um grobe Verunreinigungen zu entfernen, wurde die noch warme Suspension filtriert. Das Filtrat wurde ein bis zweimal für 2 bis 10 min bei  $4000 \text{ Umin}^{-1}$  zentrifugiert, um farblosen Bodensatz abzutrennen. Danach wurde so lange zentrifugiert, bis sich eine klare Lösung über dem schillernden Bodensatz gebildet hatte (1 bis 3 h). Nach Abdekantieren der Lösung, redispersierte man den Bodensatz erneut in 60 mL Reinstwasser und wiederholte den Vorgang drei- bis viermal, um das Polymer vollständig von niedermolekularen Reaktionsrückständen zu reinigen. Die Aufbewahrung erfolgte als 5 bis 30 gew.%-ige wässrige Suspension. Die Ausbeute lag je nach abgetrennten Koagulat und Zentrifugat zwischen 50 und 90%.

### **Copolymerisation von MMA und EGDMA unter Zusatz von Toluol als Regler**

Nach der allgemeinen Vorschrift wurden 150 mL Reinstwasser im Kolben vorgelegt, entgast und auf 90 °C erhitzt, wonach eine Mischung von 10 mL Monomer (MMA und EGDMA) und 10 mL Toluol durch das Septum zugespritzt wurden. Der Anteil an EGDMA wurde hierbei zwischen 2,8 und 15 mol% variiert (vgl. Tabelle 2.5). Nach dreistündiger Polymerisation wurde der Kolben geöffnet und die Reaktionsmischung unter Einleitung von Druckluft für 1 h weitergerührt, um das Toluol und evtl. noch vorhandenes unumgesetztes Monomer zu entfernen. Die Kolloide wurden ebenfalls durch Filtrieren und Zentrifugieren gereinigt.

### **Bestimmung der Gelanteile vernetzter Kolloide**

Etwa 50 mg Polymerkolloide wurden in einem Zentrifugenglas mit 5 mL THF versetzt und 24 h bei Raumtemperatur auf einem Kreisschüttler (IKA-Vibrax VXR) bei  $100 \text{ Umin}^{-1}$  geschüttelt. Nicht aufgelöstes Polymer wurde anschließend abzentrifugiert, durch Aufschlämmen und Abzentrifugieren zweimal mit THF gewaschen, bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet und gewogen.

### **Fütterungspolymerisation zur Herstellung großer Kolloide**

Zur Herstellung von Kolloiden mit einem Durchmesser über 450 nm wurde ein Teil des Monomers auf vorher gebildete Polymerpartikel aufpolymerisiert. Dies geschah nach zwei Methoden. In Methode (a) wurden über SFEP hergestellte Polymerpartikel (zwischen 2 und 5 g) in Reinstwasser vorgelegt und mit 0,5 g KPS sowie 0,02 g NaPSS versetzt. Die Dispersion wurde entgast und auf 90 °C erhitzt, wonach das Monomer mit einer Spritzenpumpe der Firma Harvard Apparatus mit 2,5 mL/h zugeführt wurde. Die Polymerisation wurde 30 min nach Beendigung der Monomerzugabe durch Einblasen von Luftsauerstoff beendet und durch Filtration und Zentrifugieren gereinigt. In Methode (b) wurde das zusätzliche Monomer nach Beendigung der Partikelbildungsphase, der ersten Phase der Emulsionspolymerisation, entweder portionsweise oder kontinuierlich mit einer Spritzenpumpe zugesetzt. Eine typische Reaktionsführung mit portionsweiser Monomerzugabe sah folgendermaßen aus: 30 mL MMA werden gemäß der allgemeinen Vorschrift polymerisiert. Nach 1 h werden alle 45 min jeweils 15 mL Monomer, insgesamt 75 mL, durch das Septum zugesetzt. Nach der letzten Zugabe wird 1 h nachpolymerisiert, Luftsauerstoff eingeblasen und die Dispersion anschließend durch Filtration und Zentrifugieren gereinigt.

### **Herstellung von PMMA-co-GMA Kern-Schale-Kolloiden**

6 mL MMA wurden in 150 mL Reinstwasser vorgelegt, entgast und auf 80 °C erhitzt. Durch Zusatz von 5 mL 10%iger entgaster und erhitzter KPS-Lösung wurde danach die Polymerisation gestartet. Nach einer Stunde (Polymerisation des Kerns) wurden 0,6 mL GMA durch das Septum zugespritzt und die Polymerisation nach einer weiteren Stunde (Polymerisation der Schale) durch Einblasen von Luftsauerstoff beendet. Der Monomerumsatz wurde während der Reaktion durch Entnahme kleiner Dispersionsmengen und Analyse der hieraus kristallisierten Opalfilme mit dem UV-Vis-Spektrometer überprüft. Weitere Ansätze finden sich in der Tabelle 2.4.

## 6.5. Kristallisation zu Opalfilmen

Aus den hergestellten monodispersen Polymerkolloiden wurden mit verschiedenen Methoden und auf unterschiedlichen Substraten Opalfilme erzeugt. Als Substrate kamen dabei Objektgläser, PMMA-Platten, Fluoreszenzkollektoren aus PMMA sowie mit Indiumzinnoxid (ITO) und fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) beschichtete Gläser zum Einsatz. Die horizontale und vertikale Kristallisation sowie die Schleuderbeschichtung wurden vorwiegend zur Opalherstellung genutzt.

### Vorbereitung der Substrate

Die mit leitfähigen Oxiden beschichteten Gläser wurden mit Hellmanex®-Lösung im Ultraschallbad gereinigt, mit Reinstwasser, Aceton und Ethanol gewaschen und bis zum Gebrauch in Ethanol gelagert. Die Objektträger wurden ebenfalls mit Hellmanex®-Lösung behandelt und intensiv mit Reinstwasser gewaschen. Vor der Kristallisation wurden die Gläser für 2 h in einer 7,5 M Natriumhydroxydlösung hydrophilisiert, die beschichteten Träger durch fünfminütige Behandlung mit Sauerstoffplasma (90 W, 0,3 bar; Plasma Prep 5, Gala Instruments). Die Hydrophilisierung der Substrate ist unbedingt erforderlich, da sich ansonsten die für die Kristallisation im Meniskus verantwortlichen Kräfte an der Grenzfläche zwischen Substrat und Suspension nicht einstellen können. Gerade bei den PMMA-Trägern war eine sofortige Verwendung des Trägers nach der Hydrophilisierung nötig, da der Effekt der Plasmabehandlung relativ schnell wieder nachließ. Die PMMA-Träger wurden vor der Kristallisation für vier Minuten mit Sauerstoffplasma behandelt.

### Herstellung von Opalfilmen über horizontale Kristallisation

Die Kristallisation der Latizes zu Opalen erfolgte aus 3 bis 5 gew.%igen Suspensionen, von denen etwa 100 bis 200  $\mu\text{L}$  pro Quadratcentimeter (2-3 Tropfen auf einen halbierten Objektträger) mit einer Pipette auf die vorbehandelten Substrate aufgebracht und gleichmäßig verteilt wurden. Die mit der Suspension benetzten Substrate wurden anschließend mit einer Kristallisierschale bedeckt. Bei Raumtemperatur trockneten die Filme innerhalb von 6 bis 24 h. Zur Herstellung qualitativ besonders hochwertiger Filme wurden die auf die Substrate aufbrachten Suspensionen in eine Kammer über einer gesättigten Kaliumnitratlösung getrocknet. Durch die erhöhte Luftfeuchtigkeit in dieser Kammer (über 90%) trockneten die Filme besonders langsam und benötigten i. d. R. mehrere Tage bis zur vollständigen Kristallisation.

## Herstellung freischwimmender Opalfilme

75 mg p-Toluolsulfonsäure und 500 mg PtBMA wurden in 9 mL THF gelöst. Zwei Tropfen dieser Lösung wurden gleichmäßig auf einen halbierten Objektträger verteilt und 10 s bei  $2000 \text{ Umin}^{-1}$  gespincoated. Der beschichtete Glasträger wurde durch fünfminütige Behandlung mit Sauerstoffplasma hydrophilisiert. Anschließend wurden 2 Tropfen einer 3%igen Dispersion von PMMA-co-GMA Kern-Schale-Kolloiden aufgegeben und unter einem Uhrglas zum Opalfilm kristallisiert. Nach zweistündigem Tempern bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank wurde der Träger langsam in eine 15 Gew.%ige wässrige Kaliumcarbonatlösung eingetaucht, worauf sich der Opalfilm vom Substrat löste und auf der Wasseroberfläche aufschwamm.

## Herstellung von Opalfilmen über vertikale Kristallisation

Zur Kristallisation im sich bewegenden Meniskus wurden die Substrate mit Hilfe eines Stufenmotors langsam aus Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen herausgezogen.<sup>32,121</sup> Verwendet wurden Ziehgeschwindigkeiten von mehreren 100 nm/s. Um diese geringen Ziehgeschwindigkeiten zu erreichen, wurde der Stufenmotor (6 oder 12 V) mit 6 Getriebeeinheiten (1 zu 3 bis 1 zu 5) untersetzt. Zur Vermeidung von Luftbewegungen und Erschütterungen wurde in einem Glaskasten kristallisiert, der auf einem Schaumstoffkissen gelagert war. Der Feststoffgehalt der zur Kristallisation verwendeten Suspensionen wurde zwischen 0,5 und 10 Gew.% variiert.

## Opalfilme über Schleuderbeschichtung

Zur Schleuderbeschichtung wurde ein Spincoater Typ Convec ST146 genutzt. Die in Abschnitt 2.2.5 angegebenen Dispersionszusammensetzungen aus 28% PMMA-Kolloiden, 34% Ethanol, 20% Ethylenglykol und 18% Wasser wurden durch Einwiegen der benötigten Menge an Kolloiden und Austausch des Lösungsmittels über Zentrifugation und Redispersieren hergestellt. Um ein Aggregieren der Kolloide zu verhindern, wurde zunächst der angestrebte Anteil an Wasser zugesetzt und nach dem Dispersieren der Kolloide die restlichen Lösungsmittel. 200  $\mu\text{L}$  dieser Dispersion wurden gleichmäßig auf dem Substrat verteilt und bei 500 bis  $6000 \text{ Umin}^{-1}$  für 6 min gedreht. Anschließend beließ man die Substrate bis zur vollständigen Trocknung des Kolloidkristalls auf dem Probenteller. Zur Beschichtung definierter Bereiche wurden Teile des Substrates mit Klebefolie abgeklebt.

## 6.6. Herstellung invertierter Opalfilme

Invertierte Opale aus ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> wurden über Sol-Gel-Prozesse und Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt. Hierzu wurden die Zwischenräume von Kolloidkristallen, die auf Glas, ITO- oder FTO-Trägern präpariert wurden, zunächst mit dem halbleitenden Material gefüllt und die Polymerkolloide anschließend entweder mit THF herausgelöst oder durch dreistündiges Erhitzen auf Temperaturen von über 300 °C herausgebrannt. Die Calciniertemperaturen wurden zwischen 300 und 500 °C variiert, meist wurde jedoch eine Temperatur von 450 °C genutzt. Die Heizrate beim Aufheizen betrug 5 °C/min. Das Auflösen der Polymerkolloide mit THF erfolgte in einer Soxhletapparatur. Das PMMA in den befüllten Kolloidkristallen wurden hierbei für 12 bis 48 h mit THF extrahiert.

### Invertierte Opale über Sol-Gel-Prozesse

#### Invertierung mit TiO<sub>2</sub><sup>32</sup>

In einem Exsikkator wurde eine Schale mit konzentrierter Salzsäure gestellt und dieser anschließend mit Stickstoff geflutet. Man ließ diesen für mehrere Stunden verschlossen stehen, damit sich eine Salzsäureatmosphäre im Innenraum bilden konnte. Ein Objektträger mit aufkristallisiertem Opalfilm wurde mit einem Neigungswinkel von 5 bis 10° über der Salzsäureschale platziert und auf dem niedriger liegenden Rand wurden einige Tropfen einer Vorstufenlösung aus Titantetrachlorid, halbkonzentrierter Salzsäure und Ethanol (1:2:2) aufgetragen. Der Kolloidkristall wurde für 18 h im Exsikkator gelassen, währenddessen die Vorstufenlösung über Kapillarkräfte in den Kolloidkristall einzog. Danach wurde der befüllte Opalfilm herausgenommen, an der Luft getrocknet und für 4 bis 5 h bei 90 °C getempert. Der Füllprozess wurde mehrmals wiederholt, um den Füllgrad der Kolloidzwischenräume zu erhöhen. Zum Herauslösen der Polymerlatizes wurde der präparierte Glaträger für 3 h auf 450 °C erhitzt.

#### Invertierung mit ZnO

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>147</sup> wurde zunächst eine Zinkoxidvorstufenlösung hergestellt. Hierzu wurden 1,93 g (10,5 mmol) Zinkacetatdihydrat in einer Mischung von 14,4 mL Isopropanol und 0,6 mL Monoethanolamin gelöst und die Lösung 1 h bei 50 °C gerührt. Diese Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zur Befüllung des Polymeropals wurde dieser mit einigen Tropfen der Vorstufenlösung überschichtet. Der Kolloidfilm wurde an

der Luft getrocknet und dann etwa 1 h lang bei 90 °C getempert. Anschließend wurde der Film für 3 h bei 450 °C calciniert.

### **Invertierte Opale über chemische Gasphasenabscheidung (CVD)**

Die Herstellung der invertierten Opale über Gasphasenabscheidung erfolgte in einer selbstgebauten CVD-Anlage. Der als Trägergas verwendete Stickstoff wurde mit einer Rate von mehreren hundert mL/min durch jeweils eine Vorstufenlösungen geleitet, die sich in separaten Glasbehältern befand. Diese Vorstufen wurden dann mit Hilfe des Stickstoffes in die Reaktionskammer transportiert. Der dort befindliche, auf 90 °C temperierte Kolloidkristall wurde so abwechselnd mit den Vorstufen bedampft, die auf der Kolloidoberfläche adsorbieren und sich hier zum jeweiligen Oxid umsetzen. Stickstoffpulse zwischen den Zyklen wurden genutzt, um nicht umgesetztes Material aus der Reaktionskammer zu entfernen. Die gewählten Bedampfungszeiten, die Zusammensetzung der Vorstufen und die Zyklenzahl richteten sich nach dem angestrebten Füllgrad der Hohlräume des Kolloidkristalls und dem abzuschcheidenden Oxid. Die Befüllung des Kristalls konnte nach jedem Zyklus durch die Verschiebung der Bragg-Reflektion kontrolliert werden. Die Polymerkolloide wurden entweder durch Extraktion mit THF oder Calcinierung entfernt.

#### **Invertierung mit ZnO**

In Anlehnung an eine Methode von Juárez et al.<sup>150</sup> wurden Lösungen von Dimethylzink in Toluol (2M) bzw. entionisiertem Wasser als Vorstufen benutzt. Der Opalfilm wurde alternierend mit diesen Vorstufen bedampft. Ein typischer Zyklus sah dabei wie folgt aus: 4 min Bedampfung mit Wasser bei einer Rate von 200 mL/min, 30 s Dimethylzink bei einer Rate von 100 mL/min, 3 min Stickstoff bei einer Rate von 200 mL/min. Eine ausreichende Füllung der Poren von etwa 50 bis 70% der Zwischenräume konnte nach fünf Zyklen festgestellt werden.

#### **Invertierung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Zur Herstellung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Replika wurde eine Mischung aus drei Volumenanteilen Isopropanol und einem Volumenanteil Wasser bzw. Trimethylaluminium in Toluol (2M) als Vorstufen verwendet. Ein typischer Zyklus beinhaltete folgende Bedampfungszeiten: 10 min Isopropanol/Wasser, 5 min Trimethylaluminium, 1 min Stickstoff.

### **Versuche zur Herstellung Al-dotierter ZnO-Replika**

Bei den Invertierungsversuchen zur Herstellung dotierter ZnO-Replika wurden Mischungen aus Dimethylzink (2M in Toluol) und Trimethylaluminium (2M in Toluol) im Volumenverhältnis von etwa 100 zu 1 bis etwa 15 zu 1 angesetzt und als Vorstufenlösungen genutzt. Die Abscheidungsparameter entsprachen denen der ZnO-Abscheidung.

### **Entfernung der Deckschicht von invertierten ZnO-Opalen**

Zur Entfernung der ZnO-Deckschicht wurden die Opalfilme nach dem Beschichten mit Zinkoxid für 15 bis 240 s in eine Mischung aus Phosphorsäure, Zitronensäure und Wasser im Verhältnis 1 zu 2 zu 300 getaucht, anschließend gründlich mit Reinstwasser gewaschen und im Stickstoffstrom trockengeblasen. Danach wurden die Polymerkolloide durch Calcinieren im Röhrenofen oder Extrahieren mit THF entfernt. Nach Ätzzeiten von 30 s konnten unter dem Elektronenmikroskop invertierte Opale mit „offener“ Oberfläche detektiert werden. Ätzzeiten von mehr als 120 s führten je nach Opalfilmstärke zur vollständigen Entfernung des über den CVD-Prozess eingebrachten Zinkoxids.

### **Vorbereitung der Proben für die Elektroabscheidungsexperimente**

Um eine Kontaktierung der Proben für die Elektroabscheidung zu ermöglichen, wurden Teilbereiche des Substrates vor der ZnO-Abscheidung mit Klebefolie abgeklebt. Falls die Polymeropale über Schleuderbeschichtung hergestellt wurden, konnte dies schon vor der Kristallisation der Kolloide erfolgen, andernfalls wurde ein Teil des Opalfilms vorsichtig mit THF aufgelöst. Nach der Beschichtung über CVD wurde die Klebefolie abgelöst und Reste von Klebstoff und organischen Verunreinigungen mit Hilfe von Aceton und einer anschließenden vierminütigen Behandlung mit Sauerstoffplasma entfernt. ZnO-beschichtete PMMA-Opale und ZnO-Replika wurden als Elektroden für die Elektroabscheidung verwendet.

## 6.7. Herstellung formanisotroper Kolloide

Die Synthese von formanisotropen Kolloiden mit Größen im Mikrometerbereich erfolgte in drei Schritten: im ersten Schritt wurden unvernetzte Saatpartikel über eine Dispersionspolymerisation erzeugt, aus denen in einem zweiten Schritt über eine Saatpolymerisation vernetzte Partikel hergestellt wurden. Diese dienten in einem dritten Schritt als Saat zur Synthese der formanisotropen Kolloide. Die Zusammensetzungen der jeweiligen Polymerisationsmischungen finden sich in den Tabellen 4.1, 4.2, 4.4 und 4.5 im Hauptteil. Die Dispersionspolymerisationen beruhen auf einer Vorschrift von Tseng und Mitarbeitern,<sup>168</sup> die Saatpolymerisationen auf einer Vorschrift von Kim und Mitarbeitern,<sup>56</sup> die jeweils entweder in der Reaktionsführung oder der verwendeten Zusätze modifiziert wurden. Im Folgenden sind typische Reaktionsführungen angegeben. Umsätze und Ausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden etwa 0,1 mL der Reaktionsmischung entnommen und der Feststoffgehalt durch Eintrocknen der Probe bei 70 °C ermittelt. Um eine Aggregation der Kolloide zu vermeiden, wurden Dispersionsmittel z. B. beim Aufreinigen der Kolloide nach der Reaktion oder Funktionalisierung folgendermaßen ausgetauscht: Die Kolloide wurden zunächst abzentrifugiert, in wenigen Millilitern des vorher verwendeten Dispersionsmittel redispersiert und erst dann mit dem neuen Dispersionsmittel versetzt. Nach erneutem Abzentrifugieren verwendete man das neue Dispersionsmittel zum Redispersieren. Kolloide, die beim Austausch des Lösungsmittels zur Aggregation neigten, besonders solche, die mit amingruppenhaltigen Comonomeren (4VP, NBD-MAEM) hergestellt wurden, wurden zur Aufreinigung dialysiert.

### Untersuchung der Kolloide unter dem optischen Mikroskop

Ein bis zwei Tropfen der verdünnten Kolloiddispersionen mit einer Konzentration von etwa 1 Gew.% wurden mit einer Pipette auf einem Objektträger verteilt und unter dem Mikroskop untersucht. Alternativ wurden Monolagen durch Spreiten der Kolloide zwischen einer Hexan-Wasser-Grenzfläche hergestellt.<sup>191</sup> Hierzu wurde ein hydrophilisierter Objektträger schräg in eine Petrischale mit Reinstwasser gestellt, die Wasseroberfläche mit einigen Tropfen Hexan bedeckt und zwei bis drei Tropfen einer ethanolschen Dispersion (Konzentration: 1 bis 3 Gew.%) der Kolloide aufgegeben. Die nach dem Verdunsten der Hexanphase ausgebildete Kolloidmonolage wurde anschließend durch langsames Herausziehen des Objektträgers auf diesen übertragen. Zur Beobachtung der in Wasser dispergierten Kolloide wurden Kapillaren mit einem Innendurchmesser von  $0,1 \times 2$  mm, nämlich Vitrotubes<sup>TM</sup> der Firma VitroCom, verwendet. Die Kolloiddispersionen wurden auf eine Konzentration von etwa 0,01 Gew.% verdünnt, in die Kapillare gezogen und unter dem Mikroskop untersucht.

### **Kolloidsynthese über Dispersionspolymerisation**

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler wurden 5 g Polyvinylpyrrolidon K-30 und 1,39 g Lutensol AT-50 in 300 mL Ethanol gelöst und für 10 min mit Stickstoff begast. Anschließend wurden 1,74 g AIBN in 34,8 g Styrol gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Emulsion wurde unter Stickstoff mit  $350 \text{ Umin}^{-1}$  für 24 h bei  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde die Polymerisation durch Einblasen von Luftsauerstoff abgebrochen und die Reaktionsmischung abgekühlt. Zur Aufreinigung wurde die erhaltene Kolloiddispersion mehrfach für 5 min bei  $4000 \text{ Umin}^{-1}$  zentrifugiert und in Ethanol redispersiert. Die Kolloide wurden in 10 bis 20%iger ethanolischer Dispersion aufbewahrt. Die Umsätze der Dispersionspolymerisationen lagen bei über 90%.

### **Vernetzte Kolloide über Saatpolymerisation**

In einem 100 mL-Kolben wurden 35 mg AIBN in einer Mischung aus 6,79 g (98 Vol.%) Styrol und 139 mg (2 Vol.%) Divinylbenzol gelöst, mit 30 mL 1 gew.%iger PVA-Lösung, die vorher für 10 min mit Stickstoff begast wurde, versetzt und unter Stickstoff durch starkes mehrminütiges Schütteln emulgiert. 2 g der über Dispersionspolymerisation synthetisierten unvernetzten Polystyrolkolloide wurden durch Abzentrifugieren und Austausch des Lösungsmittels in 8 mL PVA-Lösung redispersiert und zu der Emulsion gegeben. Der Kolben wurde verschlossen und auf einem Kreisschüttler (GFL 3005) für 12 h bei  $200 \text{ Umin}^{-1}$  geschüttelt. Anschließend wurde ein Rührfisch zugesetzt und bei  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren für 8 h polymerisiert. Nach Öffnen des Kolbens wurde die Reaktion durch Einblasen von Luftsauerstoff abgebrochen. Die Kolloiddispersion wurde durch ein feines Haushaltssieb filtriert, um ausgefallenes Polymer abzutrennen, und anschließend zur Entfernung von nicht umgesetztem Monomer und niedermolekularen Bestandteilen für 5 min bei  $4000 \text{ Umin}^{-1}$  zentrifugiert. Dabei wurden die Kolloide durch Abzentrifugieren und Redispersieren zunächst dreimal mit Reinstwasser, dann dreimal mit einer Mischung aus Methanol und Wasser (1 zu 1), dreimal mit Methanol und dreimal mit Wasser gewaschen und als 5 bis 15 gew.%ige Dispersion aufbewahrt. Die Ausbeuten lagen je nach Menge an ausgefallenem Polymer und abgetrenntem Zentrifugat bei 20 bis 60%. Zur Herstellung vernetzter Kolloide mit funktionellen Gruppen wurde eine Monomermischung aus Styrol, Divinylbenzol und einem funktionellen Monomer verwendet (vgl. Tabelle 4.5).

### Formanisotrope Kolloide aus vernetzten Kolloiden

0,5 g vernetzte Polymerkolloide wurden in 2 mL PVA-Lösung dispergiert und zu einer Emulsion von 1,71 g (99 Vol.%) Styrol und 17 mg (1 Vol.%) Divinylbenzol in 8 mL PVA-Lösung gegeben. Wie bei der Herstellung der vernetzten Kolloide wurde der Kolben (25 mL) für 12 h bei  $200 \text{ Umin}^{-1}$  geschüttelt und anschließend für 8 h bei  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  polymerisiert. Die Kolloide wurden anschließend durch Filtrieren und Zentrifugieren gereinigt. Funktionelle Dimere wurden durch Verwendung anderer Monomermischungen hergestellt (vgl. Tabelle 4.5).

### Quellexperimente mit vernetzten Kolloiden

50 mg vernetzte Polymerkolloide wurden mit 1 gew.%iger PVA-Lösung gewaschen, in 3 g PVA-Lösung dispergiert und mit 0,3 g Styrol versetzt. Diese Mischung wurde in einem verschlossenen Schnappdeckelglas auf einem Kreisschüttler (IKA-Vibrax VXR) bei  $100 \text{ Umin}^{-1}$  für 12 bis 96 h geschüttelt. Anschließend wurde ein Teil der Dispersion entnommen, mit PVA-Lösung verdünnt, in eine Kapillare gezogen und unter dem Mikroskop untersucht.

### Formanisotrope Kolloide mit Größen im Submikrometerbereich

In einem 100 mL-Kolben wurden 10 mL einer 10%igen wässrigen Dispersion von vernetzten Saatpartikeln (1 g) vorgelegt, mit 30 mg Natrium-*para*-Styrolsulfonat versetzt und durch Einleiten von Stickstoff entgast. Anschließend versetzte man die Dispersion mit einer Lösung von 15 mg AIBN in 2,98 g Styrol, verschloss den Kolben und schüttelte den Ansatz für 12 h auf einem Kreisschüttler. Der Ansatz wurde mit 15 mL Wasser und einem Rührfisch versetzt und mit  $200 \text{ Umin}^{-1}$  bei  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für 12 h gerührt. Die Polymerisation wurde durch Einblasen von Luftsauerstoff beendet, die Kolloiddispersion zur Abtrennung von ausgefallenen Polymeraggregaten filtriert und durch Zentrifugation gereinigt. Hierbei wurde so lange zentrifugiert, bis der Überstand über dem Bodensatz klar war. Die Kolloide wurden durch Austausch des Dispersionsmittels sukzessive mit Reinstwasser, einer Mischung von Methanol und Wasser und Methanol gewaschen und in Reinstwasser redispersiert. Die Ausbeuten lagen je nach Vernetzungsgrad der verwendeten Saatpartikel und der Menge an abgetrenntem Zentrifugat und Koagulat zwischen 10 und 30%. Wurden leicht vernetzte Partikel als Saat verwendet, ergaben sich dabei deutlich geringere Ausbeuten. Der Vernetzungsgrad der Saatpartikel, das nominelle Quellverhältnis sowie die Zusammensetzung der Monomer- und Dispersionsmischungen wurden variiert. Bei einigen Reaktionen wurde ein KPG-Rührer statt des Rührfisches eingesetzt (vgl. Tabelle 4.6).

## 6.8. Funktionalisierung formanisotroper Kolloide

### Entschützung von Dimeren mit $P_t$ BMA-Estergruppen

250 mg PS- $P_t$ BMA-Dimere wurden in einem 25 mL-Kolben in 10 mL 20 vol.%iger wässriger TFA dispergiert und 12 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurden die Kolloide durch Zentrifugieren und Redispersieren mehrfach mit Wasser und verdünnter Dinatriumhydrogenphosphatlösung (pH 9) gewaschen und in Wasser redispersiert.

### Bildung von Amiden aus entschützten $P_t$ BMA-Dimeren

In einem Schnappdeckelglas wurden 20 mg entschützter PS- $P_t$ BMA-Dimere in 4 mL Reinstwasser dispergiert. Die Dispersion wurde 10 min mit Stickstoff begast und mit 1 mL einer halbkonzentrierten Lösung von Pip-NBD in Ethanol, die ebenfalls durch Einleiten von Stickstoff entgast wurde, sowie 4 mg DMTMMCl versetzt und 72 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Kolloide wurden anschließend mehrfach mit einer Mischung aus Wasser und Ethanol (Volumenverhältnis 4 zu 1), Ethanol, eine Mischung aus Aceton und Ethanol (1 zu 1) und Aceton gewaschen. Die Waschschrte mit einem Lösungsmittel bzw. einer Lösungsmittelmischung wurden dabei so oft wiederholt, bis die nach der Zentrifugation überstehende Lösung keine Farbstoffabsorption mehr aufwies. Die Abtrennung des freien Farbstoffs wurde zusätzlich durch das Vermessen der letzten Waschlösung mit dem Fluoreszenzspektrometer überprüft. Aufbewahrt wurden die Dimere in ethanolischer Dispersion.

### Seitenselektive $\text{SiO}_2$ -Beschichtung formanisotroper Partikel

In Anlehnung an eine Vorschrift von Tang und Mitarbeitern zur Beschichtung von Januspartikeln aus hydrolysiertem Polyacrylnitril und Polystyrol<sup>177</sup> wurden 50 mg entschützter PS- $P_t$ BMA-Dimere durch Zentrifugieren und Redispersieren mehrfach mit Ethanol gewaschen und in 2,5 mL Ethanol dispergiert. Die Dispersion wurde in einen 25 mL-Kolben gespült, mit 10 mL Ethanol und 0,25 g konzentrierter Ammoniaklösung versetzt und kurz geschüttelt. Anschließend gab man eine Lösung von 0,25 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 5 mL Ethanol zu, verschloss den Kolben und schüttelte die Dispersion auf dem Kreisschüttler mit etwa 200  $\text{Umin}^{-1}$  für 12 h bei Raumtemperatur. Die beschichteten Dimere wurden durch Zentrifugieren und mehrfaches Redispersieren in Ethanol gereinigt und in ethanolischer Dispersion aufbewahrt. Das Verhältnis der Mischung aus TEOS und Ammoniak zur Kolloidmenge (1 zu 1 bis 6 zu 1) und die Schüttelzeiten (12 bis 36 h) wurden variiert.

### **Farbstoffmarkierung SiO<sub>2</sub>-beschichteter formanisotroper Partikel**

In einem 2 mL Eppendorfhütchen wurden 10 mg mit SiO<sub>2</sub> beschichteter formanisotroper Partikel in 1 mL Ethanol dispergiert und mit 50 mg Aminopropyltrimethoxysilan (AMPTS) versetzt. Man schüttelte den Ansatz für fünf Tage, zentrifugierte die Kolloide ab und wusch diese fünfmal mit Ethanol. 5 mg der in 0,5 mL Ethanol redispersierten Kolloide wurden anschließend mit 1 mL einer Stammlösung von 5 mg Rhodamin B-Isothiocyanat (RhB-ITC) versetzt, 48 h lang unter Lichtausschluss geschüttelt, mehrfach mit Reinstwasser und einer Mischung aus Reinstwasser/Aceton (1 zu 1) gewaschen und in Reinstwasser redispersiert.

### **Farbstoffmarkierung alkingruppenhaltiger Dimere**

In Anlehnung an eine Vorschrift zur Funktionalisierung von Kolloiden aus Polypropargylacrylat<sup>178</sup> wurden in einem 10 mL-Kolben 50 mg alkingruppenhaltiger Dimere in 1 mL Reinstwasser vorgelegt und 10 min mit Stickstoff begast. Gleichzeitig wurden Lösungen von 10 mg 9-Azidomethylantracen (N<sub>3</sub>-MA) in 15 mL Ethanol, 25 mg Kupfersulfat in 10 mL Reinstwasser und 19 mg Natriumascorbat in 10 mL Reinstwasser hergestellt und jeweils 10 min mit Stickstoff begast. Die Kolloiddispersion wurde daraufhin mit 3 mL der Farbstofflösung, 0,28 mL der Kupfersulfatlösung und 1,42 mL der Natriumascorbatlösung versetzt und unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss für 48 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Kolloide wurden mehrfach mit Ethanol sowie einer Mischung aus Ethanol und Aceton (1 zu 1) gewaschen und in Ethanol redispersiert.

### **Farbstoffmarkierung glycidylgruppenhaltiger Dimere**

In einem 25 mL-Kolben wurden 50 mg glycidylgruppenhaltiger Dimere in 5 mL Reinstwasser dispergiert und mit einer Lösung von 1 mg Pip-NBD in 20 mL Ethanol versetzt. Die Dispersion wurde für 4 h bei 70 °C gerührt und die Kolloide mehrfach mit Ethanol und einer Mischung aus Ethanol und Aceton (1 zu 1) gewaschen und in Ethanol redispersiert.

### **Versuche zur Ausrichtung funktionalisierter Dimere an Grenzflächen**

Die Grenzflächenexperimente sind im Haupttext beschrieben. Für die Versuche zur Ausrichtung von PS-PMA-Dimeren an der Grenzfläche zwischen Hexanol und Wasser wurden stark

vernetzte PS-*Pt*BMA-Kolloide (Ansatz P4-S2-DP7 in Tabelle 4.5), für die beiden anderen Experimente leicht vernetzte PS-*Pt*BMA-Kolloide (Ansatz P3-S2-DP7 in Tabelle 4.5) verwendet. Die *Pt*BMA-Bereiche der Kolloide wurden durch saure Hydrolyse in Polymethacrylsäure umgewandelt. Die Partikel für die Experimente mit HFE-7200 wurden nach der Hydrolyse mit der sechsfachen Menge an TEOS und 25%iger Ammoniaklösung für 12 h in Ethanol geschüttelt und mit Ethanol gewaschen. Ein Teil dieser Partikel wurde mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (POTS) umgesetzt und zum Emulgieren von HFE-7200 in 1 mM NaOH-Lösung genutzt, der andere nicht mit POTS umgesetzte Teil diente in dem Experiment als Blindprobe. Zur Beobachtung der unter dem Zusatz formanisotroper Partikel erzeugten Emulsionen wurden diese entweder in Vitrotubes<sup>TM</sup>-Kapillaren gezogen oder einige Tropfen der Emulsion wurden auf einen Objekträger gegeben und mit einem Deckglas bedeckt, wobei zwei weitere Deckgläser als Abstandhalter dienten.

# A. Literaturverzeichnis

- [1] OZIN, Geoffrey A. ; HOU, Kun ; LOTSCH, Bettina V. ; CADEMARTIRI, Ludovico ; PUZZO, Daniel P. ; SCOTOGNELLA, Francesco ; GHADIMI, Arya ; THOMSON, Jordan: Nanofabrication by self-assembly. In: *materialstoday* 12 (2009), S. 12–23
- [2] LANGE, Birger ; FLEISCHHAKER, Friederike ; ZENTEL, Rudolf: Chemical Approach to Functional Artificial Opals. In: *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007), S. 1291–1311
- [3] LÓPEZ, Cefe: Materials Aspects of Photonic Crystals. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), Nr. 20, S. 1679–1704
- [4] GALISTEO-LÓPEZ, Juan F. ; IBISATE, Marta ; SAPIENZA, Riccardo ; FROUFE-PÉREZ, Luis S. ; BLANCO, Álvaro ; LÓPEZ, Cefe: Self-Assembled Photonic Structures. In: *Adv. Mater.* 23 (2011), S. 30–69
- [5] MARLOW, Frank ; MULDARISNUR ; SHARIFI, Parvin ; BRINKMANN, Rainer ; MENDIVE, Cecilia: Opale: Status und Perspektiven. In: *Angew. Chem.* 121 (2009), S. 6328–6351
- [6] STEIN, Andreas ; LI, Fan ; DENNY, Nicholas R.: Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), S. 649–666
- [7] XIA, Younan ; GATES, Byron ; YIN, Yadong ; LU, Yu: Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), S. 693–713
- [8] ANTONIETTI, Markus ; TAUER, Klaus: 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever. In: *Macromol. Chem. Phys.* 204 (2003), S. 207–219
- [9] TAYLOR, James W. ; WINNIK, Mitchell A.: Functional Latex and Thermoset Latex Films. In: *J. Coatings Technol. Res.* 1 (2004), S. 163–190
- [10] KAWAGUCHI, Haruma: Functional polymer microspheres. In: *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000), S. 1171–1210

- [11] JONES, Marie-Christine ; LEROUX, Jean-Christophe: Polymeric micelles - a new generation of colloidal drug carriers. In: *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 48 (1999), S. 101–111
- [12] *Kapitel 26 - Polymer Colloids as Catalyst Supports*. In: FORD, W.T. ; BRADLEY, R.D. ; CHANDRAN, R.S. ; BABU, S.H. ; HASSANEIN, M. ; SHRINIVASAN, S. ; TURK, H. ; YU, H. ; ZHU, W.M.: *Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications*. Bd. 492. ACS, 1992, S. 422–431
- [13] GUIBAL, E.: Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. In: *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005), Nr. 1, S. 71–109
- [14] PERRO, Adeline ; RECLUS, Stéphane ; RAVAIN, Serge ; BOURGEAT-LAMI, Elodie ; DUGUET, Etienne: Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. In: *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), S. 3745–3760
- [15] WALTHER, Andreas ; MÜLLER, Axel H.: Janus particles. In: *Soft Matter* 4 (2008), S. 663–668
- [16] PAWAR, Amar B. ; KRETZSCHMAR, Ilona: Fabrication, Assembly, and Application of Patchy Particles. In: *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010), S. 150–168
- [17] MERKEL, Timothy J. ; HERLIHY, Kevin P. ; NUNES, Janine ; ORGEL, Ryan M. ; ROLLAND, Jason P. ; DESIMONE, Joseph M.: Scalable, Shape-Specific, Top-Down Fabrication Methods for the Synthesis of Engineered Colloidal Particles. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 13086–13096
- [18] SACANNA, Stefano ; PINE, David J.: Shape-anisotropic colloids: Building blocks for complex assemblies. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 16 (2011), S. 96–105
- [19] BALMER, Jennifer A. ; SCHMID, Andreas ; ARMES, Steven P.: Colloidal nanocomposite particles: quo vadis? In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 5722 – 5730
- [20] YANG, Seung-Man ; KIM, Shin-Hyun ; LIM, Jong-Min ; YI, Gi-Ra: Synthesis and assembly of structured colloidal particles. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 2177–2190
- [21] YOON, Jaewon ; LEE, Kyung J. ; LAHANN, Jörg: Multifunctional polymer particles with distinct compartments. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), S. 8502–8510

- [22] ENGL, W. ; BACKOV, R. ; PANIZZA, P.: Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 13 (2008), S. 206–216
- [23] HELGESON, Matthew E. ; CHAPIN, Stephen C. ; DOYLE, Patrick S.: Hydrogel microparticles from lithographic processes: Novel materials for fundamental and applied colloid science. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 18 (2011), S. 106–117
- [24] *Kapitel 1 - Latex Particles*. In: TAUER, Klaus: *Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 1–51
- [25] ARSHADY, R.: Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. In: *Colloid Polym Sci* 270 (1992), S. 717–732
- [26] OKUBO, Masayoshi (Hrsg.): *Advances in Polymer Science*. Bd. 175: *Polymer Particles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [27] *Kapitel 6 Preparation of 3D photonic crystals from opals*. In: EGEN, M. ; ZENTEL, R. ; FERRAND, P. ; EIDEN, S. ; MARET, G. ; CARUSO, F.: *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 109–128
- [28] HARKINS, William D.: A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. In: *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1949), S. 1428–1444
- [29] LOVEL, Peter A. (Hrsg.) ; EL-AASSER, Mohamad S. (Hrsg.): *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley-VCH, 1997
- [30] LANGE, Birger ; METZ, Nadine ; TAHIR, Muhammad N. ; FLEISCHHAKER, Friederike ; THÉATO, Patrick ; SCHRÖDER, Heinz-Christoph ; MÜLLER, Werner E. G. ; TREMEL, Wolfgang ; ZENTEL, Rudolf: Functional Polymer-Opals from Core–Shell Colloids. In: *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007), S. 1987–1994
- [31] EGEN, Marc ; ZENTEL, Rudolf: Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates: Towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals. In: *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004), S. 1479–1488
- [32] EGEN, Marc: *Funktionale dreidimensionale Photonische Kristalle aus Polymerlatizes*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2003
- [33] LANGE, Birger: *Chemie an funktionalen Polymer-Opalen*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2007

- [34] HOL, C. C. ; KELLER, A. ; ODELL, J. A. ; OTTEWILL, R. H.: Preparation of monodisperse ellipsoidal polystyrene particles. In: *Colloid Polym Sci* 271 (1993), S. 469–479
- [35] LU, Yu ; YIN, Yadong ; XIA, Younan: Three Dimensional PC with non spherical colloids as building blocks. In: *Adv. Mater.* 13 (2001), Nr. 6, S. 415–420
- [36] LU, Yu ; YIN, Yadong ; LI, Zhi-Yuan ; XIA, Younan: Colloidal Crystals Made of PS Spheroids Fabrication and Structural/Optical Characterization. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 7722–7727
- [37] MANOHARAN, Vinothan N. ; ELSESSER, Mark T. ; PINE, David J.: Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres. In: *Science* 301 (2003), S. 483–487
- [38] CHO, Young-Sang ; YI, Gi-Ra ; KIM, Shin-Hyun ; JEON, Soeg-Jin ; ELSESSER, Mark T. ; KIM, Hyun S. ; YANG, Seung-Man ; PINE, David J.: Particles with Coordinated Patches or Windows from Oil in Water Emulsions. In: *Chem. Mater.* 19 (2007), S. 3183–3193
- [39] MAO, Zhengwei ; XU, Haolan ; WANG, Dayang: Molecular Mimetic Self-Assembly of Colloidal Particles. In: *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010), S. 1053–1074
- [40] LI, Zhi-Yuan ; WANG, Jiang ; GU, Ben-Yuan: Creation of partial band gaps in anisotropic photonic-band-gap structures. In: *Physical Review B* 58 (1998), S. 3721–3729
- [41] VELIKOV, Krassimir P. ; DILLEN, Teun van ; POLMAN, Albert ; BLAADEREN, Alfons van: Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 5, S. 838–840
- [42] SHCHEPELINA, Olga ; KOZLOVSKAYA, Veronika ; SINGAMANENI, Srikanth ; KHARLAMPIEVA, Eugenia ; TSUKRUK, Vladimir V.: Replication of anisotropic dispersed particulates and complex continuous templates. In: *J. Mater. Chem.* 20 (2010), S. 6587–6603
- [43] VENNES, Melanie: *Anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2006
- [44] VENNES, Melanie ; MARTIN, Stephen ; GISLER, Thomas ; ZENTEL, Rudolf: Anisotropic Particles from LC Polymers for Optical Manipulation. In: *Macromolecules* 39 (2006), S. 8326–8333
- [45] HASELOH, Sönke: *Anisotrope Kolloide aus flüssigkristallinen Polymeren*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2009

- [46] WALTHER, Andreas ; ANDRÉ, Xavier ; DRECHSLER, Markus ; ABETZ, Volker ; MÜLLER, Axel H.: Janus Discs. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), S. 6187–6198
- [47] LI, Fan ; YOO, Won C. ; BEERNINK, Molly B. ; STEIN, Andreas: Site-Specific Functionalization of Anisotropic Nanoparticles: From Colloidal Atoms to Colloidal Molecules. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), S. 18548–18555
- [48] BADAIRE, Stéphane ; COTTIN-BIZONNE, Cécile ; WOODY, Joseph W. ; YANG, Allen ; STROOCK, Abraham D.: Shape Selectivity in the Assembly of Lithographically Designed Colloidal Particles. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), S. 40–41
- [49] ROH, Kyung-Ho ; MARTIN, David C. ; LAHANN, Joerg: Triphasic Nanocolloids. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 6796–6797
- [50] ZHOU, Qing ; LI, Jing ; ZHANG, Chengliang ; QU, Xiaozhong ; LIU, Jiguang ; LI, Jiaoli ; YANG, Zhenzhong: Janus composite nanorings by combinational template synthesis and skiving micro-process. In: *Polymer* 51 (2010), S. 3606–3611
- [51] NIE, Zhihong ; LI, Wei ; SEO, Minseok ; XU, Shengqing ; KUMACHEVA, Eugenia: Janus and Ternary Particles Generated by Microfluidic Synthesis: Design, Synthesis, and Self-Assembly. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 9408–9412
- [52] MOON, Jun H. ; KIM, Anthony J. ; CROCKER, John C. ; YANG, Shu: High-Throughput Synthesis of Anisotropic Colloids via Holographic Lithography. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 2508–2512
- [53] CHEN, Yi-Cherng ; DIMONIE, Victoria L. ; SHAFFER, Olga L. ; EL-AASSER, Mohamed S.: Development of Morphology in Latex Particles: The Interplay Between Thermodynamic and Kinetic Parameters. In: *Polymer International* 30 (1993), S. 185–194
- [54] TANAKA, Takuya ; OKAYAMA, Masaru ; KITAYAMA, Yukiya ; KAGAWA, Yasuyuki ; OKUBO, Masayoshi: Preparation of “Mushroom-like” Janus Particles by Site-Selective Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 7843–7847
- [55] OKUBO, Masayoshi ; SAITO, Naohiko ; FUJIBAYASHI, Teruhisa: Preparation of polystyrene/poly(methyl methacrylate) composite particles having a dent. In: *Colloid Polym Sci* 283 (2005), S. 691–698
- [56] KIM, Jin-Woong ; LARSEN, Ryan J. ; WEITZ, David A.: Synthesis of Nonspherical Colloidal Particles with Anisotropic Properties. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 14374–14377

- [57] SUNDBERG, Donald C. ; CASASSA, Anthony P. ; PANTAZOPOULOS, John ; MUSCATO, Mark R. ; KRONBERG, Bengt ; BERG, Johan: Morphology Development of Polymeric Microparticles in Aqueous Dispersions. I. Thermodynamic Considerations. In: *J. Polym. Sci. A* 41 (1990), S. 1425–1442
- [58] SHEU, H.R. ; EL-AASSER, M.S. ; VANDERHOFF, J.W.: Uniform Nonspherical Latex Particles as Model Interpenetrating Polymer Networks. In: *J. Polym. Sci. A* 28 (1990), S. 653–667
- [59] SHEU, H.R. ; EL-AASSER, M.S. ; VANDERHOFF, J. W.: Phase Separation in PS Latex Interpenetrating Polymer Networks. In: *J. Polym. Sci. A* 28 (1990), S. 629–651
- [60] KIM, Jin-Woong ; LARSEN, Ryan J. ; WEITZ, David A.: Uniform Nonspherical Colloidal Particles with Tunable Shapes. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 2005–2009
- [61] MOCK, Eric B. ; BRUYN, Hank D. ; HAWKETT, Brian S. ; GILBERT, Robert G. ; ZUKOSKI, Charles F.: Synthesis of Anisotropic Nanoparticles by Seeded Emulsion Polymerization. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 4037–4043
- [62] RECLUSUSA, Stéphane ; MINGOTAUD, Christophe ; BOURGEAT-LAMI, Elodie ; DUGUET, Etienne ; RAVAINÉ, Serge: Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites. In: *Nano Lett.* 4 (2004), S. 1677–1682
- [63] RECLUSUSA, Stéphane ; PONCET-LEGRAND, Céline ; PERRO, Adeline ; DUGUET, Etienne ; BOURGEAT-LAMI, Elodie ; MINGOTAUD, Christophe ; RAVAINÉ, Serge: Hybrid Dissymmetrical Colloidal Particles. In: *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 3338–3344
- [64] NAGAO, Daisuke ; KATS, Carlos M. ; HAYASAKA, Kentaro ; SUGIMOTO, Maki ; KONNO, Mikio ; IMHOF, Arnout ; BLAADEREN, Alfons van: Synthesis of Hollow Asymmetrical Silica Dumbbells with a Movable Inner Core. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 5208–5212
- [65] XU, Liang ; LI, Heng ; JIANG, Xi ; WANG, Jingxia ; LI, Lin ; SONG, Yanlin ; JIANG, Lei: Synthesis of Amphiphilic Mushroom Cap-shaped Colloidal Particles towards Fabrication of Anisotropic Colloidal Crystals. In: *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010), S. 1422–1426
- [66] HUANG, Yu ; WANG, Jingxia ; ZHOU, Jinming ; XU, Liang ; LI, Zhirong ; ZHANG, Youzhan ; WANG, Jianjun ; SONG, Yanlin ; JIANG, Lei: Controllable Synthesis of Latex Particles with Multicavity Structures. In: *Macromolecules* 44 (2011), S. 2404–2409

- [67] OKUBO, Masayoshi ; MINAMI, Hideto: Production of micron-sized monodispersed anomalous polymer particles having red blood corpuscle shape. In: *Macromol. Symp.* 150 (2000), S. 201–210
- [68] HARKE, Benjamin ; ULLAL, Chaitanya K. ; KELLER, Jan ; HELL, Stefan W.: Three-Dimensional Nanoscopy of Colloidal Crystals. In: *Nano Lett.* 8 (2008), S. 1309–1313
- [69] PUSEY, P.N. ; MEGEN, W. van: Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. In: *Nature* 320 (1986), S. 340–342
- [70] WOODCOCK, L.V.: Entropy difference between the face-centered cubic and hexagonal close-packed crystal structures. In: *Nature* 385 (1997), S. 141–143
- [71] ROGACH, A.L. ; KOTOV, N.A. ; KOKTYSH, D.S. ; OSTRANDER, J.W. ; RAGOISHA, G.A.: Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2721–2726
- [72] SCHÖPE, Hans J.: Formation of dried colloidal monolayers and multilayers under the influence of electric fields. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), S. L533–L540
- [73] GATES, Byron ; QIN, Dong ; XIA, Younan: Assembly of Nanoparticles into Opaline Structures over Large Areas. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), S. 466–469
- [74] PARK, Sang H. ; QIN, Dong ; XIA, Younan: Crystallization of Mesoscale Particles over Large Areas. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), S. 1028–1032
- [75] PARK, Sang H. ; GATES, Byron ; XIA, Younan: A Three-Dimensional Photonic Crystal Operating in the Visible Region. In: *Adv. Mater.* 11 (1999), S. 462–466
- [76] JIANG, P. ; BERTONE, J. F. ; HWANG, K. S. ; COLVIN, V. L.: Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. In: *Chem. Mater.* 11 (1999), S. 2132–2140
- [77] GU, Zhong-Ze ; FUJISHIMA, Akira ; SATO, Osamu: Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. In: *Chem. Mater.* 14 (2002), S. 760–765
- [78] EGEN, Marc ; VOSS, Rebecca ; GRIESEBOCK, Bernd ; ZENTEL, Rudolf ; ROMANOV, Sergei ; TORRES, Clivia S.: Heterostructures of Polymer Photonic Crystal Films. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), S. 3786–3792
- [79] KO, Young G. ; SHIN, Dong H.: Effects of Liquid Bridge between Colloidal Spheres and Evaporation Temperature on Fabrication of Colloidal Multilayers. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 1545–1551

- [80] KOCHER, G. ; KHUNSIN, W. ; ARPIAINEN, S. ; ROMERO-VIVAS, J. ; ROMANOV, S.G. ; YE, J. ; LANGE, B. ; JONSSON, F. ; ZENTEL, R. ; AHOPELTO, J. ; TORRES, C.M. S.: Towards Si-based photonic circuits: Integrating photonic crystals in silicon-on-insulator platforms. In: *Solid-State Electronics* 51 (2007), S. 333–336
- [81] WANG, Likui ; ZHAO, X.S.: Fabrication of Crack-Free Colloidal Crystals Using a Modified Vertical Deposition Method. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), Nr. 24, S. 8538–8542
- [82] STÖBER, W. ; FINK, A.: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. In: *J. Colloid. Interface Sci.* 26 (1968), S. 62–69
- [83] EGEN, Marc ; ZENTEL, Rudolf: Tuning the Properties of Photonic Films from Polymer Beads by Chemistry. In: *Chem. Mater.* 14 (2002), S. 2176–2183
- [84] MÜLLER, Manfred ; ZENTEL, Rudolf ; MAKA, Torsten ; ROMANOV, Sergei G. ; TORRES, Clivia M. S.: Photonic Crystal Films with High Refractive Index Contrast. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), S. 1499–1504
- [85] JOHN, Sajeev: Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. In: *Physical Review Letters* 58 (1987), S. 2486–2489
- [86] YABLONOVITCH, Eli: Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. In: *Physical Review Letters* 58 (1987), S. 2059–2062
- [87] MAKA, T. ; CHIGRIN, D. N. ; ROMANOV, S. G. ; TORRES, C. M. S.: Three Dimensional Photonic Crystals In The Visible Regime. In: *Progress In Electromagnetics Research, PIER* 41 (2003), S. 307–335
- [88] JOANNOPOULOS, J.D. ; MEADE, R.D. ; WINN, J.N.: *Photonic Crystals, Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 1997
- [89] JOANNOPOULOS, J.D. ; VILLENEUVE, P.R. ; FAN, S.: Photonic crystals: putting a new twist on light. In: *Nature* 386 (1997), Nr. 143-149
- [90] BIRNER, Albert ; BUSCH, Kurt ; MÜLLER, Frank: Photonische Kristalle. In: *Physikalische Blätter* 55 (1999), Nr. 4, S. 27–33
- [91] FLEISCHHAKER, Friederike: Photonische Kristalle Opale. In: *Chemie in unserer Zeit* 41 (2007), S. 38–44

- [92] AKIMOV, A.V. ; TANAKA, Y. ; PEVTSOV, A.B. ; KAPLAN, S.F. ; GOLUBEV, V.G. ; TAMURA, S. ; YAKOVLEV, D.R. ; BAYER, M.: Hypersonic Modulation of Light in Three-Dimensional Photonic and Phononic Band-Gap Materials. In: *Physical Review B* 101 (2008), S. 033902
- [93] LU, Ming-Hui ; FENG, Liang ; CHEN, Yan-Feng: Phononic crystals and acoustic metamaterials. In: *materialstoday* 12 (2009), S. 34–42
- [94] BRAUN, Paul V. ; RINNE, Stephanie A. ; GARCÍA-SANTAMARÍA, Florencio: Introducing Defects in 3D Photonic Crystals: State of the Art. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2665–2678
- [95] RINNE, Stephanie A. ; GARCÍA-SANTAMARÍA, Florencio ; BRAUN, Paul V.: Embedded cavities and waveguides in three-dimensional silicon photonic crystals. In: *Nature Photonics* 2 (2008), S. 52–56
- [96] NELSON, Erik C. ; GARCÍA-SANTAMARÍA, Florencio ; BRAUN, Paul V.: Lattice-Registered Two-Photon Polymerized Features within Colloidal Photonic Crystals and Their Optical Properties. In: *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), S. 1983–1989
- [97] GUAN, Guoqing ; ZAPF, Ralf ; KOLB, Gunther ; MEN, Yong ; HESSEL, Volker ; LOEWE, Holger ; YE, Jianhui ; ZENTEL, Rudolf: Low temperature catalytic combustion of propane over Pt-based catalyst with inverse opal microstructure in a microchannel reactor. In: *Chem. Commun.* (2007), S. 260–262
- [98] HUANG, Wenyu ; QIAN, Wei ; EL-SAYED, Mostafa A.: The Optically Detected Coherent Lattice Oscillations in Silver and Gold Monolayer Periodic Nanoprism Arrays: The Effect of Interparticle Coupling. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 18881–18888
- [99] YANG, Seung-Man ; JANG, Se G. ; CHOI, Dae-Geun ; KIM, Sarah ; YU, Hyung K.: Nanomachining by Colloidal Lithography. In: *Small* 2 (2006), S. 458–475
- [100] WOOD, M.A: Colloidal lithography and current fabrication techniques producing in-plane nanotopography for biological applications. In: *J. R. Soc. Interface* 4 (2007), S. 1–17
- [101] ZHANG, Junhu ; LI, Yunfeng ; ZHANG, Xuemin ; YANG, Bai: Colloidal Self-Assembly Meets Nanofabrication: From Two-Dimensional Colloidal Crystals to Nanostructure Arrays. In: *Adv. Mater.* 22 (2010), S. 4249–4269

- [102] DUAN, Guotao ; CAI, Weiping ; LUO, Yuanyuan ; LI, Yue ; LEI, Yong: Hierarchical surface rough ordered Au particle arrays and their surface enhanced Raman scattering. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 181918
- [103] DUAN, Guotao ; LV, Fangjing ; CAI, Weiping ; LUO, Yuanyuan ; LI, Yue ; LIU, Guang-qiang: General Synthesis of 2D Ordered Hollow Sphere Arrays Based on Nonshadow Deposition Dominated Colloidal Lithography. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 6295–6302
- [104] WANG, Dayang ; LI, Jensen ; CHAN, C. T. ; CO-MACEIRA, Verónica S. ; LIZ-MARZÁN, Luis M. ; ROMANOV, Sergei ; CARUSO, Frank: Optical Properties of Nanoparticle-Based Metallodielectric Inverse Opals. In: *Small* 1 (2005), S. 122–130
- [105] MENG, Xiangdong ; AL-SALMAN, Rihab ; ZHAO, Jiupeng ; BORISSENKO, Natalia ; LI, Yao ; ENDRES, Frank: Electrodeposition of 3D Ordered Macroporous Germanium from Ionic Liquids : A Feasible Method to Make Photonic Crystals with a High Dielectric Constant. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009)
- [106] MIHI, A. ; CALVO, M. E. ; ANTA, J. A. ; MÍGUEZ, H.: Spectral Response of Opal-Based Dye-Sensitized Solar Cells. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 13–17
- [107] ALLARD, Dirk ; LANGE, Birger ; FLEISCHHAKER, Friederike ; ZENTEL, Rudolf: Opaline Effect Pigments by Spray induced Self-assembly on porous Substrates. In: *Soft Materials* 3 (2006), S. 121–131
- [108] FLEISCHHAKER, Friederike ; ARSENAULT, André C. ; PEIRIS, Frank C. ; KITAEV, Vladimir ; MANNERS, Ian ; ZENTEL, Rudolf ; OZIN, Geoffrey A.: DNA Designer Defects in Photonic Crystals: Optically Monitored Biochemistry. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2387–2391
- [109] KUBO, Shoichi ; GU, Zhong-Ze ; TAKAHASHI, Kazuyuki ; FUJISHIMA, Akira ; SEGAWA, Hiroshi ; SATO, Osamu: Control of the Optical Properties of Liquid Crystal-Infiltrated Inverse Opal Structures Using Photo Irradiation and/or an Electric Field. In: *Chem. Mater.* 17 (2005), S. 2298–2309
- [110] MÜLLER, Manfred ; ZENTEL, Rudolf ; MAKA, Torsten ; ROMANOV, Sergei G. ; TORRES, Clivia M. S.: Dye-Containing Polymer Beads as Photonic Crystals. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2508–2512
- [111] BERMEL, Peter ; LUO, Chiyan ; ZENG, Lirong ; KIMERLING, Lionel C. ; JOANNOPOULOS, John D.: Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals. In: *Optics Express* 15 (2007), S. 16986

- [112] GULDIN, Stefan ; HÜTTNER, Sven ; KOLLE, Matthias ; WELLAND, Mark E. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, Peter ; FRIEND, Richard H. ; STEINER, Ullrich ; TÉTREAU, Nicolas: Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Three-Dimensional Photonic Crystal. In: *Nano Lett.* 10 (2010), S. 2303–2309
- [113] NISHIMURA, Suzushi ; ABRAMS, Neal ; LEWIS, Bradley A. ; HALAOU, Lara I. ; MALLOUK, Thomas E. ; BENKSTEIN, Kurt D. ; LAGEMAAT, Jao van d. ; FRANK, Arthur J.: Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 6306–6310
- [114] DING, Tao ; SONG, Kai ; CLAYS, Koen ; TUNG, Chen-Ho: Fabrication of 3D Photonic Crystals of Ellipsoids: Convective Self-Assembly in Magnetic Field. In: *Adv. Mater.* 21 (2009), S. 1936–1940
- [115] HOSEIN, Ian D. ; LIDDELL, Chekesha M.: Convectively assembled asymmetric dimer based colloidal crystals. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 10479–10485
- [116] LEE, Stephanie H. ; FUNG, Esther Y. ; RILEY, Erin K. ; LIDDELL, Chekesha M.: Asymmetric Colloidal Dimers under Quasi-Two-Dimensional Confinement. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 7193–7195
- [117] RILEY, Erin K. ; LIDDELL, Chekesha M.: Confinement-Controlled Self Assembly of Colloids with Simultaneous Isotropic and Anisotropic Cross-Section. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 11648–11656
- [118] YE, Jianhui: *High Quality Colloidal Crystals with Different Architectures and their Optical Properties*, Johannes Gutenberg-Universität, Diss., 2006
- [119] LANGE, Birger ; FLEISCHHAKER, Friederike ; ZENTEL, Rudolf: Functional 3D photonic films from polymer beads. In: *phys. stat. sol. (a)* 204 (2007), Nr. 11, S. 3618–3635
- [120] DAN, P.P. ; RAUL, D.R.: Interaction energies for blends based on glycidyl methacrylate copolymers. In: *Polymer* 35 (1994), S. 3513–3524
- [121] GRIESEBOCK, Bernd: *Herstellung von Photonischen Kristallen aus Kolloidlösungen*, Bergische Universität Wuppertal, Diplomarbeit, 2001
- [122] NORRIS, David J. ; ARLINGHAUS, Erin G. ; MENG, Linli ; HEINY, Ruth ; SCRIVEN, L.E.: Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work? In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 1393–1399

- [123] REYNOLDS, A. ; LÓPEZ-TEJEIRA, F. ; CASSAGNE, D. ; GARCÍA-VIDAL, F.J. ; JOUANNIN, C. ; SÁNCHEZ-DEHESA, J.: Spectral properties of opal-based photonic crystals having a SiO<sub>2</sub> matrix. In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 11422–11426
- [124] MAKA, Torsten: *Thin Film Opal Photonic Crystals*, Bergische Universität Wuppertal, Diss., 2004
- [125] CAO, He ; LAN, Ding ; WANG, Yuren ; VOLINSKY, Alex A. ; DUAN, Li ; JIANG, Heng: Fracture of colloidal single-crystal films fabricated by controlled vertical drying deposition. In: *Physical Review E* 82 (2010), S. 031602
- [126] MULDARISNUR, M. ; MARLOW, F.: Opal Films Made by the Capillary Deposition Method: Crystal Orientation and Defects. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), S. 414–418
- [127] YOLDI, María ; ARCOS, Cristina ; PAULKE, Bernd-R. ; SIRERA, Rafael ; GONZÁLEZ-VIÑAS, Wenceslao ; GÖRNITZ, Eckhard: On the parameters influencing the deposition of polystyrene colloidal crystals. In: *Materials Science and Engineering C* 28 (2008), S. 1038–1043
- [128] LEE, Wai P. ; ROUTH, Alexander F.: Why Do Drying Films Crack? In: *Langmuir* 20 (2004), S. 9886–9888
- [129] DUFRESNE, E. R. ; STARK, D. J. ; GREENBLATT, N. A. ; CHENG, J. X. ; HUTCHINSON, J. W. ; MAHADEVAN, L. ; WEITZ, D. A.: Dynamics of Fracture in Drying Suspensions. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 7144–7147
- [130] DUFRESNE, E.R. ; CORWIN, E.I. ; GREENBLATT, N.A. ; J.ASHMORE ; WANG, D.Y. ; DINSMORE, A.D. ; CHENG, J.X. ; XIE, X.S. ; HUTCHINSON, J.W. ; WEITZ, D.A.: Flow and Fracture in Drying Nanoparticle Suspensions. In: *Physical Review E* 91 (2003), S. 224501
- [131] ALLAIN, C. ; LIMAT, L.: Regular Patterns of Cracks Formed by Directional Drying of a Colloidal Suspension. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), S. 2981–2985
- [132] HARTSUIKER, Alex ; VOS, Willem L.: Structural Properties of Opals Grown with Vertical Controlled Drying. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 4670–4675
- [133] SHORLIN, Kelly A. ; BRUYN, John R. ; GRAHAM, Malcolm ; MORRIS, Stephen W.: Development and geometry of isotropic and directional shrinkage-crack patterns. In: *Physical Review E* 61 (2000), S. 6950–6957

- [134] DIMITROV, Anthony S. ; NAGAYAMA, Kuniaki: Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 1303–1311
- [135] WANG, Dayang ; MÖHWALD, Helmuth: Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 244–247
- [136] JIANG, Peng ; MICHAEL ; MCFARLAND, J.: Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), S. 13778–13786
- [137] AUGUSTÍN MIHI AND MANUEL OCÑA AND HERNÁN MÍGUEZ: Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 2244–2249
- [138] GOLDSCHMIDT, Jan C. ; PETERS, Marius ; PRÖNNEKE, Liv ; STEIDL, Lorenz ; ZENTEL, Rudolf ; BLÄSI, Benedikt ; GOMBERT, Andreas ; GLUNZ, Stefan ; WILLEKE, Gerhard ; RAU, Uwe: Theoretical and experimental analysis of photonic structures for fluorescent concentrators with increased efficiencies. In: *phys. stat. sol. (a)* 205 (2008), S. 2811–2821
- [139] BENDIG, Marion ; HANIKA, Johannes ; DAMMERTZ, Holger ; GOLDSCHMIDT, Jan C. ; PETERS, Marius ; WEBER, Michael: Simulation of Fluorescence Concentrators. In: *Proceedings of IEEE Symposium on Interactive Ray Tracing*. Los Angeles : IEEE, 2008, S. 93–98
- [140] GOLDSCHMIDT, J. C. ; PETERS, M. ; DIMROTH, F. ; BETT, A. W. ; STEIDL, L. ; ZENTEL, R. ; HERMLE, M. ; GLUNZ, S. W. ; WILLEKE, G.: Developing large and efficient fluorescent concentrator systems. In: *EU PVSEC Proceedings, 2009*, S. 207–212
- [141] GALLORO, Josie ; GINZBURG, Madlen ; MÍGUEZ, Hernan ; YANG, San M. ; COOMBS, Neil ; SAFA-SEFAT, Athena ; GREEDAN, John E. ; MANNERS, Ian ; OZIN, Geoffrey A.: Replicating the Structure of a Crosslinked Polyferrocenylsilane Inverse Opal in the Form of a Magnetic Ceramic. In: *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002), S. 382–388
- [142] EAGLETON, Tom S. ; SEARSON, Peter C.: Electrochemical Synthesis of 3D Ordered Ferromagnetic Nickel Replicas Using Self-Assembled Colloidal Crystal Templates. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), S. 5027–5032

- [143] XU, Liang ; WANG, Jingxia ; SONG, Yanlin ; JIANG, Lei: Electrically Tunable Polypyrrole Inverse Opals with Switchable Stopband, Conductivity, and Wettability. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), S. 3554–3556
- [144] WIJNHOFEN, Judith E. G. J. ; VOS, Willem L.: Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania. In: *Science* 281 (1998), S. 802–804
- [145] BIELAWNY, Andreas ; MICLEA, Paul T. ; WEHRSPORN, Ralf B. ; RHEIN, Andreas von ; ROCKSTUHL, Carsten ; LISCA, Marian ; LEDERER, Falk L. ; LANGE, Birger ; ZENTEL, Rudolf: Diffractive and energy selective photonic crystals for thin-film tandem solar cells. In: *Proceedings of SPIE* Bd. 6651, 2007, S. 665106
- [146] ROSCHEK, T. ; MÜLLER, J. ; WIEDER, S. ; RECH, B. ; WAGNER, H.: Microcrystalline p-layers prepared by RF-PECVD for silicon thin film solar cells with zinc oxide front contact. In: SCHEER, H. (Hrsg.) ; MCNELIS, B. (Hrsg.) ; PALZ, W. (Hrsg.) ; OSSENBRINK, H.A. (Hrsg.) ; HELM, P. (Hrsg.): *Proceedings of the Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Glasgow, UK : James & James, 2000, S. 561–564
- [147] KIM, Young-Sung ; TAI, Weon-Pil: Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol–gel process. In: *Applied Surface Science* 253 (2007), S. 4911–4916
- [148] CHEONG, K.Y. ; MUTI, Norani ; RAMANAN, S. R.: Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol – gel technique. In: *Thin Solid Films* 410 (2002), S. 142–146
- [149] GHULE, Anil V. ; GHULE, Kalyani ; CHEN, Chin-Yuan ; CHEN, Wen-Yin ; TZING, Shin-Hwa ; CHANG, Hua ; LING, Yong-Chien: In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. In: *Journal of Mass Spectrometry* 39 (2004), S. 1202–1208
- [150] JUÁREZ, Beatriz H. ; GARCÍA, Pedro D. ; GOLMAYO, Dolores ; BLANCO, Alvaro ; LÓPEZ, Cefe: ZnO Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 2761–2765
- [151] BRANDRUP, J. (Hrsg.) ; IMMERGUT, E.H. (Hrsg.): *Polymer Handbook*. Wiley-VCH, 1965
- [152] BERGER, Rüdiger ; BUTT, Hans-Jürgen ; RETSCHKE, Maria B. ; WEBER, Stefan A. L.: Electrical Modes in Scanning Probe Microscopy. In: *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009), S. 1167–1178

- [153] REID, Obadiah G. ; MUNESHIKA, Keiko ; GINGER, David S.: Space Charge Limited Current Measurements on Conjugated Polymer Films using Conductive Atomic Force Microscopy. In: *Nano Lett.* 8 (2008), S. 1602–1609
- [154] LIDE, David R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 76<sup>th</sup>. CRC Press, 1995-1996
- [155] FENG, Xinjian ; JIANG, Lei: Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. In: *Adv. Mater.* 18 (2006), S. 3063–3078
- [156] MARLOW, F. ; KHALIL, A.S.G. ; STEMPNIEWICZ, M.: Circular mesostructures: solids with novel symmetry properties. In: *J. Mater. Chem.* 17 (2007), S. 2168–2182
- [157] HU, Junqing ; BANDO, Yoshio ; GOLBERG, Dmitri: Novel semiconducting nanowire heterostructures: synthesis, properties and applications. In: *J. Mater. Chem.* 19 (2009), S. 330–343
- [158] TOKAREV, Ihor ; MINKO, Sergiy: Multiresponsive, Hierarchically Structured Membranes: New, Challenging, Biomimetic Materials for Biosensors, Controlled Release, Biochemical Gates, and Nanoreactors. In: *Adv. Mater.* 21 (2009), S. 241–247
- [159] XU, Li-Ping ; PRADHAN, Sulolit ; CHEN, Shaowei: Adhesion Force Studies of Janus Nanoparticles. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 8544–8548
- [160] HOLLAND, Brian T. ; BLANFORD, Christopher F. ; DO, Thang ; STEIN, Andreas: Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. In: *Chem. Mater.* 11 (1999), S. 795–805
- [161] YAMADA, Yuri ; NAKAMURA, Tadashi ; YANO, Kazuhisa: Optical Response of Mesoporous Synthetic Opals to the Adsorption of Chemical Species. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 2779–2784
- [162] DUAN, Guotao ; LV, Fangjing ; CAI, Weiping ; LUO, Yuanyuan ; LI, Yue ; LIU, Guangqiang: General Synthesis of 2D Ordered Hollow Sphere Arrays Based on Nonshadow Deposition Dominated Colloidal Lithography. In: *Langmuir* 26 (2009), S. 6295–6302
- [163] ELIAS, Jamil ; LÉVY-CLÉMENT, Claude ; BECHELANY, Mikhael ; MICHLER, Johann ; WANG, Guillaume-Yangshu ; WANG, Zhao ; PHILIPPE, Laetitia: Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition. In: *Adv. Mater.* 22 (2010), S. 1–6

- [164] DUAN, Guotao ; CAI, Weiping ; LUO, Yuanyuan ; SUN, Fengqiang: A Hierarchically Structured Ni(OH)<sub>2</sub> Monolayer Hollow-Sphere Array and Its Tunable Optical Properties over a Large Region. In: *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007), S. 644–650
- [165] STEIDL, Lorenz ; FRANK, Stefan ; WEBER, Stefan A. L. ; PANTHÖFER, Martin ; BIRKEL, Alexander ; KOLL, Dominik ; BERGER, Rüdiger ; TREMEL, Wolfgang ; ZENTEL, Rudolf: Electrodeposition of ZnO nanorods on opaline replica as hierarchically structured systems. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), S. 1079–1085
- [166] ZHU, J. ; EMANETOGLU, N.W. ; CHEN, Y. ; YAKSHINSKIY, B.V. ; LU, Y.: Wet-Chemical Etching of (1120) ZnO Films. In: *Journal of Electronic Materials* 33 (2004), Nr. 6, S. 556–559
- [167] OKUBO, Masayoshi ; FUJIBAYASHI, Teruhisa ; YAMADA, Masahiro ; MINAMI, Hideo: Micron-sized, monodisperse, snowman/confetti-shaped polymer particles by seeded dispersion polymerization. In: *Colloid Polym Sci* 283 (2005), S. 1041–1045
- [168] TSENG, C.M. ; LU, Y.Y. ; EL-AASSER, M.S. ; VANDERHOFF, J.W.: Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol. In: *J. Polym. Sci. A* 24 (1986), S. 2995–3007
- [169] KEGEL, Willem K. ; BREED, Dana ; ELSESSER, Mark ; PINE, David J.: Formation of Anisotropic polymer colloids by Disparate relaxation times. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 7135–7136
- [170] KOLB, Hartmuth C. ; FINN, M. G. ; SHARPLESS, K. B.: Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), S. 2004–2021
- [171] DROUMAGUET, Benjamin L. ; VELONIA, Kelly: Click Chemistry: A Powerful Tool to Create Polymer-Based Macromolecular. In: *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008), S. 1073–1089
- [172] BINDER, Wolfgang H. ; SACHSENHOFER, Robert: ‘Click’ Chemistry in Polymer and Material Science: An Update. In: *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008), S. 952–981
- [173] KUNISHIMA, Munetaka ; KAWACHI, Chiho ; MORITA, Jun ; TERAOKA, Keiji ; IWASAKI, Fumiaki ; TANI, Shohei: 4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methyl-morpholinium Chloride: An Efficient Condensing Agent Leading to the Formation of Amides and Esters. In: *Tetrahedron* 55 (1999), S. 13159–13170

- [174] KUNISHIMA, Munetaka ; KAWACHI, Chiho ; IWASAKI, Fumiaki ; TERAQ, Keiji ; TANI, Shohei: Synthesis and Characterization of 4-(4,6-Dimethoxy- 1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium Chloride. In: *Tetrahedron Letters* 40 (1999), S. 5327–5330
- [175] KUNISHIMA, Munetaka ; KAWACHI, Chiho ; HIOKI, Kazuhito ; TERAQ, Keiji ; TANI, Shohei: Formation of carboxamides by direct condensation of carboxylic acids and amines in alcohols using a new alcohol- and water- soluble condensing agent: DMT-MM. In: *Tetrahedron* (2001), S. 1551–1558
- [176] GIACOMELLI, Giampaolo ; PORCHEDDU, Andrea ; LUCA, Lidia D.: [1,3,5]-Triazine: A Versatile Heterocycle in Current Applications of Organic Chemistry. In: *Current Organic Chemistry* 8 (2004), S. 1497–1519
- [177] TANG, Chen ; ZHANG, Chengliang ; LIU, Jiguang ; QU, Xiaozhong ; LI, Jiaoli ; YANG, Zhenzhong: Large Scale Synthesis of Janus Submicrometer Sized Colloids by Seeded Emulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 43 (2010), S. 5114–5120
- [178] DAVID D. EVANOFF, Jr. ; HAYES, Shane E. ; YING, Yurong ; SHIM, Goo H. ; LAWRENCE, Justin R. ; CARROLL, Joseph B. ; ROEDER, Ryan D. ; HOUCHEINS, J. M. ; HUEBNER, Christopher F. ; FOULGER, Stephen H.: Functionalization of Crystalline Colloidal Arrays through Click Chemistry. In: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 3507–3512
- [179] RETSCH, Markus: *Complex Materials via Colloidal Crystallization*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2009
- [180] GRAF, Christina ; VOSSEN, Dirk L. J. ; IMHOF, Arnout ; BLAADEREN, Alfons van: A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 6693–6700
- [181] ZOU, Hua ; WU, Shishan ; SHEN, Jian: Preparation of Silica-Coated Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Particles and Hollow Particles. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 10453–10461
- [182] ZOU, Hua ; WU, Shishan ; SHEN, Jian: Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. In: *Chem. Rev.* 108 (2008), S. 3893–3957
- [183] LOU, Xiong Wen (. ; ARCHER, Lynden A. ; YANG, Zichao: Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. In: *Adv. Mater.* 20 (2008), S. 3987–4019
- [184] LI, Fan ; JOSEPHSON, David P. ; STEIN, Andreas: Kolloidale Organisation : der Weg vom Partikel zu kolloidalen Molekülen und Kristallen. In: *Angew. Chem.* 123 (2011), S. 378–409

- [185] KIM, Shin-Hyun ; LIM, Jong-Min ; LEE, Seung-Kon ; HEO, Chul-Joon ; YANG, Seung-Man: Biofunctional colloids and their assemblies. In: *Soft Matter* 6 (2010), S. 1092–1110
- [186] FRANCES, Elias I. ; BASARAN, Osman A. ; CHANG, Chien-Hsiang: Techniques to measure dynamic surface tension. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 1 (1996), S. 296–303
- [187] EBERHARDT, Marc ; MRUK, Ralf ; ZENTEL, Rudolf ; THÉATO, Patrick: Synthesis of pentafluorophenyl(meth)acrylate polymers: New precursor polymers for the synthesis of multifunctional materials. In: *Eur. Polym. J.* 41 (2005), Nr. 7, S. 1569–1575
- [188] EBERHARDT, Marc: *Reaktive Polymere zur funktionellen Oberflächenbeschichtung*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2006
- [189] KALININA, Olga ; KUMACHEVA, Eugenia: A “Core-Shell” Approach to Producing 3D Polymer Nanocomposites. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 4122–4129
- [190] MALLARD, Isabelle ; LANDY, David ; BOUCHEMAL, Nadia ; FOURMENTIN, Sophie: Synthesis and inclusion ability of anthracene appended  $\beta$ -cyclodextrins: unexpected effect of triazole linker. In: *Carbohydrate Research* 346 (2011), S. 35–42
- [191] GOLDENBERG, Leonid M. ; WAGNER, Jürgen ; STUMPE, Joachim ; PAULKE, Bernd-R. ; GÖRNITZ, Eckhard: Simple Method for the Preparation of Colloidal Particle Monolayers at the Water/Alkane Interface. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 5627–5629

## B. Publikationen

„Creating defined 3-D defects inside an opaline Ormocer® matrix with two-photon lithography“, B. Lange, S. J. Jhaveri, L. Steidl, R. Ayothi, C. K. Ober, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 922-926.

„3D photonic crystal intermediate reflector for micromorph thin-film tandem solar cell“, A. Bielawny, J. Üpping, P. T. Miclea, R. B. Wehrspohn, C. Rockstuhl, F. Lederer, M. Peters, L. Steidl, R. Zentel, S.-M. Lee, M. Knez, A. Lambertz, R. Carius, *phys. stat. sol. (a)* **2008**, 205, 2796-2810.

„Theoretical and experimental analysis of photonic structures for fluorescent concentrators with increased efficiencies“, J. C. Goldschmidt, M. Peters, L. Prönneke, L. Steidl, R. Zentel, B. Bläsi, A. Gombert, S. Glunz, G. Willeke, U. Rau, *phys. stat. sol. (a)* **2008**, 205, 2811-2821.

„Non-ionic photo-acid generators for applications in two-photon lithography“, L. Steidl, S. J. Shaveri, R. Ayothi, J. Sha, J. D. McMullen, S. Y. Cindy Ng, W. R. Zipfel, R. Zentel, C. K. Ober, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 505-513.

„Electrodeposition of ZnO nanorods on opaline replica as hierarchically structured systems“, L. Steidl, S. Frank, S. A. Weber, M. Panthöfer, A. Birkel, D. Koll, R. Berger, W. Tremel, R. Zentel, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1079-1085.

„Transparent conductive oxide photonic crystals on textured substrates“, J. Üpping, R. Salzer, M. Otto, T. Beckers, L. Steidl, R. Zentel, R. Carius, R. B. Wehrspohn, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2011**, 9, 31-34.

„Three-Dimensional Photonic Crystal Intermediate Reflectors for Enhanced Light-Trapping in Tandem Solar Cells“, J. Üpping, A. Bielawny, R. B. Wehrspohn, T. Beckers, R. Carius, U. Rau, S. Fahr, C. Rockstuhl, F. Lederer, M. Kroll, T. Pertsch, L. Steidl, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3896-3900.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Schema für die Ausgangssituation und die einzelnen Phasen der Emulsionspolymerisation. . . . .	4
1.2. Schema für die Ausgangssituation und den Verlauf der Dispersionspolymerisation. . . . .	7
1.3. Verschiedene Herstellungsmethoden formanisotroper und funktioneller formanisotroper Partikel. . . . .	9
1.4. Morphologien von Partikeln aus zwei verschiedenen Polymeren in Wasser in Abhängigkeit der Grenzflächenspannungen zwischen den Partikelkomponenten und dem Dispersionsmedium. . . . .	10
1.5. Dichtestpackungen sphärischer Kolloide . . . . .	12
1.6. Bandstrukturdiagramme und erste Brillouinzone photonischer Kristalle aus dichtestgepackten Kugeln. . . . .	15
1.7. Strahlengang von unter dem Winkel $\alpha$ einfallenden Photonen in einem Kolloidkristall. <sup>91</sup> . . . . .	16
1.8. Winkelabhängiges Transmissionsspektrum eines PMMA-Opals. . . . .	17
1.9. Verwendung kolloidaler Kristalle als Template. . . . .	19
1.10. Beispiele für die Verwendung eines durch Replizierung kristallisierter Kolloide hergestellten invertierten Opals aus TiO <sub>2</sub> in einer Farbstoffsolarzelle. . . . .	20
1.11. Kolloidkristalle aus magnetischen Ellipsoiden über vertikale Kristallisation . . . . .	22
2.1. UV-Vis-Messungen von Opalfilmen der mittels SFEP hergestellten Polymerkolloidchargen P1 bis P5 aus Tabelle ?? . . . . .	27
2.2. Zusammenhang zwischen Kugelgröße, Monomerkonzentration und Reflektionswellenlänge der korrespondierenden Opalfilme für Emulsionspolymerisation aus verschiedenen Ansatzgrößen und unter identischen Bedingungen. . . . .	29
2.3. NIR-Aufnahmen von Polymerfilmen aus Kolloiden im Größenbereich von 500 bis 700 nm. . . . .	31
2.4. Verschiebung der Bragg-Reflektion während der Polymerisation von Kern-Schale-Kolloiden aus PMMA und GMA. . . . .	33

2.5. Mikroskopbilder von Opalfilmen aus unvernetzten Kolloiden (links) und vernetzten Kolloiden (10 mol% EGDMA; rechts) bei unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	36
2.6. SEM-Aufnahme und Reflektionsspektrum eines Opalfilms aus hochvernetzten Kolloiden. . . . .	37
2.7. Skizze der bei der horizontalen und vertikalen Kristallisation ablaufenden Prozesse. . . . .	38
2.8. Beispiele von Opalfilmen, die mit horizontaler Kristallisation bzw. vertikaler Kristallisation hergestellt wurden . . . . .	39
2.9. Messaufbau für die Transmissionsmessungen von Opalfilmen. . . . .	41
2.10. Messaufbau für die Reflektionsmessungen von Opalfilmen . . . . .	43
2.11. Über die Auswertung von FP-Interferenzen bestimmte Schichtdicken in Abhängigkeit der Suspensionskonzentration für Kolloide mit einem Durchmesser von ungefähr 290 nm. . . . .	44
2.12. Korrelation zwischen Schichtdicke und Suspensionskonzentration für Kolloide unterschiedlicher Durchmesser. . . . .	45
2.13. Reflektionsspektren von Opalfilmen verschiedener Schichtdicke aus Kolloiden mit einem Durchmesser von ungefähr 290 nm. . . . .	46
2.14. Schichtdickenabhängige Entwicklung der Reflektion von Opalfilmen aus unterschiedliche großen Kolloiden. . . . .	47
2.15. Vergleich der Transmissionsspektren von Opalfilmen unterschiedlicher Dicke. . . . .	48
2.16. Experimentelle Aufbauten zur Messung der diffusen Reflektion von Opalfilmen. . . . .	49
2.17. Verhältnis zwischen maximaler Reflektion und der Streuintensität für zwei verschiedene Kugelgrößen. . . . .	50
2.18. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Opalfilmen unterschiedlicher Dicke. . . . .	52
2.19. Auftragung der mittleren Schollenlänge und Schollenbreite von Opalfilme unterschiedlicher Schichtdicken. . . . .	53
2.20. Aspektverhältnis zwischen der mittleren Schollenlänge und der Schollenbreite von einigen Opalfilmen aus 340 nm großen Kolloiden. . . . .	55
2.21. SEM-Aufsichtbilder von über vertikale Kristallisation hergestellten Opalfilmen mit Schichtdicken von 7,1 $\mu\text{m}$ und 35 $\mu\text{m}$ mit den entsprechenden Fourier-Transformation. . . . .	57
2.22. Fotografie und Mikroskopbilder von über Schleuderbeschichtung hergestellten Opalfilmen. . . . .	58

2.23. Mikroskopbild eines Opalfilms aus 520 nm großen Kolloiden im Übergangsbereich zwischen Monolage und mehreren Kugellagen aus wässriger Suspension aufgeschleudert. . . . .	59
2.24. Strukturierte Opalfilme durch Schleuderbeschichtung abgeklebter Substrate. . .	60
2.25. Prinzip eines Solarzellensystems basierend auf einem Fluoreszenzkonzentrator und geplante Reduktion der Lichtverluste durch das Aufbringen eines Opalfilms.	62
2.26. Kontaktwinkelmessungen von Wasser auf PMMA von und nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma. . . . .	63
2.27. Überlapp der Reflektionsbande eines Opalfilms mit dem Emissionsspektrum eines Fluoreszenzkonzentrators. . . . .	64
2.28. Diffuse und direkte Reflektion eines für Effizienzmessungen auf einem Fluoreszenzkonzentrator verwendeten Opalfilms im Vergleich mit der Absorption und Emission des in dem Konzentrator verwendeten Farbstoffs. . . . .	65
2.29. Prinzip der Herstellung freistehender Filme unter Verwendung vernetzbarer Kern-Schale-Kolloide und einer Opferschicht und Foto eines auf der Wasseroberfläche schwimmenden Opalfilms. . . . .	67
3.1. Konzept für den Einbau eines Zwischenreflektors in eine Tandemsolarzelle. . .	70
3.2. Reflektionsspektrum eines PMMA-Opals vor und nach sukzessiver Füllung der Poren mit TiO <sub>2</sub> -Sol im Vergleich mit der Reflektion der nach Herauslösen der Kugeln erhaltenen TiO <sub>2</sub> -Replika. . . . .	71
3.3. Fotografien und SEM-Aufnahmen von TiO <sub>2</sub> -Replika. . . . .	73
3.4. SEM-Bilder einer über Sol-Gel-Verfahren hergestellten ZnO-Replika an verschiedenen Stellen der Oberfläche. . . . .	74
3.5. Schematische Darstellung der verwendeten CVD-Anlage . . . . .	76
3.6. Schema für die konformale Abscheidung von ZnO über den CVD-Prozess und Reflektionsspektren eines PMMA-Opals, Verschiebung der Reflektion durch Füllung der Poren und Reflektion der ZnO-Replika nach Entfernen der Kolloide.	77
3.7. Fotografie eines Polymeropals und einer resultierenden ZnO-Replika. . . . .	78
3.8. SEM-Bilder von ZnO-Replika hergestellt mit PMMA-Opalen aus etwa 292 nm großen Kolloiden . . . . .	79
3.9. Vergleich der Reflektionen eines Polymeropals mit einer Schichtdicke von etwa 19 Kugellagen aus 337 nm großen Kolloiden und der resultierenden ZnO-Replika.	81
3.10. Beispiele von ZnO-Replika, die durch Entfernung des PMMA-Opals bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. . . . .	82

3.11. Vergleich zwischen einem gemessenen Röntgendiffraktogramm und dem zur Bestimmung der Kristallitgrößen durchgeführten Fit für eine durch Calcinierung bei 450 °C hergestellte Replika. Die gemessenen Signale können der Wurtzitstruktur zugeordnet werden. . . . .	83
3.12. Schema für die Messung von Elektronenleitung durch die Replikastruktur mittels Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie (c-SFM). . . . .	85
3.13. c-SFM-Höhenbild und Strombild einer ZnO-Replikaoberfläche aus Kolloiden mit einer Größe von ungefähr 355 nm. . . . .	86
3.14. Graduelle Füllung eines PMMA-Opals mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beobachtet mittels UV-Vis-Spektroskopie. . . . .	87
3.15. SEM-Aufnahmen von invertierten Opalfilmen aus Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	88
3.16. EDX-Spektrum einer Replika aus CVD-Experimenten mit TMA/DMZ und Wasser/Propanol als Vorstufen. . . . .	89
3.17. Schema für die Herstellung hierarchischer Strukturen auf der Basis von ZnO-Replika. . . . .	90
3.18. Fotografie eines invertierten ZnO-Opals auf einem FTO-beschichteten Glaträger. . . . .	91
3.19. SEM-Aufnahmen eines mit ZnO beschichteten Opals vor und nach der Elektroabscheidung von Nanostäbchen auf der Oberfläche. . . . .	92
3.20. c-SFM-Höhenbild und Strombild einer mit Nanostäbchen bedeckten ZnO-Replika. . . . .	93
3.21. SEM-Bilder von ZnO-Replika, in denen ZnO-Nanokristalle elektrochemisch abgeschieden wurden. . . . .	94
3.22. Verschiebung der Reflektionsbande von invertierten Opalen durch die Elektroabscheidung von Nanostrukturen. . . . .	95
3.23. Oberflächen einer ZnO-Replika, die unterschiedlichen Ätzzeiten ausgesetzt waren. . . . .	98
3.24. ZnO-Replika mit geätzter Oberfläche, die für eine Befüllung mit Divinyltriphenylamin verwendet wurde. . . . .	99
3.25. Fotografie einer Solarzelle aufgebaut aus einer auf FTO-beschichtetem Glas hergestellten ZnO-Replika und gemessene Charakteristika. . . . .	100
4.1. Schema für die Synthese erdnussförmiger Partikel aus vernetzten Saatpartikeln und Aufnahmen formanisotroper, erdnussförmiger Polystyrolpartikel. . . . .	102
4.2. Schematische Darstellung der bei der Quellung und Entmischung leicht vernetzter Partikel wirkenden Kräfte. . . . .	103
4.3. Monolagen von über Dispersionspolymerisation hergestellten Polystyrolkolloiden unter dem optischen Mikroskop . . . . .	105

4.4. Auswahl vernetzter Kolloide unterschiedlicher Größe im Vergleich mit den zur Herstellung verwendeten Saatpartikeln. . . . .	109
4.5. Ergebnisse der Quellung vernetzter Kolloide unterschiedlicher Vernetzungsgrade.	111
4.6. Einfluss verschiedener Parameter auf die Form erhaltener anisotroper Partikel über die Polymerisation aus gequollenen Saatpartikeln. . . . .	113
4.7. Erdnussförmige Dimere aus Polystyrolkolloiden im Größenbereich von etwa 2 bis etwa 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	115
4.8. Aufnahme formanisotroper Polystyrolkolloide unter dem optischen Mikroskop und relative Häufigkeit der Dimere gegenüber „Verunreinigungen“ wie Trimeren und sphärischen Kolloiden. . . . .	116
4.9. Übersicht der Monomere, die für die Versuche zur Herstellung funktioneller, formanisotroper Kolloide verwendet wurden. . . . .	117
4.10. Syntheserouten für die Herstellung funktionalisierter formanisotroper Kolloide.	119
4.11. Ergebnisse von Polymerisationen bzw. Quellexperimenten zur Herstellung von Dimeren aus funktionellen Monomeren. . . . .	122
4.12. Vergleich der Mikroskopbilder von Dimeren aus PS- <i>Pt</i> BMA auf einem Glassträger und in einer Mischung aus DMSO:Wasser (9 zu 1) sowie der Licht- und Fluoreszenzmikroskopaufnahmen von PS-PS/NBD-MAEM-Dimeren. . . . .	123
4.13. Übersicht der zur Fluoreszenzmarkierung verwendeten Farbstoffe mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. . . . .	125
4.14. FTIR-Spektren von PS- <i>Pt</i> BMA- und PS-PGMA-Dimeren im Vergleich mit dem Spektrum von Dimeren aus Polystyrol. . . . .	126
4.15. Strategien zur Funktionalisierung der hergestellten Dimere mit funktionellen Gruppen. . . . .	128
4.16. FTIR-Spektren unterschiedlich stark vernetzter PS- <i>Pt</i> BMA-Dimere vor und nach der Umsetzung mit 1M HCl bzw. 20%iger TFA. . . . .	129
4.17. Quellexperimente mit PS- <i>Pt</i> BMA-Dimeren aus Entschützungsversuchen. . . . .	131
4.18. Mikroskopaufnahmen von Dimeren aus Funktionalisierungsversuchen mit Pip-NBD. . . . .	132
4.19. Entschützte PS- <i>Pt</i> BMA/EGDMA Dimere nach der Beschichtung mit $\text{SiO}_2$ und nach Calcinierung. . . . .	134
4.20. Zusammenstellung von Ergebnissen aus der Funktionalisierung von $\text{SiO}_2$ -beschichteten PS-PMA-Dimeren. . . . .	136
4.21. Beispiele farbstoffmarkierter Dimere mit GMA-Gruppen. . . . .	137
4.22. FTIR-Analyse von Alkin-funktionalisierten Saatpartikeln und Dimeren sowie Ergebnisse von Funktionalisierungsexperimenten. . . . .	139

4.23. Vorversuch zur Herstellung funktionalisierbarer Multimere. . . . .	140
4.24. Lichtmikroskopische Aufnahmen formanisotroper Kolloide aus PS- <i>P</i> tBMA auf einer Wasseroberfläche und von hydrolysierten Dimeren aus diesem Ansatz zwischen Hexanol und Wasser. . . . .	142
4.25. Mit Pip-NBD markierte PS-PMA-Kolloide auf der Oberfläche von Paraffinwachskugeln im Lichtmikroskopbild und Fluoreszenzmikroskopbild. . . . .	143
4.26. Vergleich der Dispergierbarkeit von vernetzten SiO <sub>2</sub> @PS-PMA-Dimeren vor und nach der Umsetzung mit POTS. . . . .	144
4.27. Lichtmikroskopbilder von mit amphiphilen Dimeren bedeckten Tropfen aus HFE-7200 in wässriger Emulsion. . . . .	146
4.28. Transmissions- und Reflektionsspektrum eines Opales aus stark vernetzten PMMA-Kolloiden. . . . .	150
4.29. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von formanisotropen Kolloiden im Submikrometerbereich. . . . .	152

# Tabellenverzeichnis

1.1. Überblick über einige Heterophasenpolymerisationstechniken . . . . .	2
2.1. Auflistung repräsentativer Syntheseansätze für PMMA-Kolloide unterschiedlicher Größe . . . . .	26
2.2. Messergebnisse für die mit verschiedenen Methoden durchgeführte Kugelgrößenbestimmung repräsentativer Kolloidsuspensionen. . . . .	28
2.3. Repräsentative Ansätze zur Herstellung großer Kolloide über Fütterungspolymerisation . . . . .	30
2.4. Auswahl synthetisierter PMMA-co-GMA Kern-Schale-Kolloide. . . . .	33
2.5. Repräsentative Ansätze zur Herstellung vernetzter Kolloide über Emulsionspolymerisation. . . . .	34
2.6. Eigenschaften vernetzter Kolloide (Synthese unter Zusatz von Toluol als Regler). . . . .	35
3.1. Zusammenstellung der Messung von Kristallitgrößen verschiedener ZnO-Replika. . . . .	84
3.2. Verschiebung der Bragg-Reflektion für invertierte Opale durch die Elektroabscheidung von Nanostrukturen bei unterschiedlichen Abscheidungszeiten. . . . .	96
4.1. Liste durchgeführter Dispersionspolymerisationen. . . . .	106
4.2. Ansätze zur Herstellung vernetzter Kolloide über Saatpolymerisation. . . . .	108
4.3. Quellverhalten repräsentativer vernetzter Kolloide. . . . .	110
4.4. Ansätze zur Herstellung formanisotroper Polystyrolkolloide unterschiedlicher Größe über Saatpolymerisation gequollener vernetzter Partikel. . . . .	114
4.5. Auswahl von Ansätzen zur Herstellung funktioneller Dimere. . . . .	121
4.6. Auswahl von Ansätzen zur Herstellung vernetzter Kolloide mit hydrophiler Oberfläche bzw. formanisotroper funktioneller Dimere im Submikrometerbereich. . . . .	151



# Danksagung