

Structure and properties of mesoporous silica films for optical applications

Inaugural-Dissertation
to obtain academic degree
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
submitted to the Department of Biology, Chemistry and Pharmacy
of Freie Universität Berlin

by

Dipl.-Phys. Đenan Konjhodžić
from Mostar, Bosnia and Herzegovina

October, 2007

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen verfasst habe. Die dargestellten experimentellen Arbeiten wurden im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Photonische Kristalle“ unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn PD Dr. F. Marlow am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr durchgeführt. Kooperationen mit anderen Wissenschaftlern und bereits publizierte Ergebnisse sind in der Arbeit gekennzeichnet. Die Liste der aus dieser Dissertation hervorgegangenen Publikationen ist in Appendix 6.5 aufgeführt.

Außerdem erkläre ich, dass ich keine weitere Anmeldung der Promotionsabsicht bei einer anderen Hochschule oder einem anderen Fachbereich beantragt habe.

Mülheim an der Ruhr, den 29.10.2007

Đenan Konjhodžić

1st Reviewer:

PD Dr. Frank Marlow

2nd Reviewer:

Prof. Dr. Klaus Christmann

Date of defence:

3rd of December 2007

Acknowledgements

I would like to thank many people who have contributed to the success of this work and supported me in different ways.

First of all I wish to thank PD Dr. Frank Marlow, Max-Planck-Institute in Mülheim, for his supervision of this very interesting research topic. He supported and motivated me in countless scientific discussions. I am deeply grateful to him for the possibility to get insight into scientific world at many conferences.

I would also like to thank:

- Prof. Dr. Klaus Christmann, FU Berlin, for his readiness to referee this thesis
- our technicians Helmut Bretinger for the synthesis of many mesoporous films, and Rainer Brinkmann for the support in the chemical lab
- Prof. Dr. Manfred Eich and his coworkers in TU Hamburg-Harburg and IPHT Jena for the fruitful collaboration and the realization of the polymeric waveguides
- Dr. Lehmann for giving me freedom to perform SAXS measurements in his department at MPI Mülheim
- Axel Dreier for the good advice and explanations about the use of TEM equipment, and Hans-Joseph Bongard for the SEM images
- Prof. Dr. Klaus Thonke and Andreas Ladenburger, University Ulm, and Dr. Michael Rohwerder, MPI Düsseldorf, for giving me the possibility to carry out measurements with an AFM Dimension 3100
- Dipl.-Ing. Matthias Herrmann, TU Chemnitz, for the nanoindentation investigations
- Dr. Hong-Liang Li for the preparation of the opal films and his help for the preparation of inverse opals
- Ahmed Khalil for the preparation of the ordered silica particles
- other members of the Marlow's group: Dr. Iulian Popa, Magdalena Stempniewicz, and Christoph Schröter, as well as the whole group of Prof. Dr. Ferdi Schüth for the very pleasant working atmosphere and many social activities.

Abstract

Mesoporous silica films (MSFs) are very promising candidates for the use as low refractive index supports in the future optical integrated circuits and devices.

MSFs have been fabricated by dip-coating in a template-modified sol-gel process. In this process, evaporation induced self-assembly leads to the formation of an ordered pore structure. A strong dependence of the formed structure on the processing conditions, especially humidity, has been revealed allowing an appreciable structure tuning. The possibility of the thickness tuning by drawing velocity was shown in examples with normal coating and with the coating with a tilting movement. Two types of films, denoted as A and B, with different optical properties have been found in dependence on the humidity during the synthesis. The synthesis field has been explored in order to locate optically perfect A-type films.

Both film types have been characterized by small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). From these results, the different structures for the two film types have been determined. A-type films have a stable wormlike structure, whereas for B-type films a novel sustained lamellar structure has been found. A formation mechanism for the two structure types has been proposed.

An ultra-low refractive index of $n = 1.18 \pm 0.01$ has been measured for A-type films by angle-dependent interferometry and its stability has been examined. These films are crack-free, optically clear and transparent. They are mechanically and thermally stable, with a good adherence on diverse supports up to the thickness of about 1 μm . The optical scattering measured with diffuse reflectance spectroscopy was very low and the film surface measured with AFM was extremely smooth.

Because of these extraordinary properties, A-type films have been used as low- n supports to realize 2D photonic crystal waveguides based on polymers. The light guiding ability of PMMA waveguides deposited on MSF was proven.

MSFs are also a suitable support for the deposition of the ferroelectric material PZT leading to suppressed crack formation in the PZT films. Besides fabricated PZT films, first attempts for PZT structuring have been carried out.

Zusammenfassung

Mesoporöse Silica Filme sind ein vielversprechender Kandidat für Anwendungen als niedrigbrechende Trägerschichten in zukünftigen optischen integrierten Kreisen und Bauelementen.

Die mesoporösen Filme wurden mittels Tauch-zieh-beschichtung in einem templat-modifizierten Sol-Gel-Prozess hergestellt. In diesem Prozess führt die verdampfungsinduzierte Selbstorganisation zur Bildung einer geordneten Porenstruktur. Es konnte eine starke Abhängigkeit der gebildeten Struktur von den Prozessbedingungen, besonders von der Luftfeuchtigkeit, nachgewiesen werden, die eine effektive Strukturkontrolle ermöglicht. Die Möglichkeit der Dickenkontrolle durch die Ziehgeschwindigkeit wurde bei senkrechten und gekippten Beschichtungen gezeigt. Zwei Filmtypen (A und B) mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften sind in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit während der Synthese gefunden worden. Ein Synthesefeld wurde erstellt, um die Parameter der optisch perfekten A-Typ-Filme genau zu beschreiben.

Beide Filmtypen wurden durch Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Atomkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Aus diesen Ergebnissen sind unterschiedliche Strukturen für die beiden Filmtypen abgeleitet worden. A-Typ-Filme haben eine stabile Wormlike-Struktur, während für B-Typ-Filme eine neuartige lamellare Struktur mit Stützen gefunden wurde. Für die zwei Strukturarten wurde ein Bildungsmechanismus vorgeschlagen.

Ein extrem niedriger Brechungsindex von $n = 1.18 \pm 0.01$ wurde für die A-Typ-Filme mittels winkelabhängiger Interferometrie gemessen und dessen Stabilität überprüft. Diese Filme sind rissfrei, optisch klar und transparent. Sie sind mechanisch und thermisch stabil, mit einer guten Haftung auf verschiedenen Substraten bis zur Dicke von ungefähr 1 μm . Die optische Streuung, gemessen mittels diffuser Reflexionsspektroskopie, war sehr niedrig und die Filmoberfläche, die mit dem AFM gemessen wurde, war extrem glatt.

Wegen dieser außerordentlichen Eigenschaften wurden A-Typ-Filme als Low- n -Substrate benutzt, um zweidimensionale Photonische Kristalle als Wellenleiter auf Polymerbasis zu verwirklichen. Die Lichtleitung der PMMA-Wellenleiter, die auf den mesoporösen Filmen aufgebracht wurden, wurde nachgewiesen.

Mesoporöse Silica-Filme sind auch geeignete Substrate für das ferroelektrische Material PZT, da sie die Rissbildung in den PZT-Filmen mindern. Außer den hergestellten PZT-Filmen sind erste Versuche für die PZT-Strukturierung durchgeführt worden.

Table of contents

1. Introduction and aim of this work	13
2. State of the art	18
2.1. General aspects on porous solids	18
2.2. The sol-gel method	20
2.2.1. Hydrolysis	21
2.2.2. Condensation.....	22
2.2.3. Drying	23
2.2.4. Temperature treatments: calcination, crystallization and sintering.....	24
2.3. Ordered mesoporous materials	24
2.4. Mechanisms of mesopore self-assembly processes	25
2.5. Synthesis of mesoporous silica thin films	28
2.5.1. Spin-coating.....	28
2.5.2. Dip-coating.....	29
2.5.3. Other methods of film growth.....	32
2.6. Ordered macroporous materials: photonic crystals	33
2.7. PZT films and photonic crystals	36
3. Experimental part	39
3.1. Film fabrication	39
3.1.1. Mesoporous silica films.....	39
3.1.2. MSFs with thickness gradients	40
3.1.3. PMMA films.....	41
3.1.4. PZT films.....	42
3.2. Interferometry	43

3.2.1.	Normal white light interferometry	43
3.2.2.	Angle-dependent white light interferometry	45
3.3.	Atomic force microscopy (AFM)	46
3.3.1.	Principle of tapping mode AFM	46
3.3.2.	Phase imaging	48
3.3.3.	Energy dissipation	49
3.4.	Other experimental methods	50
3.4.1.	Small angle X-ray scattering (SAXS)	50
3.4.2.	Transmission electron microscopy (TEM)	51
3.4.3.	Scanning electron microscopy (SEM)	52
3.4.4.	UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy	52
4.	Results and discussion	54
4.1.	Macroscopic properties	54
4.1.1.	Classification of the fabricated mesoporous silica films	54
4.1.2.	Samples with the homogeneous thickness	55
4.1.3.	Samples with thickness gradients	57
4.1.4.	Synthesis field	60
4.2.	Structure determination of the MSFs	62
4.2.1.	2D SAXS	62
4.2.2.	TEM analysis	68
4.2.3.	AFM	69
4.2.4.	The structure of the A-type films	73
4.2.5.	The structure of the B-type films	74
4.2.6.	Stability of the structures	77
4.2.7.	On the formation mechanism of mesostructured films	79
4.3.	Refractive index determination	82
4.3.1.	n-value for A-type films	82
4.3.2.	Influence of ageing and humidity on refractive index	86
4.3.3.	Porosity calculation	88

4.4. Other properties of the MSFs	89
4.4.1. Optical scattering	89
4.4.2. Electrical properties	91
4.4.3. Mechanical properties.....	91
4.5. Applications of A-type films as low-n supports	94
4.5.1. Coupling of light into PMMA films	94
4.5.2. PhC waveguides.....	97
4.6. PZT Films	100
4.6.1. Characterization of PZT films.....	101
4.6.2. PZT films on MSFs	104
4.6.3. Structuring of PZT.....	105
4.7. Structure determination of related materials	107
4.7.1. Spin-coated BRU-type mesoporous films	107
4.7.2. Mesoporous silica particles.....	109
4.7.3. Differences and similarities between mesostructured materials	111
5. Conclusions and perspectives.....	112
6. Appendix.....	115
6.1. List of abbreviations and symbols.....	115
6.2. Chemical reagents employed.....	118
6.3. Spatial dependence of dissipation in a porous system	119
6.4. List of samples	121
6.4.1. Mesoporous silica films.....	121
6.4.2. PZT Films	129
6.5. List of publications.....	131
7. References	134

