

# **CRISTALES FOTÓNICOS ÓPALO-SEMICONDUCTOR**

Memoria presentada para optar al Grado de  
Doctor en Ciencias Físicas por

**Álvaro Blanco Montes**

Directores:

**Dr. Ceferino López Fernández**  
**Prof. Francisco J. Mesequer Rico**

**Tutora:**

Dra. Luisa E. Bausá López

Departamento de Física de Materiales  
Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

NOVIEMBRE 2001



**a mis padres,  
a mis hermanas**



# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Ceferino López (Cefe) y al Profesor Francisco Meseguer (Paco) por haberme dado la oportunidad de trabajar a su lado durante estos años y por haber dirigido y supervisado el presente trabajo de investigación. Pero sobre todo, por lo mucho que de ellos he aprendido.

En segundo lugar, me gustaría dar las gracias a las tres instituciones que han hecho posible este trabajo: al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM (CSIC), bajo las direcciones de los Profesores J.L. Sacedón y F. Soria, por haberme acogido desde el principio prestándome un lugar en el que trabajar y una mesa donde escribir, al Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid por la formación que me han dispensado y, finalmente, al Ministerio de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico en forma de Beca de Formación de Personal Investigador.

En tercer lugar, estoy en deuda con todos y cada uno de los compañeros con los que he trabajado: Adelaida Cintas, por proveernos de esferas en el inicio de la investigación; Miguel Holgado, nuestro ingeniero y (sin embargo) amigo, y su portentosa capacidad de crear ingenios; Raúl Mayoral, que me enseñó mucho de lo que ahora se plasma en letras dentro del manuscrito; Marta Ibisate, que llegó en el momento justo para echar la mano definitiva y que ahí sigue, siempre dispuesta a ayudar; Florencio García (Floren), al que conseguimos transformar de teórico a experimental sin (aparentes) efectos secundarios, y con el que he trabajado codo con codo estos últimos tres años; Beatriz Hernández (Bea), aunque fugaz, su paso por el grupo nos llenó de alegría; los últimos fichajes, Silvia Rubio, Roberto Fenollosa (los valencianos) y Elisa Palacios, por el soplo de aire fresco y nuevas ideas que nos han proporcionado; por último, un agradecimiento muy especial a Hernán Míguez, por invitarme a trabajar con él y por todas las cosas que hemos hecho juntos durante tantos años.

A Luisa E. Bausá, mi tutora en la Universidad Autónoma de Madrid.

A José Sánchez-Dehesa y Fernando López Tejeira, de la Universidad Autónoma de Madrid, por los cálculos teóricos que nos han ayudado a entender un poco mejor los materiales fabricados.

A Serafín Moya y a Joaquín Requena, del ICMM, por su inestimable ayuda en el inicio de la investigación ayudándonos a resolver los problemas mecánicos de las muestras con el proceso de sinterizado y por su constante apoyo.

A Sajeev John a Geoffrey Ozin y a Henry Van Driel, de la Universidad de Toronto, por la excelente acogida y mejor trato que me dispensaron en mis cuatro meses de estancia en Canadá y a mis compañeros allí, Jessica Mondia, Steve Leonard, Sergei Grabtchak y Ovidiu Toader.

A Luis Vázquez, del ICMM, por la caracterización por AFM de las muestras.

A todo el Departamento de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte del ICMM al que he pertenecido estos últimos cinco años.

A mis compañeros del ICMM, que de una u otra forma tanto me han ayudado. Antonio Bernabé, uno de mis maestros, Ángel Muñoz, tantos años desentrañando el incomprensible mundo de los PC's (sin perder la alegría), Mercedes Vila, siempre tan auténtica, Carlos R. Borlado, ¡mira que hace años que empezamos!, Mauricio Rico, el rey de los láseres, y un largo etcétera. Gracias.

Quiero agradecer también a todos mis amigos, que siempre me han apoyado durante estos años. Alicia, Julio, Javi, Mari Paz, Quique y Elena (gracias por todo), todos físicos, y a mis amigos de siempre, Ángel, Jorge y Yiyo, por estar ahí.

Finalmente quiero agradecer a toda mi familia por apoyarme y esperar siempre lo mejor de mí.

A todos muchas gracias.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1</b>	
<b>Introducción a los cristales fotónicos</b>	<b>3</b>
1.1 Introducción	5
1.2 Definición y ejemplos de cristales fotónicos	6
1.3 Cristales fotónicos en tres dimensiones	8
1.4 Cristales fotónicos basados en ópalos	10
1.5 Aplicaciones	12
1.6 Objetivos	14
1.7 Referencias	14

<b>Capítulo 2</b>	
<b>Crecimiento y Caracterización de Ópalos Artificiales</b>	<b>19</b>
2.1 Introducción	21
2.2 Síntesis y crecimiento	21
2.3 Caracterización óptica de las estructuras	24
2.4 Estructura de bandas fotónicas de ópalos artificiales	30
2.5 Influencia de los defectos	37
2.6 Conclusiones	40
2.7 Referencias	41

<b>Capítulo 3</b>	
<b>Síntesis de Sulfuro de Cadmio en Ópalos</b>	<b>43</b>
3.1 Introducción	45
3.2 Optimización de los parámetros de crecimiento	45
3.3 Caracterización del crecimiento mediante espectroscopía electrónica de transmisión de alta resolución	49
3.4 Caracterización del crecimiento mediante espectroscopía óptica	52
3.5 Fabricación y propiedades fotónicas de ópalos inversos de CdS	60
3.6 Conclusiones	64
3.7 Referencias	65

## **Capítulo 4**

<b>Ópalos Inversos de Silicio</b>	<b>67</b>
4.1 Introducción. ¿Por qué silicio?	69
4.2 Síntesis de silicio en el interior de la estructura	70
4.3 Caracterización óptica del crecimiento	76
4.4 Inversión de las estructuras sílice/silicio. Ópalos inversos de silicio	80
4.5 Caracterización óptica de ópalos inversos de silicio	82
4.6 Conclusiones	85
4.7 Referencias	86

## **Capítulo 5**

### **Materiales Luminiscentes en el Interior de un Cristal**

<b>Fotónico</b>	<b>89</b>
5.1 Introducción.	91
5.2 Propiedades luminiscentes de rodamina 6-G en ópalos artificiales	92
5.3 Propiedades luminiscentes del sistema ópalo/CdS	97
5.4 Conclusiones	102
5.5 Referencias	102

<b>Apéndices</b>	<b>105</b>
Apéndice 1. Cálculo de estructuras de bandas	107
Apéndice 2. Técnicas experimentales	109

<b>Conclusiones Generales</b>	<b>113</b>
-------------------------------	------------

<b>Lista de Publicaciones</b>	<b>115</b>
-------------------------------	------------

---

## **Capítulo 1**

---

### **Introducción a los Cristales Fotónicos**

En este primer capítulo se pretende dar una breve visión general sobre los cristales fotónicos. Definiremos los parámetros que los caracterizan, los diferentes tipos clasificados por su dimensionalidad, o por su método de fabricación, así como las aplicaciones más importantes que se están proponiendo o, en algunos casos, desarrollando. Pero sobre todo, este capítulo introductorio pretende ser un estado del arte sobre el campo, haciendo referencia a los trabajos más relevantes.



## 1.1 Introducción

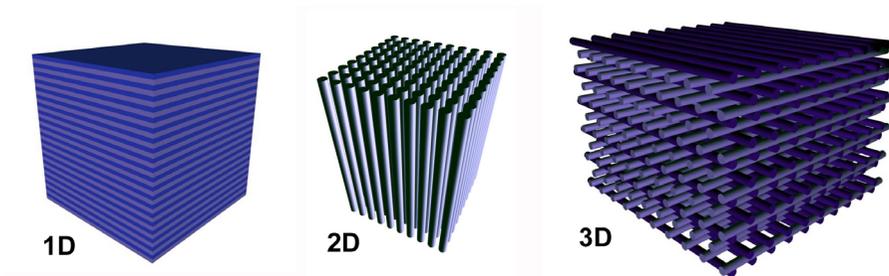
Desde que E. Yablonovitch<sup>1</sup> y S. John<sup>2</sup> introdujeran, independientemente y en diferente contexto, el concepto de cristal fotónico hace ya catorce años, el número de trabajos que han ido apareciendo en la literatura ha ido creciendo a un ritmo vertiginoso. Este desarrollo ha sido de tal magnitud, que los cristales fotónicos han dado lugar a un nuevo campo tanto en óptica como en ciencia de materiales.<sup>3</sup>

La importancia de la manipulación de las propiedades ópticas de los materiales sin modificar sus propiedades electrónicas se ha convertido en una cuestión vital en fotónica. Si la invención del transistor, allá por los años 50, supuso el inicio de la revolución tecnológica cuyos frutos todos conocemos, un dispositivo de similares características para los fotones y que además fuese integrable con los actuales circuitos electrónicos supondría un avance aún mayor que el anterior. Las ventajas de usar al fotón como portador de información se manifiestan en mayor velocidad, mayor capacidad y más fiabilidad. El fotón interacciona mucho menos que los electrones (siempre que trabajemos en zona de transparencia) con lo que las restricciones por calentamiento serían mucho menores en estos sistemas. En esta dirección, los cristales fotónicos son para los fotones lo que los semiconductores son para los electrones, convirtiéndolos, por lo tanto, en piezas básicas para el desarrollo de la fotónica. Desarrollo que lejos de llegar a su fin, ha sido ya imaginado por J. Joannopoulos y colaboradores en lo que fue portada de la revista *Nature* en 1997.<sup>4</sup>

¿Pero qué es exactamente un cristal fotónico? Un cristal fotónico es un material que presenta una banda de energías prohibidas para la propagación de fotones. Es decir, para ciertas energías del fotón no hay estados disponibles en el cristal, con lo que no será posible su propagación. Si por el contrario es generado dentro de él, no escapará. En el rango de frecuencias correspondientes al gap fotónico se anula completamente la densidad de estados y, por tanto, tampoco existen fluctuaciones electromagnéticas en el vacío, responsables de la emisión espontánea de fotones en átomos excitados. Este hecho abre fantásticas posibilidades tanto científicas como tecnológicas.

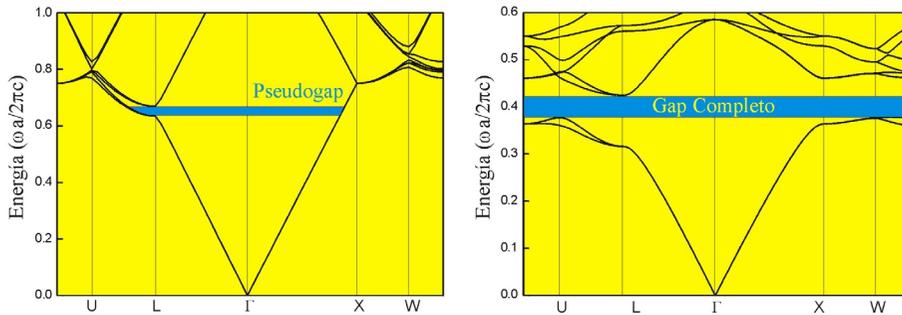
## 1.2 Definición y ejemplos de cristales fotónicos

Un cristal fotónico es un sistema en el que la constante dieléctrica varía de forma periódica. Esta variación periódica puede tener lugar en una, dos o las tres direcciones del espacio (figura 1.1) y provoca la apertura de bandas prohibidas, gaps, en los estados fotónicos de estos sistemas de forma similar a lo que ocurre con los electrones en los cristales ordinarios cuando lo que varía periódicamente es el potencial electrónico. Dependiendo del rango en el que se produzca la periodicidad, las propiedades fotónicas aparecerán en una u otra zona del espectro electromagnético. Si la variación se produce en el rango de los milímetros las propiedades aparecerán en las microondas; si ocurre en el orden de las micras, sus efectos aparecerán en el visible-infrarrojo, etc. Esto es muy importante debido a que se trata de una teoría escalable: si tenemos un cristal fotónico de periodo  $a$  con un gap a frecuencia  $\omega$  y lo escalamos un factor  $\lambda$  (periodicidad  $\lambda a$ ) el gap aparecerá a  $\omega/\lambda$ . Esto permite hacer modelos a una escala diferente y más grande que la deseada, que generalmente resulta más sencillo, para extraer propiedades del sistema a estudiar.



**Figura 1.1** Ejemplo de cristales fotónicos en una, dos y tres dimensiones. Son cristales fotónicos de 1D las clásicas multicapas o reflectores Bragg donde el índice de refracción varía de una a otra capa. En los cristales 2D, cilindros de un material de índice  $n$  se ordenan en aire consiguiendo la alternancia de índices. En 3D, la estructura mostrada es la llamada *pila de leña*, del inglés *woodpile*,<sup>5</sup> que consigue la modulación tridimensional de índices mediante esta inteligente forma de apilar barras de material de alto índice obteniendo una estructura con gran simetría y que eventualmente origina un gap fotónico completo.

Si el gap se extiende sobre toda la primera zona de Brillouin decimos que el cristal fotónico posee un gap fotónico completo; si sólo ocurre para determinadas direcciones cristalográficas se denomina pseudogap (figura 1.2). Tanto desde el punto de vista tecnológico como desde el fundamental es mucho más interesante la consecución de un gap completo, aunque, como veremos más adelante, los cristales con pseudogaps también tienen aplicaciones muy importantes. Éste ha sido y sigue siendo el objetivo más perseguido por los más prestigiosos laboratorios de fotónica del mundo.



**Figura 1.2** Estructura de bandas fotónicas con gap completo (derecha) y con gap incompleto o pseudogap (izquierda). La estructura de la izquierda corresponde a una red fcc de esferas de sílice ( $n = 1.45$ ) en aire y la estructura de la derecha corresponde a una red de esferas de aire ( $n = 1$ ) en silicio ( $n = 3.5$ ) formando una estructura diamante.<sup>15</sup> Además de la estructura cristalina, el alto contraste de índices de refracción en la estructura tipo diamante favorece la aparición del gap fotónico completo. Para la estructura de esferas de sílice en aire, el pseudogap en el punto L de la zona de Brillouin no permanece para las demás direcciones cristalográficas.

Los parámetros que definen un cristal fotónico, y que determinarán sus propiedades, son la geometría o estructura cristalina, la topología, el contraste de índices de refracción y el factor de llenado:

- *Estructura cristalina*, o simetría, es decir, el modo en que modulamos el índice de refracción ya sea en una, dos o las tres dimensiones del espacio. Podemos tener, por ejemplo, estructuras triangulares, cuadradas, etc (en dos dimensiones) o con simetría fcc, bcc o diamante (en tres dimensiones).
- *Topología*: una vez diseñada la estructura es muy importante cómo se realice la modulación periódica teniendo en cuenta la disposición de los centros dispersores (zonas de alto índice de refracción). Así, podemos tener los centros dispersores aislados entre ellos rodeados del medio de bajo índice, en lo que se denomina topología tipo *Cermet*. Al contrario, invirtiendo el papel de los centros dispersores, éstos pueden estar unidos entre sí formando una red, en lo que se conoce como topología tipo *Network*. Como es de suponer, la distribución de campo en una y otra forma será muy diferente condicionando así las propiedades fotónicas de la estructura.
- *Contraste de índices*, es decir, la razón entre el índice de refracción mayor y el menor. Cuanto mayor sea dicho contraste más acusadas serán las propiedades fotónicas, pudiéndose calcular un valor límite inferior por debajo del cual no se abrirá ningún gap completo y que dependerá del tipo de estructura.
- *Factor de llenado*, que está relacionado con la topología y que se define como el cociente entre el volumen del material de alto índice y el volumen total. Las propiedades fotónicas variarán con el factor de llenado para la misma estructura y la misma topología.

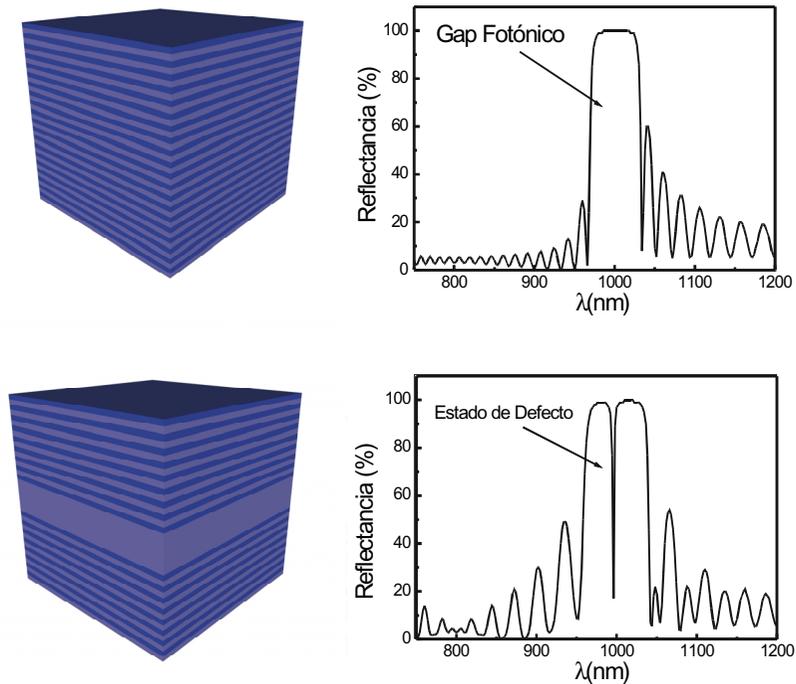
Determinadas geometrías pueden poseer o no gap completo dependiendo de la topología y del contraste de índices. Es decir, diferentes combinaciones de estos factores permiten múltiples estructuras con diferentes propiedades fotónicas. Esto da una idea de la potencialidad de estos materiales debido a su diversidad en función de los parámetros que los definen.

Una de las importantes similitudes entre los cristales fotónicos y los cristales clásicos es la posibilidad de crear estados de defectos en el interior del gap. Al igual que ocurre en los semiconductores cuando se incluyen impurezas donoras o aceptoras, en los que creamos estados en el gap, bien tipo n o bien tipo p, en los cristales fotónicos se pueden crear estados en el interior del gap sin más que introducir defectos en la estructura dieléctrica. Éstos pueden ser también de dos tipos: defectos dieléctricos y defectos de aire. Esto posibilita la fabricación de guías de onda para la creación de circuitos de luz en el interior del cristal.<sup>6</sup> Un ejemplo de defectos en cristales fotónicos son las microcavidades, que se construyen de la siguiente manera: una capa de cierto espesor, en la que está el material activo, entre dos series de multicapas dieléctricas a modo reflectores Bragg. El modo óptico de la cavidad se puede acoplar con el excitón del material activo produciendo efectos de reforzamiento de la luminiscencia y emisión láser. En realidad una microcavidad se puede ver como un cristal fotónico con un defecto.<sup>7</sup> El modo de la microcavidad es el estado fotónico creado dentro del gap al introducir dicho defecto. En la figura 1.3, y como ejemplo, se muestran los espectros de reflectancia, simulados numéricamente, así como las estructuras que los provocan.

### ***1.3 Cristales fotónicos en tres dimensiones***

El primer cristal fotónico en tres dimensiones con gap completo que se fabricó funcionaba en el rango de las microondas y data de 1991.<sup>8</sup> Tenía la estructura de diamante que es la más favorable para la obtención de un gap completo debido a su alta simetría. Desde ese momento, los esfuerzos de los diferentes centros de investigación mundiales se han dirigido a conseguir cristales fotónicos en el rango óptico, es decir, visible e infrarrojo. En dos dimensiones y mediante técnicas habituales en litografía ya se han conseguido cristales fotónicos con gap completo en el infrarrojo<sup>9</sup> y más recientemente en el visible.<sup>10</sup> Sin embargo, en tres dimensiones esta técnica ha sido extraordinariamente difícil de transplantar con éxito debido a las dificultades experimentales.

No ha sido sino muy recientemente cuando se han conseguido los primeros éxitos en la fabricación, mediante sofisticadas técnicas litográficas y cierto derroche de ingenio, de cristales fotónicos tridimensionales en el infrarrojo. El primer trabajo de este tipo consiguió mediante apilamiento en forma de *pila de leña*<sup>5</sup> (figura 1.2) de barras de AsGa un gap fotónico completo en 5 micras.<sup>11</sup> Prácticamente de forma simultánea e independiente apareció de nuevo esta estructura en un trabajo de J.G. Fleming y Shawn-Yu Lin, fabricada esta vez con barras de silicio policristalino, consiguiendo un gap completo en 1.5 micras,<sup>12</sup> zona de vital importancia tecnológica dado que es la banda usada en las comunicaciones ópticas. Mediante esta técnica se consiguen cristales fotónicos de alta calidad pero el número de capas alcanzado hasta el momento es aún pequeño y el coste es muy elevado con lo que habrá que esperar para saber si serán industrialmente rentables en un futuro.



**Figura 1.3** Ejemplo de defectos en cristales fotónicos. La estructura superior es una multicapa típica (cristal fotónico en 1D) con índices de refracción alternantes con un gap fotónico centrado en una micra aproximadamente. En la estructura inferior hemos introducido un defecto en la red ensanchando una de las capas con el resultado de la aparición de un estado en el interior del gap. En el modelo (espectros de la derecha) hemos usado los valores  $n_1=2$  y  $n_2=1.5$  con periodicidades de 0.2 y 0.4 micras y 50 capas para la estructura sin defecto. El defecto en la simulación consiste en ensanchar una de las capas de 0.2 hasta 0.8 micras.

Otra aproximación al diseño y fabricación de estructuras fotónicas en tres dimensiones mediante litografía holográfica ha sido propuesto por un grupo de la Universidad de Oxford.<sup>13</sup> De este modo se pueden fabricar polímeros nanoestructurados submicrométricos que pueden ser usados como moldes para la fabricación posterior de cristales fotónicos en el rango óptico. Sin embargo, el equipo de Oxford no ha sido capaz, todavía, de mostrar un espectro óptico de las muestras fabricadas. Más recientemente se han propuesto, teóricamente, otro tipo de estructuras en tres dimensiones susceptibles de poseer un gap fotónico completo: S.G. Johnson y J.D. Joannopoulos han diseñado una estructura apilando cristales fotónicos bidimensionales para formar una red fcc,<sup>14</sup> F. García-Santamaría y colaboradores proponen una estructura tipo diamante fabricada mediante micromanipulación de esferas de sílice<sup>15</sup> y O. Toader y S. John<sup>16</sup> han propuesto, a su vez, otro tipo de estructuras en forma helicoidal que poseen un gap completo entre la segunda y la tercera bandas.

Hasta el momento, no ha sido posible fabricar un cristal fotónico tridimensional con gap completo en el visible debido, principalmente, a la dificultad de crecer materiales de alto índice de refracción y transparencia en este rango del espectro electromagnético, como por ejemplo GaP, GaN o Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

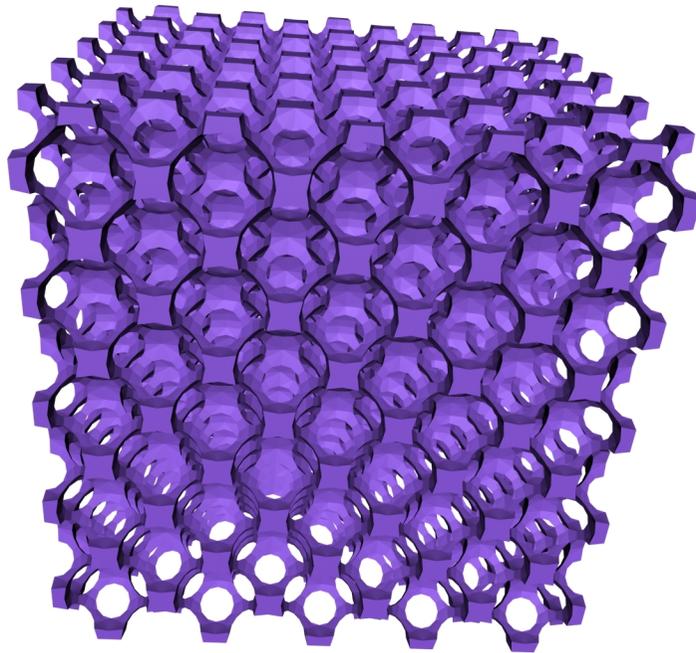
### **1.4 Cristales fotónicos basados en ópalos**

Los sistemas auto-ensamblados constituyen otra aproximación a los cristales fotónicos en tres dimensiones. Son sistemas de partículas que se auto ordenan dando lugar a estructuras de índices de refracción alternantes. Dichas partículas, en determinadas condiciones y generalmente en suspensión, alcanzan una situación estacionaria, de equilibrio, formando estructuras ordenadas. Un caso particular son las suspensiones coloidales de partículas esféricas, generalmente de sílice o látex y de tamaño micrométrico. Éstas son conocidas como cristales coloidales ya que se ordenan formando una red compacta con interesantes propiedades ópticas y que han sido estudiadas profusamente desde hace tiempo<sup>17-19</sup> (para una completa revisión ver por ejemplo Dosho et al.<sup>20</sup>). Si bien estas estructuras presentan propiedades de cristal fotónico,<sup>21-24</sup> su bajo contraste de índices y su inadecuado, o incómodo soporte hacen que en esta forma su aplicación dentro del campo de los cristales fotónicos sea más bien escasa. De cualquier modo, este tipo de estructuras sí encuentran otras aplicaciones, por ejemplo como sensores químicos<sup>25</sup> o en óptica no lineal.<sup>26</sup>

Un caso particular de los cristales coloidales son los ópalos artificiales. Cuando una suspensión de esferas de sílice se deja sedimentar y se evapora el medio en el que se encuentran (generalmente agua) lo que resulta es una estructura ordenada en fcc (sílice/aire) de forma parecida a lo que ocurre en un ópalo natural, como demostró J.V. Sanders en 1964.<sup>27</sup> Las propiedades fotónicas de los ópalos artificiales han sido estudiadas

desde hace unos pocos años.<sup>28-30</sup> Aunque tienen la estructura apropiada, su inadecuada topología y su bajo contraste de índices imposibilitan la obtención de un gap completo.<sup>31</sup> Pese a ello, su tremenda importancia radica en que son muy baratos de fabricar. Además se pueden usar como moldes para la fabricación de ópalos inversos (figura 1.4), inyectando un material de alto índice de refracción en los intersticios entre esferas y eliminando posteriormente la matriz de sílice,<sup>32</sup> consiguiéndose de este modo un contraste de índices adecuado para la consecución del gap completo. Este tipo de estructuras han dado lugar, recientemente, a multitud de trabajos experimentales.<sup>33-35</sup>

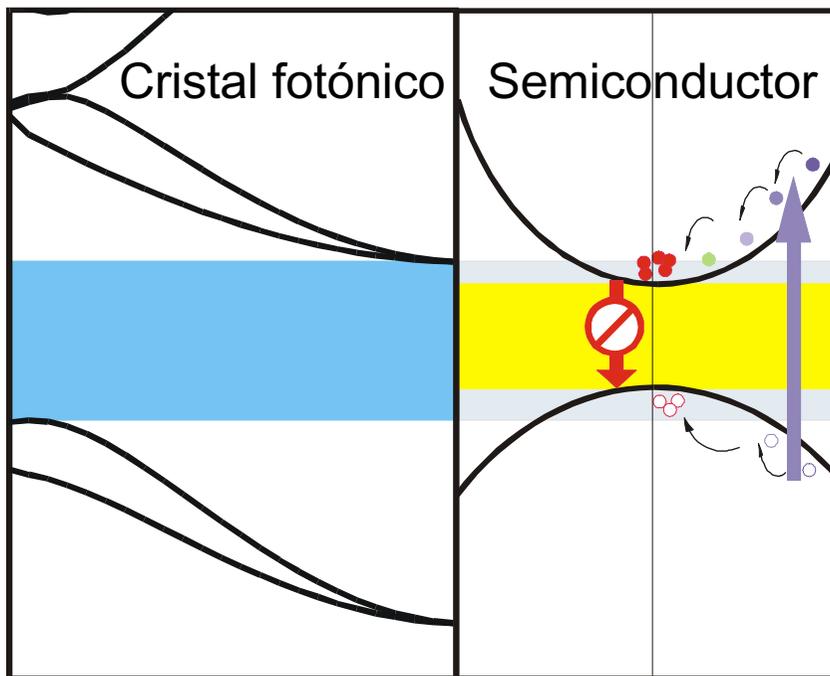
Basados en estas estructuras, H. Míguez y colaboradores<sup>36</sup> han fabricado recientemente un ópalo inverso de germanio, resultando ser el de mayor contraste dieléctrico conseguido hasta el momento ( $\sim 16$ ) y que posee todas las cualidades para tener un gap fotónico completo en la zona de transparencia del semiconductor, a partir de 1.6 micras.



**Figura 1.4** Imagen simulada en ordenador de un ópalo inverso. Esta estructura se consigue rellenando los huecos de un ópalo artificial con otro material de índice de refracción alto, por ejemplo germanio ( $n \sim 4$ ), y eliminando después la estructura que sirvió de molde mediante ataque químico. Las cavidades esféricas así formadas están ordenadas según una fcc y para un contraste de índices adecuado el ópalo inverso posee un gap fotónico completo entre la octava y la novena bandas fotónicas.

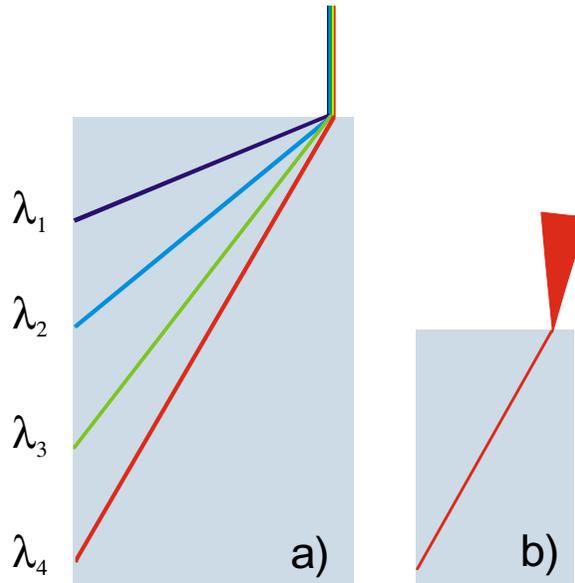
## 1.5 Aplicaciones

Entre las aplicaciones más importantes de los cristales fotónicos destaca la inhibición de la emisión espontánea, propuesta inicialmente por Purcell en 1946<sup>37</sup> para cavidades resonantes y aplicada por Yablonovich<sup>1</sup> a los cristales fotónicos en 1987. Si la frecuencia en la que se produce la emisión espontánea cae dentro del gap fotónico, el fotón no podrá desexcitarse debido a la ausencia de estados fotónicos accesibles con los que acoplarse. De este modo, el fotón ni siquiera se creará y la emisión espontánea será completamente inhibida. Una de las consecuencias inmediatas que esto conlleva es la posibilidad de fabricar láseres de alta eficiencia y bajo umbral debido a que las pérdidas ocasionadas por el término de emisión espontánea se reducen a cero. Para ello sería necesario construir un sistema que integrara un cristal fotónico y un material luminescente convenientemente acoplados, como se muestra esquematizado en la figura 1.5. El primer dispositivo láser basado en cristales fotónicos bidimensionales fue construido por O. Painter y colaboradores en 1999<sup>38,39</sup> usando una microcavidad con un pozo cuántico como material activo.



**Figura 1.5** Con un sistema ópticamente activo como un semiconductor (derecha) acoplado convenientemente a un cristal fotónico se puede inhibir la emisión espontánea. Los electrones promocionados se relajan emitiendo fonones hasta el fondo de la banda de conducción, pero al encontrarse esa energía dentro del gap fotónico, la emisión espontánea no ocurrirá, a menos que produzcamos un defecto en la estructura fotónica que abra estados dentro del gap, permitiendo la propagación a través de ellos.

En cuanto a la ingeniería de circuitos optoelectrónicos, los cristales fotónicos tienen todas las cualidades requeridas para confeccionar chips completamente ópticos dada su capacidad para dirigir y moldear el flujo electromagnético.<sup>40</sup> De este modo, además de guías de onda diseñadas a base de defectos, a modo de cables ópticos, la nueva fotónica requiere todos los dispositivos que hagan posible imitar a la microelectrónica actual. Así,



**Figura 1.6** El efecto *superprisma*, llamado así por las cualidades que presentan estas estructuras para la propagación de la luz, muy diferentes a la de los prismas clásicos. La propagación anómala en el interior de un cristal fotónico provoca que longitudes de onda que difieren en unos pocos tantos por ciento sean dispersadas enormemente, lo que puede tener su aplicación en multiplexores ópticos (a). También puede ocurrir el efecto *supercolimador*, por el que un haz divergente es colimado en interior del cristal (b).

han ido apareciendo diversas estructuras con propiedades análogas a éstas:<sup>41,42</sup> guías,<sup>43</sup> moduladores, multiplexores,<sup>44</sup> divisores de haz<sup>45</sup> y el novedoso efecto de *superprisma* (figura 1.6) que ha desarrollado un grupo japonés liderado por H. Kosaka.<sup>46</sup> Este interesante efecto no necesita de un gap completo y se fundamenta en la propagación anómala de la luz en el interior de un cristal fotónico.<sup>47</sup> La refracción de luz en estos sistemas es quinientas veces mayor que en los prismas convencionales y para diferencias en la longitud de onda incidente de tan solo un 1% se consiguen dispersiones de más de 50 grados. Con estas estructuras se pueden fabricar también *superlentes* y *supercolimadores*.<sup>48</sup>

Y entre todos estos dispositivos, por supuesto, falta el más importante para la computación óptica: el transistor. Un transistor óptico basado en cristales fotónicos ha sido propuesto recientemente de forma

teórica por S. John y T. Quang.<sup>49</sup> Su incorporación al abanico de dispositivos que ya se están diseñando basados en estos sistemas permitirá, sin duda, en un futuro una tecnología que abrirá las puertas a la era de la fotónica.

## 1.6 Objetivos

Los objetivos de esta Tesis, enmarcada dentro de un campo joven y lleno de expectativas como es el de los cristales fotónicos, han sido dirigidos desde el principio a construir estructuras fotónicas basadas en ópalos mediante la inclusión de materiales de elevado índice de refracción o con propiedades luminiscentes. En el primer caso se ha tratado de conseguir una estructura que posea un gap fotónico completo en el rango óptico. En el segundo caso se ha buscado estudiar la interacción luz-cristal fotónico dentro del marco de la inhibición de la emisión espontánea. Así, hemos trabajado con materiales de alto índice de refracción como el silicio para conseguir el primer objetivo y el sulfuro de cadmio y ciertos colorantes orgánicos con vistas al segundo.

De este modo, la fabricación y caracterización de estructuras opalinas es el primer paso del proceso y en este sentido nos hemos fijado como objetivo la exploración de ciertas propiedades todavía no examinadas por completo en anteriores trabajos como la comparación de sus propiedades ópticas con las estructuras de bandas predichas por los recientes modelos teóricos.<sup>50</sup>

La infiltración de silicio y de CdS en los poros de los ópalos y la posterior eliminación de la matriz de sílice serán los pasos posteriores en el proceso. Una vez fabricados los ópalos inversos de estos materiales pasaremos al proceso de caracterización tanto óptica como estructural y a su comparación con los modelos teóricos.

En cuanto a la interacción entre la luminiscencia y las estructuras opalinas, el objetivo es observar la modificación del espectro de emisión del semiconductor (o colorante) provocada por el ópalo y su baja densidad de estados (fotónicos) en las bandas de atenuación.

## 1.7 Referencias

<sup>1</sup> E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987).

<sup>2</sup> S. John, Phys. Rev. Lett. 58, 2486 (1987).

<sup>3</sup> Textos monográficos en cristales fotónicos: *Devolpments and Applications of Materials Exhibiting Photonic Band Gaps*, J. Opt. Soc. Am. B, 10, 2 (1993); *Photonic Band Gap Materials*, NATO ASI, Editado por C.M.

- Soukoulis (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996); *J. Lightwave Technol.*, 17, 11 (1999); *Photonic Crystals and Light Localization in the 21<sup>st</sup> Century*, NATO Science Series, Series C, Vol. 563, Editado por C.M. Soukoulis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2001).
- <sup>4</sup> Joannopoulos, J. D; Villeneuve, P. R.; Fan, S. *Nature*, 386, 143 (1997).
- <sup>5</sup> H.S. Sözüer and J.P. Dowling, *J. of Modern Optics*, 41, 2, 231 (1994); K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, R. Biswas and M. Sigalas, *Solid State Commun.* 89, 5, 413 (1994).
- <sup>6</sup> Para una visión general de los cristales fotónicos se puede consultar “*Photonic Crystals. Molding the flow of light*” J.D. Joannopoulos, R.D. Meade and N. Winn, Princeton University Press, Princeton (1995).
- <sup>7</sup> K.M. Chen, A.W. Sparks, H. Luan, D.R. Lim, K. Wada, L.C. Kimerling, *Appl. Phys. Lett.* 75, 24, 3805 (1999).
- <sup>8</sup> E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2295 (1991).
- <sup>9</sup> U. Grüning, V. Lehmann, S. Ottow and K. Busch, *Appl. Phys. Lett.* 68, 747 (1996).
- <sup>10</sup> M.D.B. Charlton and G.J. Parker, *Micromech. Microeng.* 8, 172 (1998).
- <sup>11</sup> N. Yamamoto, S. Noda and A. Chutinan, *Jpn. J. Appl. Phys.* VOL 37 Part 2, N° 9, 1052 (1998).
- <sup>12</sup> J.G.Fleming and S. Lin, *Optics Letters*, 24, 1, 49 (1999).
- <sup>13</sup> M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning and A.J. Turberfield, *Nature*, 404, 6773, 53 (2000).
- <sup>14</sup> S.G. Johnson and J.D. Joannopoulos, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3491 (2000).
- <sup>15</sup> F. García-Santamaría, C. López, F. Meseguer, F. López-Tejeira, J. Sánchez-Dehesa and H. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2309 (2001).
- <sup>16</sup> O. Toader and S. John, *Science*, 292, 1133 (2001).
- <sup>17</sup> W. Luck, M. Klier and H. Wesslau, *Naturwissenschaften*, 50, 485 (1963).
- <sup>18</sup> P. Pieranski, *Contemp. Phys.* 24, 25 (1983).
- <sup>19</sup> T. Okubo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 2871 (1990).
- <sup>20</sup> S. Dosho, N. Ise, K. Ito, S. Iwai, H. Kitano, H. Matsuoka, H. Nakamura, H. Okumura, T. Ono, I.S. Sogami, Y. Ueno, H. Soshida, T. Yoshiyama, *Langmuir* 9, 394, (1993).

- <sup>21</sup> J. Martorell and N.M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1877 (1990).
- <sup>22</sup> I.I. Tarhan and G.H. Watson, *Phys. Rev. Lett.* 76, 2, 315 (1996).
- <sup>23</sup> R.D. Pradhan, I.I. Tarhan and G.H. Watson, *Phys. Rev. B.* 54, 19, 13721 (1996).
- <sup>24</sup> W.L. Vos, M. Megens, C.M. van Kats, P. Bösecke, *Langmuir* 13, 6004 (1997).
- <sup>25</sup> J.H. Holtz and S.A. Asher, *Nature* 389, 829 (1997).
- <sup>26</sup> J. Martorell, R. Vilaseca and R. Corbalán, *Appl. Phys. Lett.* 70, 702 (1997).
- <sup>27</sup> J.V. Sanders, *Nature* 204, 1151 (1964).
- <sup>28</sup> V.N. Bogomolov, A.V. Prokofev and S. M. Samoilovich, *Fizika Tverdogo Tela*, 38, 9, 2722 (1996).
- <sup>29</sup> R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, A. Blanco, *Adv. Mater.* 9, 257 (1997).
- <sup>30</sup> H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, A. Mifsud, V. Fornés, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1148 (1997).
- <sup>31</sup> H.S. Sözüer, J.W. Haus, and R. Inguva, *Phys. Rev. B* 45, 13962 (1993).
- <sup>32</sup> J.E.G.J Wijnhoven and W.L. Vos, *Science* 281, 802 (1998).
- <sup>33</sup> A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C.X. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, I. Marti and V.G. Ralchencko, *Science* 282, 897 (1998).
- <sup>34</sup> Y.A. Vlasov, N. Yao and D.J. Norris, *Adv. Mater.* 11, 165 (1999).
- <sup>35</sup> P.V. Braun and P. Wiltzius, *Nature*, 402, 603 (1999).
- <sup>36</sup> H. Míguez, F. Meseguer, C. López, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud and V. Fornés, *Langmuir* 16, 10, 4405 (2000).
- <sup>37</sup> E.M. Purcell, *Phys. Rev.* 69, 681 (1946).
- <sup>38</sup> R.K. Lee, O.J. Painter, A. Scherer, J. Vokovic and A. Yariv, *Electron. Lett.* 35, 569 (1999).
- <sup>39</sup> O.J. Painter, R.K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J.D. O'Brien, P.D. Dapkus and I. Kim, *Science* 284, 1819 (1999).
- <sup>40</sup> J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve and S. Fan, *Nature* 386, 143 (1997).
- <sup>41</sup> S. Noda, N. Yamamoto, M. Imada, I. Kobayashi and M. Okano, *J. Lightwave Technol.* 17, 11, 1948 (1999).

- <sup>42</sup> S. Noda, A. Chutinan and M. Imada, *Nature* 407, 608 (2000).
- <sup>43</sup> A. Chutinan and S. Noda, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3739 (1999).
- <sup>44</sup> H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato and S. Kawakami, *Appl. Phys. Lett.* 74, 10, 1370 (1999).
- <sup>45</sup> M. Bayindir, B. Temelkuran and E. Ozbay, *Appl. Phys. Lett.* 77, 24, 3902 (2000).
- <sup>46</sup> H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato and S. Kawakami, *Phys. Rev. B*, 58, R10, 96 (1998).
- <sup>47</sup> M. Notomi, *Phys. Rev. B* 62, 16, 10696 (2000).
- <sup>48</sup> H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato and S. Kawakami. *Appl. Phys. Lett.* 74, 9, 1212 (1999).
- <sup>49</sup> S. John and T. Quang, *Phys. Rev. Lett.* 78, 10, 1888 (1997).
- <sup>50</sup> R. Meade, A.M. Rappe, K.D. Rommer, and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 48, 8434 (1993); S.G. Johnson, *Phys. Rev. B* 55, 15942 (1997).



---

## **Capítulo 2**

---

### **Crecimiento y Caracterización de Ópalos Artificiales**

En este capítulo se expondrán, de una forma resumida, los aspectos generales de la fabricación de las estructuras opalinas. Nos referiremos tanto a la síntesis como a la ordenación y posterior tratamiento térmico de estas estructuras. Las propiedades ópticas (fotónicas) de los ópalos artificiales serán estudiadas ampliamente confrontándose con los cálculos teóricos existentes para este tipo de materiales.

Parte de los resultados expuestos en este capítulo han aparecido en otros trabajos de investigación anteriores a éste. Aquí se muestran como introducción general del tema y para una mejor comprensión del mismo. A partir del apartado 2.4, el trabajo que se expone es completamente original.



## 2.1 Introducción

Imitando a la Naturaleza, como otras muchas veces ha ocurrido, surgió la idea de construir cristales fotónicos a partir de la estructura que ofrecen los ópalos naturales.<sup>1</sup> El ordenamiento en tres dimensiones de esferas de sílice amorfa y el rango en el que ocurre, del orden de la micra, dan a estas piedras semipreciosas vistosas iridiscencias provocadas por la difracción de la luz. Las esferas que forman el ópalo están ordenadas formando una red fcc. Esta estructura corresponde al panel de la izquierda de la figura 1.2 y, como se puede observar, carece de un gap completo. Sólo invirtiendo esta estructura, es decir, rellenando los huecos de aire con algún material de alto índice de refracción y luego eliminando las esferas de sílice, se abre un gap completo entre la octava y la novena bandas.<sup>2</sup> Este hecho provocó que numerosos grupos de investigación apostaran por estas estructuras dada la relativa facilidad en su fabricación y su bajo coste.

El procedimiento seguido para la fabricación de las estructuras opalinas es el siguiente (figura 2.1):

1. Síntesis de las esferas de sílice.
2. Ordenamiento mediante sedimentación.
3. Secado y sinterización.

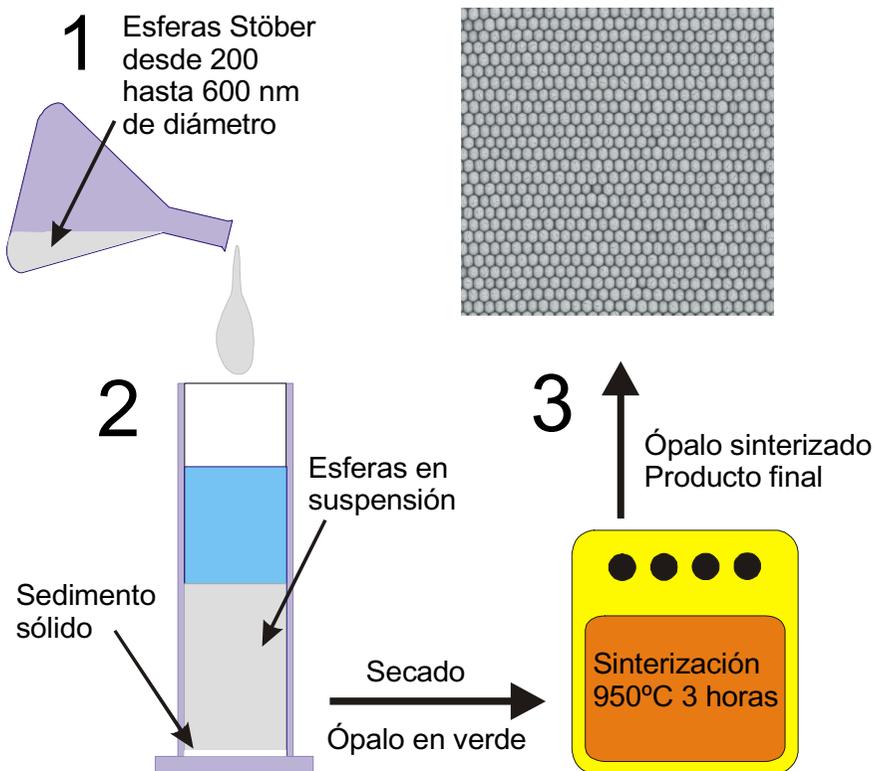
Una vez crecidas y caracterizadas las estructuras, servirán de molde o matriz para el crecimiento posterior de otros materiales de alto índice de refracción que garanticen la apertura de un gap completo, o con propiedades luminiscentes a fin de explorar los efectos del cristal fotónico sobre su emisión.

## 2.2 Síntesis y crecimiento

Las esferas de sílice, ladrillos que componen el ópalo artificial, son sintetizadas mediante el método de Stöber<sup>3</sup> que consiste en un proceso sol-gel en el cual el tetraóxido de silicio es hidrolizado en presencia de amoníaco. El tamaño de las esferas puede ser controlado mediante este método, variando las concentraciones de agua y amoníaco, entre 200 y 600 nanómetros de diámetro<sup>4</sup> con una muy buena monodispersidad (menor del 3% en la mayoría de los casos\*). Para diámetros de esferas mayores, que serán muy necesarios como veremos más adelante, este método no funciona debido a que la calidad de las esferas empeora, encontrándose dímeros, trímeros y mucha polidispersidad, lo que imposibilita su uso para la construcción de una estructura ordenada. Para evitar esto se ha tenido que poner a punto una variante del método de Stöber<sup>5</sup> con el que es posible crecer esferas de hasta 1300 nanómetros.

---

\* Mediante un análisis estadístico se comprueba que el 95% de las esferas se desvían menos de un 3% del valor medio del diámetro.

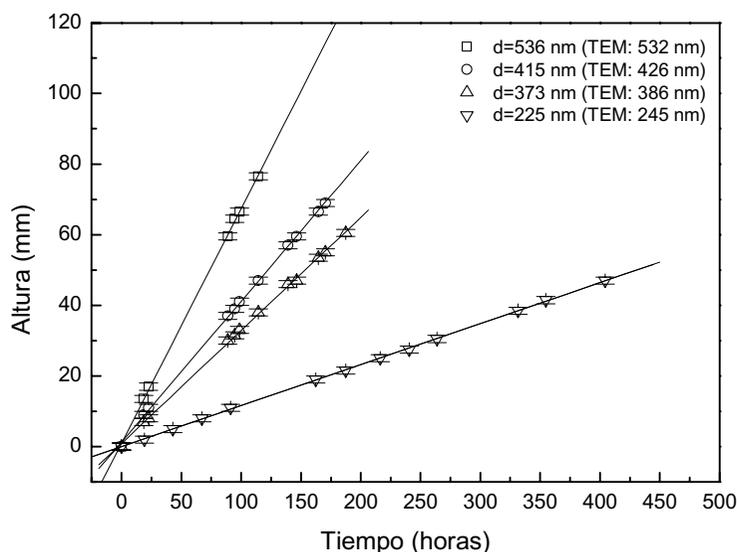


**Figura 2.1** Diagrama que muestra el procedimiento seguido en el laboratorio para la fabricación de un ópalo artificial. 1- Síntesis de las esferas de sílice. 2- Sedimentación natural. 3- Sinterización en un horno a 950° C durante 3 horas.

Una vez crecidas las esferas, el ordenamiento se lleva a cabo mediante sedimentación natural. Entonces se ponen en suspensión acuosa al 1% en peso y se deja que sedimenten bajo la acción de la gravedad en un tubo de metacrilato y sobre una superficie prístina del mismo material. La sedimentación se realiza en mesas antivibratorias y a una temperatura controlada cumpliendo perfectamente la ley de Stokes para la caída de una esfera rígida en un medio viscoso.<sup>6</sup> Esto nos permite, además, conocer el diámetro de esfera. Una vez sedimentadas, las esferas se secan en una estufa a 50°C.

A la imposibilidad de usar el método de Stöber para crecer esferas mayores de 600 nm, se añade la de no poder usar la sedimentación natural para tales tamaños. Aunque no está muy claro el mecanismo por el cual las esferas se ordenan, parece ser que la velocidad de sedimentación es uno de los factores determinantes. Ésta ha de ser pequeña (entre 0.1 y 0.4 milímetros por hora). Para retardar la velocidad de sedimentación en esferas mayores de 550 nm (que caen a 0.5 mm por hora a 20 grados) se han propuesto varios métodos. El primero de ellos está basado en la

electroforesis y consiste en aprovechar la carga (negativa) que tienen las esferas y aplicar un campo eléctrico para frenarlas.<sup>7-9</sup> El segundo se basa, analizando la ley de Stokes,\* en aumentar la viscosidad del medio de sedimentación reduciendo así la velocidad. Usando ambos métodos se consiguen compactos ordenados de esferas del orden de la micra. La figura 2.2 muestra, como ejemplo, los datos experimentales de la sedimentación en función del tiempo para cuatro muestras cuyos diámetros van desde los 200 hasta los 550 nm (cubriendo el rango de diámetros controlados) y el ajuste a la ley de Stokes.



**Figura 2.2** Ajuste a la ley de Stokes para cuatro muestras que cubren todo el rango controlado mediante el método de Stöber (200-600 nm de diámetro). Dicho ajuste nos permite controlar la calidad de la muestra y estimar el diámetro de esfera por comparación con datos previos de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El último paso, la sinterización, es fundamental para el manejo final de las estructuras ya que les confiere estabilidad mecánica. Mediante un tratamiento térmico a 950° C durante tres horas se consigue la compactación de las esferas produciéndose ligeras uniones entre ellas en los puntos de contacto. Se alcanza así un empaquetamiento perfecto con el factor de llenado de sílice correspondiente a una estructura fcc, es decir, 0.74. Además, logramos eliminar toda el agua presente en las muestras que permanece aún después del secado posterior a la sedimentación, dejando así los poros libres para posteriores infiltraciones. Mediante un estudio detallado del proceso,<sup>4,6</sup> se confirma que la sinterización puede ser una herramienta extremadamente útil para el control fino de las

\* En la ley de Stokes, la velocidad  $v = \Delta\rho \cdot g \cdot d^2 / 18 \cdot \eta$ , donde  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades entre las esferas y el medio,  $g$  es la gravedad,  $d$  es el diámetro de la esfera y  $\eta$  es la viscosidad del medio.

propiedades fotónicas de los ópalos, ya que, mediante tratamientos térmicos por encima de nuestra temperatura de sinterizado se pueden variar de forma controlada, aunque no independiente, tanto el parámetro de red como el factor de llenado de la estructura.<sup>10</sup> Esta variación puede ser usada para el diseño preciso de las estructuras o para un posterior reajuste de sus propiedades fotónicas si, por ejemplo, un control de calidad lo requiriese.

En cuanto a la estructura cristalina en la que las esferas de Stöber cristalizan, para un empaquetamiento compacto de esferas existen dos configuraciones, la cúbica (fcc) y la hexagonal (hcp) y, en principio, igualmente posibles. L.V. Woodcock, realizando cálculos sobre cristalización de esferas duras, ha demostrado que existe una mínima ventaja para la primera: la energía libre de Gibbs es  $0.005 \cdot R \cdot T / \text{mol}$  menor para la estructura fcc que para la hcp.<sup>11</sup> De este modo, no es sorprendente que en nuestro caso, y mediante sedimentación natural, las esferas cristalicen en fcc<sup>12</sup> como es fácil de demostrar, por ejemplo, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*). En la figura 2.3 se muestran imágenes de diferentes planos cristalográficos exclusivos de la estructura fcc encontrados en imágenes SEM de muestras crecidas en el laboratorio\* junto con un esquema diseñado por ordenador en el cual se puede observar la disposición espacial de cada una de las direcciones cristalográficas.

### 2.3 Caracterización óptica de las estructuras

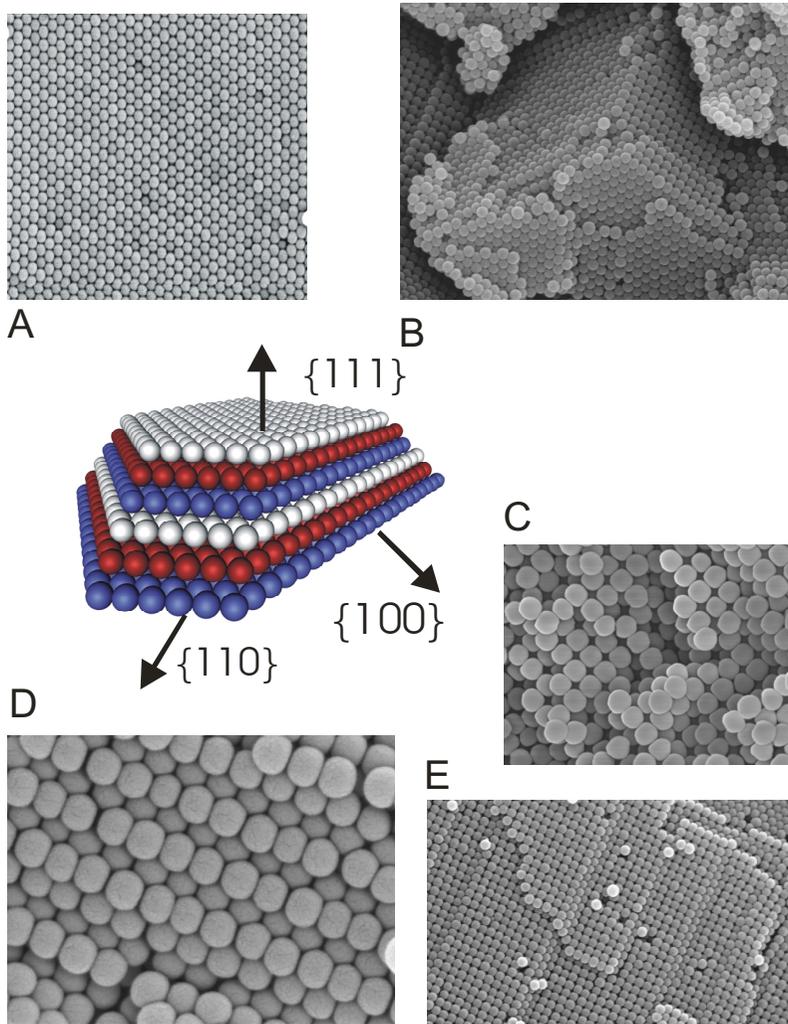
La herramienta más útil para caracterizar las estructuras es la espectroscopía óptica, tanto en reflexión como en transmisión. El comportamiento óptico se puede entender del siguiente modo: una onda plana incide en un ópalo y es difractada por la estructura periódica. Como consecuencia de esta difracción aparece una banda en el espectro de reflexión que podemos identificar como el primer orden de la difracción Bragg por los planos (111) (Figura 2.4).

Como primera aproximación para explicar este comportamiento hemos utilizado un modelo de campo medio teniendo en cuenta el apilamiento en la dirección (111) y considerando a las esferas como centros puntuales de dispersión. Así, la longitud de onda del haz difractado especularmente se puede expresar, haciendo uso de la ley de Bragg, como:

$$\lambda_B = 2 \cdot d_{111} \cdot \sqrt{\epsilon_p - \sin^2 \theta} \quad (2.1)$$

Donde  $d_{111}$  es la distancia entre los planos (111) e igual a  $0.816 \cdot d$ , siendo  $d$  el diámetro de esfera,  $\theta$  es el ángulo de incidencia medido con respecto a la dirección (111) y  $\epsilon_p$  es la constante dieléctrica promedio de la estructura. Esta última se puede aproximar linealmente teniendo en

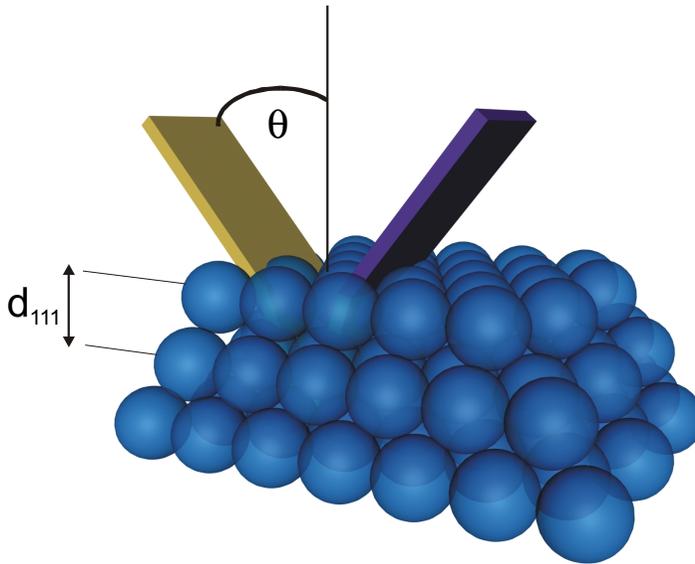
\* Cortesía del Dr. Hernán Míguez.



**Figura 2.3** Esquema simulado por ordenador (en el centro) de una estructura fcc crecida en la cara (111). La sucesión de planos en la dirección de crecimiento tiene la forma abcabc... (a azul, b rojo y c blanco). La estructura está cortada por las direcciones (110) y (100) que tienen simetrías rectangular y cuadrada, respectivamente. Alrededor de ella hemos colocado imágenes SEM de muestras crecidas en el laboratorio en las que se pueden observar los distintos planos cristalinos pertenecientes a esta estructura: A) cara (111) externa; B) monocristal donde se aprecia la simetría fcc; C) cara (100); D) cara (110); E) extenso dominio (100).

cuenta el factor de llenado de cada componente, aquí sílice y aire (en este caso  $f = 0.74$ ):

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{\text{Sílice}} \cdot 0.74 + \varepsilon_{\text{aire}} \cdot 0.26 \quad (2.2)$$



**Figura 2.4** Un haz de luz blanca incide con un ángulo  $\theta$  sobre la superficie de un ópalo y es difractado por los planos (111). La longitud de onda del haz difractado especularmente viene dada por la ley de Bragg. Esto es una primera aproximación considerando las esferas como centros de dispersión puntuales ordenados en fcc y el ópalo como un medio uniforme de constante dieléctrica promedio la calculada a través de la ec. 2.2.

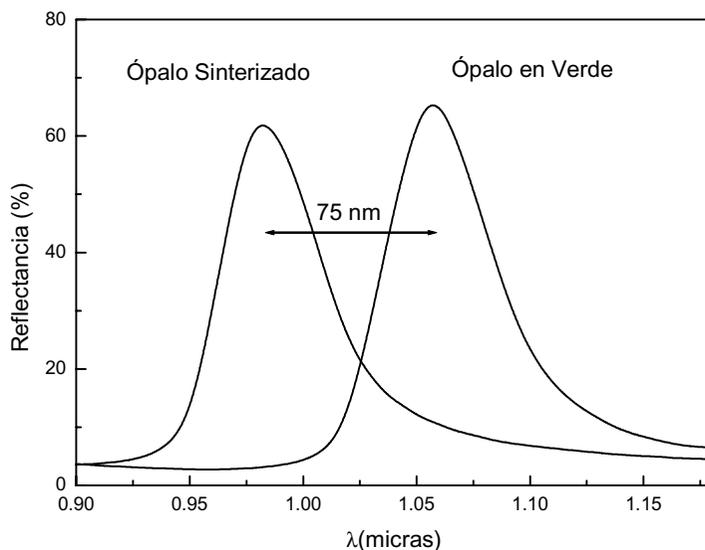
La constante dieléctrica del aire es 1 y para la constante dieléctrica de la sílice hemos tomado el valor de 2.1, es decir, como índice de refracción  $n_s=1.45$ , comúnmente reportado en la literatura. Hay que decir, sin embargo, que este valor puede variar de unos autores a otros encontrándose valores desde 1.37. Recientes medidas muy precisas mediante la técnica de ajuste de índices demuestran que este valor depende ligeramente de cada muestra en particular, es decir, de la historia o de los parámetros de la síntesis, etc, y de la temperatura de tratamiento, encontrándose valores para el índice de refracción de la sílice desde 1.37 hasta 1.46.<sup>13</sup>

El protocolo seguido para la caracterización de las estructuras es el siguiente:

1. Una muestra sinterizada a 950° C durante tres horas ha perdido toda el agua y está compuesta por un 74% de sílice y un 26% de aire formando una estructura fcc. Tomamos pues como factor de llenado de un ópalo sinterizado 0.74.
2. Tomamos como índice de refracción de la sílice 1.45.

- Mediante medidas de reflectancia o transmisión en función del ángulo de incidencia  $\theta$  ajustamos usando la ley de Bragg (ec. 2.1) el diámetro de esfera. Es decir, en una ecuación que en principio depende de tres parámetros experimentales como son el factor de llenado, el índice de refracción y el diámetro de esfera, asumimos dos fijos y ajustamos el último,  $d$ .

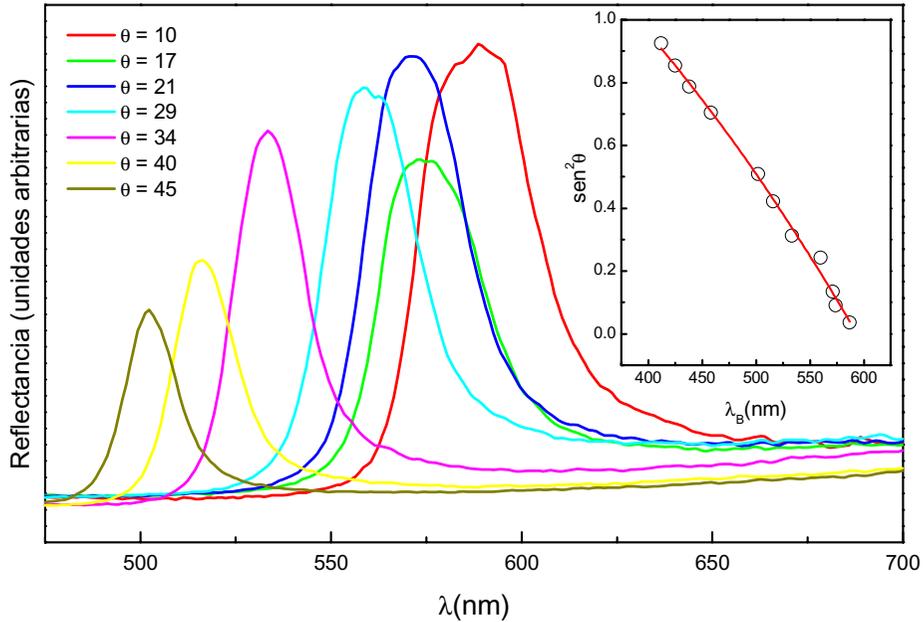
En la figura 2.5 se muestran los espectros de reflectancia obtenidos con un microscopio acoplado a un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, del inglés *Fourier Transform Infra Red*, ver apéndice 2) de una muestra de 465 nm de diámetro de esfera antes (ópalo en verde) y después de sinterizar. Durante el proceso de sinterización las muestras pierden el agua (del orden de un 10%\*) presente tanto en los poros del ópalo (el secado en la estufa posterior a la sedimentación no la elimina totalmente) como en los poros internos de las esferas (a temperaturas entre 600 y 800 grados centígrados). Esto produce una disminución del índice de refracción promedio de la estructura, una compactación y hasta una reducción en tamaño (de entre el 10% y el 15%) debida a la reducción de la porosidad interna.<sup>13</sup> Todo ello provoca el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del máximo de la reflectancia, como se puede apreciar en la figura.



**Figura 2.5** Espectros de reflectancia de una muestra antes (ópalo en verde) y después de ser tratado a  $950^\circ \text{C}$  durante 3 horas (ópalo sinterizado). La muestra antes de sinterizar, es decir, nada más salir de la estufa, contiene alrededor de un 10% de agua (en peso) y posee un mayor parámetro de red. La sinterización posterior elimina totalmente esta agua y reduce el parámetro de red, provocando un desplazamiento hacia el azul.

\* El contenido en agua de las muestras después del secado se obtiene mediante medidas de termogravimetría y pueden ser consultadas en las referencias [4] y [6].

A parte de dar a las muestras la estabilidad mecánica necesaria para su posterior manipulación, la sinterización produce compactos modelo, es decir, mediante este proceso normalizamos las estructuras para que los criterios seguidos en el protocolo de caracterización puedan ser aplicados a todas las muestras a utilizar.



**Figura 2.6** Espectros de reflectancia especular de una muestra sinterizada. Podemos observar la variación de la banda de difracción Bragg en función del ángulo de incidencia. La figura insertada muestra la posición del máximo  $\lambda_B$  para diferentes valores de  $\theta$ . La línea roja es el ajuste a la ley de Bragg con el que obtenemos un valor para el diámetro de esfera de 269 nm.

Una vez sinterizado, el ópalo es caracterizado ópticamente mediante medidas de reflexión especular. La figura 2.6 muestra los espectros de reflectancia especular de una muestra sinterizada.\* En la figura insertada se representa el valor del máximo de reflectancia  $\lambda_B$  en función del ángulo de incidencia junto a su ajuste a la ley de Bragg con el que se obtiene un valor para el diámetro de esfera de 269 nm.

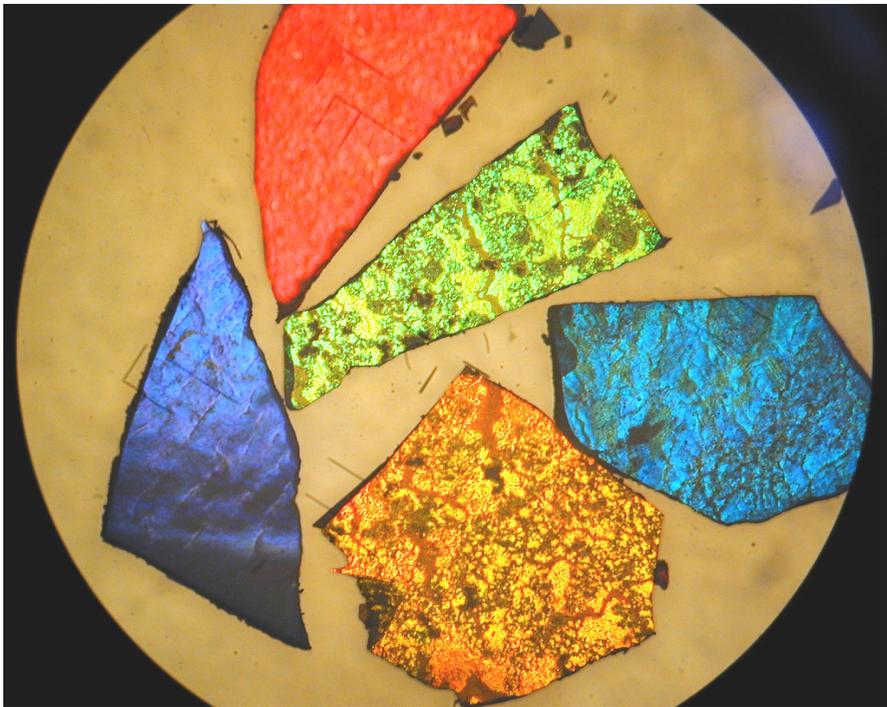
La reflexión Bragg, cuando ocurre en el rango del visible, proporciona a las muestras vistosas iridiscencias que son observables a simple vista. En la figura 2.7 se muestran las fotografías de cinco ópalos con tamaños de esfera entre 200 y 300 nm. La variación de la longitud de

\* Por comodidad experimental, en las medidas de reflectancia especular el valor más bajo para el ángulo de incidencia es de 10 grados. La incidencia normal no aporta ningún dato adicional y siempre puede ser medida en transmisión.

onda correspondiente a la banda de atenuación con el ángulo de incidencia es también apreciable a simple vista sin más que observar las muestras a medida que las giramos respecto a la superficie de crecimiento (111).

Es importante mencionar que, como consecuencia de los defectos intrínsecos que presentan estas estructuras, como dislocaciones, vacantes, policristalinidad, etc, la luz se difunde inhomogéneamente al atravesarlas. Esto les confiere un aspecto traslúcido blanquecino característico. Volveremos en más profundidad sobre el efecto que producen los defectos en las propiedades ópticas de los ópalos en el apartado 2.5.

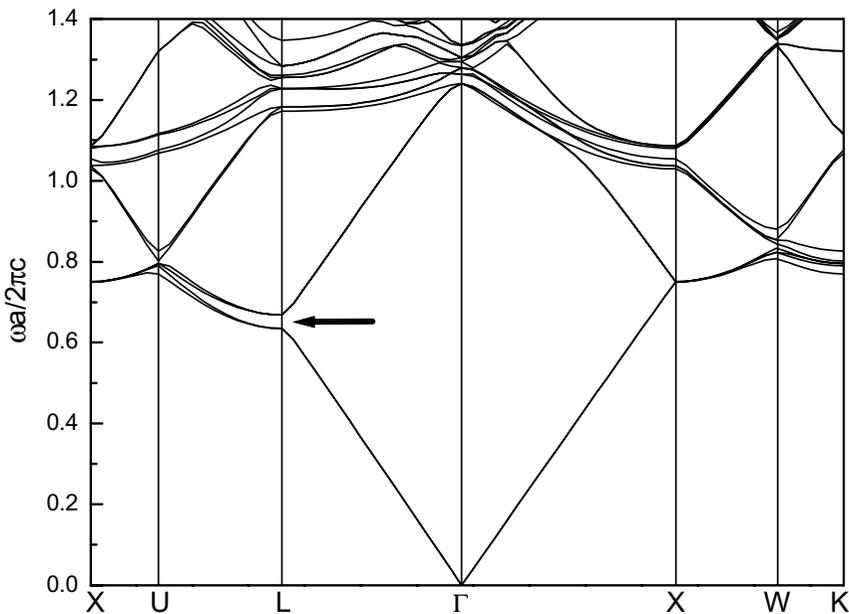
Según veremos en secciones posteriores, el uso de la ley de Bragg y el modelo de medio efectivo, si bien no es más que una aproximación y una simplificación del sistema, además de resultar extremadamente útil a efectos prácticos, resulta ser razonablemente acertado para la descripción del cristal fotónico cuando se comparan los resultados experimentales con cálculos de estructura de bandas fotónicas.



**Figura 2.7** Imagen de cinco muestras con diámetros de esfera comprendidos entre 220 y 300 nm y obtenida con un microscopio óptico iluminando con luz blanca y usando un objetivo 10x. Estos parámetros de red producen difracción Bragg, o bandas de atenuación, a lo largo del espectro visible, desde el violeta (diámetro de 220 nm) hasta el rojo (diámetro de 300 nm).

## 2.4 Estructura de bandas fotónicas de ópalos artificiales\*

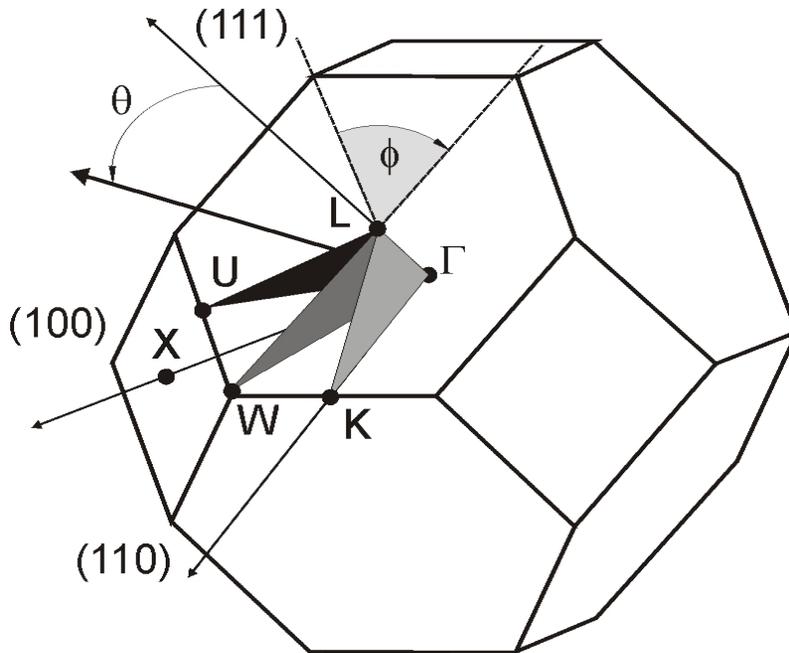
De los diferentes métodos de cálculo de estructura de bandas fotónicas existentes en la actualidad nosotros hemos utilizado el desarrollado por el grupo de J. Joannopoulos.<sup>14</sup> En la figura 2.8 se muestra la estructura de bandas para una fcc de esferas de sílice en aire. En el eje de las ordenadas se representa el módulo del vector de onda,  $\mathbf{k}$ , el cual define una dirección dentro del cristal, y en el eje de las abscisas representamos la energía en unidades reducidas  $\omega\mathbf{a}/2\pi\mathbf{c}$ , donde  $\mathbf{a}$  es el parámetro de red de la fcc ( $\mathbf{a}=\sqrt{2}\mathbf{d}$ ),  $\omega$  la frecuencia y  $\mathbf{c}$  la velocidad de la luz en el vacío. Las bandas representan los estados permitidos para los fotones en el interior del cristal fotónico, a semejanza de las bandas electrónicas de un electrón en un cristal ordinario.



**Figura 2.8** Estructura de bandas fotónicas para una estructura fcc de esferas de sílice en aire. La flecha indica la posición del pico Bragg o el pseudogap fotónico en el punto L que, como se puede apreciar, se cierra en las cercanías del punto U. En el punto X no existe gap entre la primera y segunda bandas. Todo esto hace que esta estructura carezca de gap fotónico completo.

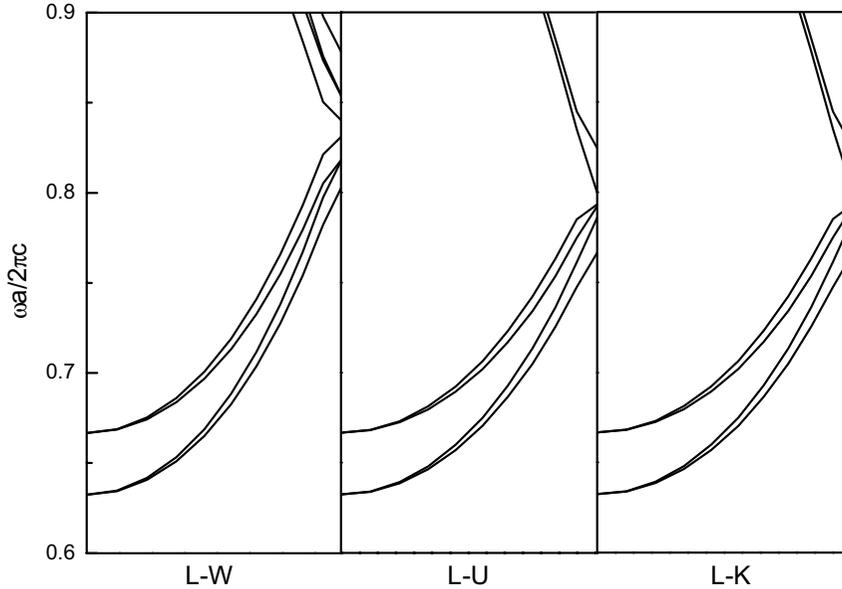
\* Todos los cálculos teóricos de esta sección son cortesía del Profesor José Sánchez-Dehesa y de D. Fernando López-Tejiera del Departamento de Teoría de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.

Nuestros ópalos están crecidos en la dirección (111),  $\Gamma$ -L en la notación de teoría de redes recíprocas. En la figura 2.9 está representada la primera zona de Brillouin de la fcc con las direcciones de alta simetría indicadas: el punto L corresponde a la dirección (111), el punto X a la dirección (100) y el punto K a la (110). El ángulo de incidencia con respecto a la dirección  $\Gamma$ -L,  $\theta$ , es el parámetro experimental con el contamos para hacer la espectroscopía. Dado el modo en el que crecen las muestras, variando  $\theta$  únicamente podemos barrer áreas de la zona de Brillouin que van desde el punto L hacia los puntos U, W y K, zonas sombreadas en tonos de gris en la figura. Hacia cuál de las tres nos movemos cada vez que variamos el ángulo de incidencia no es posible saberlo debido a diferentes motivos. Las muestras poseen diferentes dominios, de decenas de micras, girados unos con respecto a otros lo que implica que sólo estando dentro de uno de ellos podríamos hacer la distinción experimental de cada una de estas direcciones. Suponiendo que estuviéramos en ese caso, ahora tendríamos que diferenciar inequívocamente las tres direcciones por separado (por ejemplo mediante difracción superficial) y realizar experimentos teniendo en cuenta la dirección acimutal  $\phi$  (zona gris clara de la figura).



**Figura 2.9** Primera zona de Brillouin de una fcc. Los puntos de alta simetría  $\Gamma$  (el centro de la zona), L, X, W, U y K están indicados. El ángulo  $\theta$  con respecto a la dirección (111) es el parámetro a variar en cualquier experimento (ángulo de incidencia en la ley de Bragg). Las tres trayectorias de simetría desde el punto L son L-U, L-W y L-K. Su ubicación experimental se puede realizar mediante el ángulo acimutal  $\phi$  siempre que estemos situados dentro de un monodominio cristalino.

Aunque se trata de experimentos muy interesantes en cuanto a caracterización estructural exhaustiva de la estructura, no es de esperar una dependencia grande con  $\phi$  debido a que las direcciones L-U, L-W y L-K tienen una relación de dispersión  $\omega(k)$  muy parecida y, por lo tanto, sus propiedades ópticas serán muy similares. Las direcciones  $\Gamma$ -U y  $\Gamma$ -K forman con la dirección  $\Gamma$ -L un ángulo de 35.26 grados y la dirección  $\Gamma$ -W de 39.23 grados. En la figura 2.10 están representadas estas tres direcciones para su comparación.



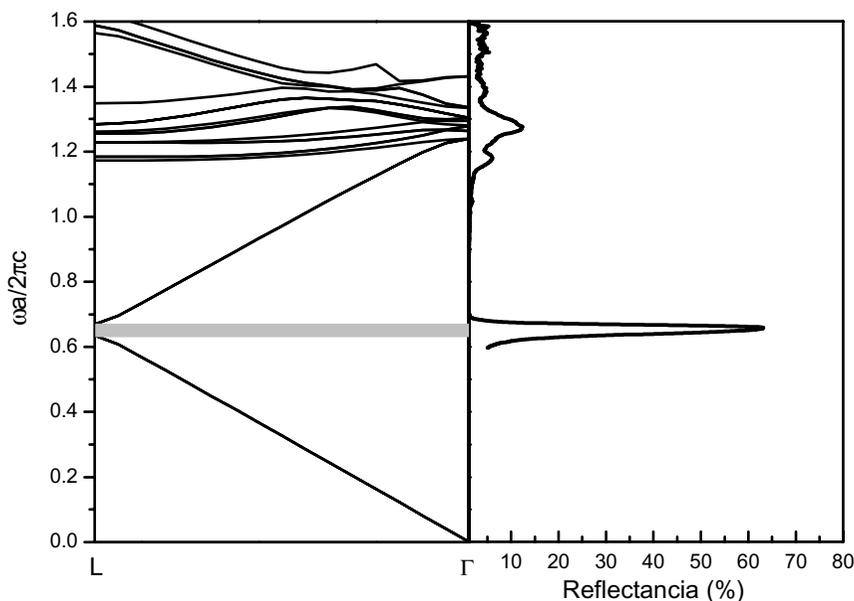
**Figura 2.10** Estructura de bandas para las trayectorias L-W, L-U y L-K, que son los tres posibles caminos para la espectroscopía en la dirección (111). Las direcciones de L a U y de L a K tienen una relación de dispersión idéntica con lo que no son distinguibles experimentalmente. La dirección L-W es ligeramente diferente aunque la variación es tan pequeña que experimentalmente también sería difícil de resolver.

Como hemos visto antes, con un experimento de reflexión especular obtenemos el primer orden de la difracción Bragg para los planos (111). Esto ocurre para un vector de onda incidente  $k$  que debe ser igual a la mitad de un vector de la red recíproca,  $K$  (formulación de Von Laue). Como  $k=2\cdot\pi\cdot\sqrt{\epsilon_p}/\lambda$  y  $K=2\cdot\pi/d_{111}$  la condición  $k=K/2$  (condición de Von Laue)<sup>15</sup> nos devuelve la ley de Bragg,

$$k = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_p}}{\lambda} = \frac{2\pi}{2d_{111}} = \frac{1}{2}K \longrightarrow \lambda = 2d_{111}\sqrt{\epsilon_p}$$

para la difracción de la luz en la dirección (111), es decir, en el punto L.

En la figura 2.11 mostramos el espectro de reflexión (panel de la derecha) realizado con un FTIR de una muestra de 465 nm de diámetro. Este diámetro de esfera nos permite observar el comportamiento de las bandas de alta energía ya que entran dentro del rango de detección de nuestros equipos. En este caso se obtiene un valor para la reflectancia superior al 60% (en medidas absolutas) para el pseudogap en L. Hemos comparado el espectro con la estructura de bandas en la dirección  $\Gamma$ -L (panel de la izquierda). El pseudogap en el punto L está resaltado en gris para una mejor visualización.

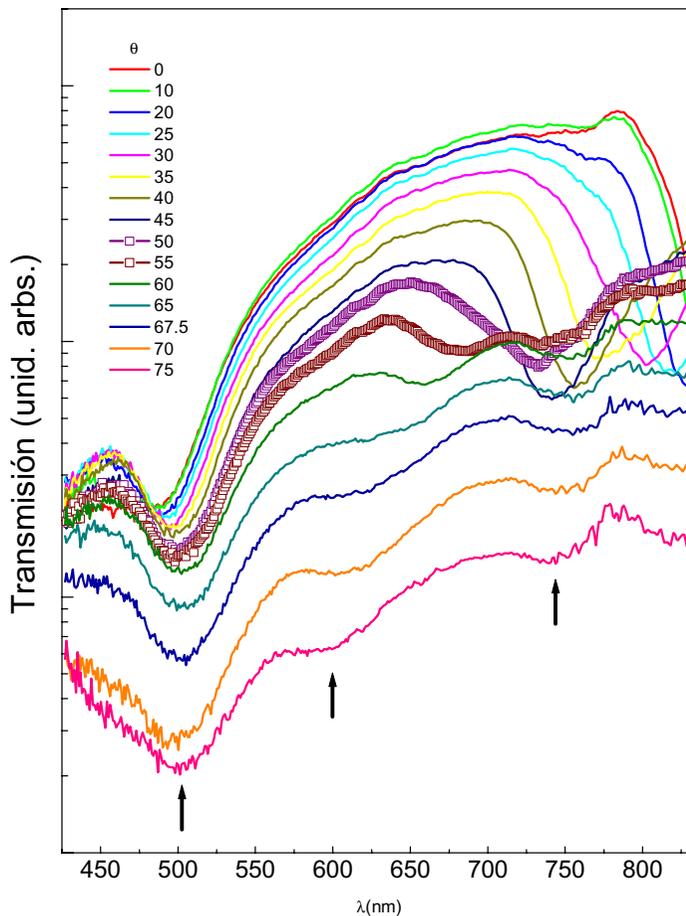


**Figura 2.11** Espectro de reflectancia de una muestra de 465 nm de diámetro (panel de la derecha) comparado con la estructura de bandas en la dirección  $\Gamma$ -L. El acuerdo entre teoría (panel de la izquierda) y experimento es muy bueno para el primer pseudogap (resaltado en gris). Aunque los picos observados a más alta energía no se corresponden con bandas prohibidas, una baja densidad de estados puede provocar estas atenuaciones. Para estas bandas el acuerdo no es tan bueno debido, probablemente, a que a éstas son más sensibles al desorden estructural.

La concordancia entre el experimento y la teoría es excelente para el pseudogap en el punto L, el pico Bragg, tanto en posición como en anchura, del orden del 5.4% (tomada como el ancho del pico a media altura). Las bandas observadas a alta energía no se corresponden con ningún pseudogap, aunque podrían estar provocadas por una baja densidad de estados en la dirección  $\Gamma$ -L. También puede ocurrir que, por consideraciones de simetría, no se puedan acoplar a la radiación incidente y, por lo tanto, no sean estados propagantes. Estas bandas *ciegas*, han sido propuestas teóricamente para explicar fenómenos similares en cristales de sonido<sup>16</sup> (en éstos denominadas bandas *sordas*<sup>17</sup>). La concordancia entre

teoría y experimento para éstas últimas no es tan bueno como para el primer pseudogap, pero hay que tener en cuenta que las bandas de alta energía se ven mucho más afectadas por el desorden de la estructura. Volveremos más adelante con este asunto en la sección dedicada al desorden.

Para explorar la estructura de bandas en las direcciones L-U,K,W,X es necesario hacer medidas variando el ángulo de incidencia. El primer pseudogap tiene un comportamiento en el camino L-U,K,W que sigue la ley de Bragg. Para explorar las bandas superiores hemos combinado medidas en reflexión especular con medidas en transmisión, como se muestra en la figura 2.12, donde están representados los espectros de transmisión para una muestra de 385 nm de diámetro. Los mínimos en

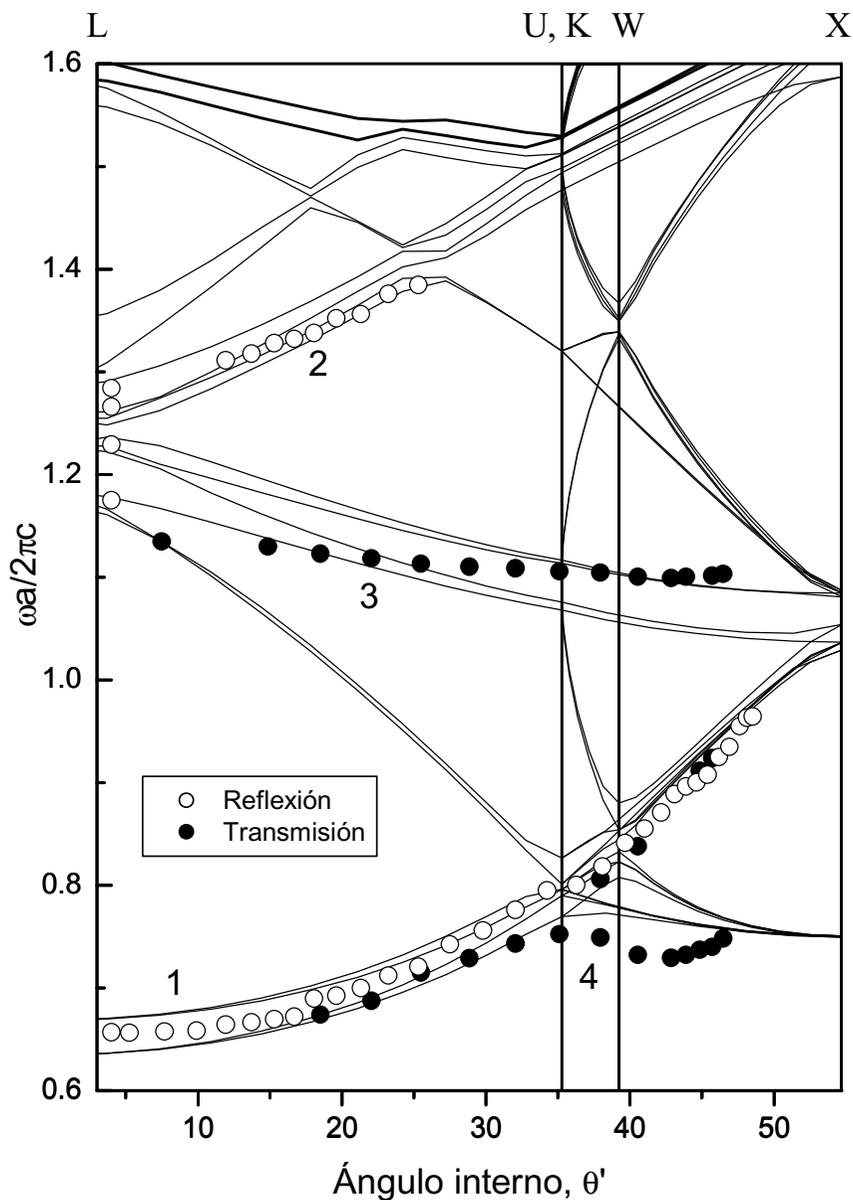


**Figura 2.12** Espectros de transmisión a diferentes ángulos de incidencia de una muestra de 385 nm diámetro de esfera. Se observan tres mínimos en la transmisión pertenecientes a diferentes bandas de atenuación con diferente comportamiento con el ángulo. Entre 50 y 55 grados (señalados con símbolos cuadrados) se produce un desdoblamiento del pico Bragg en dos.

la transmisión pertenecientes a bandas prohibidas cercanas al punto L tienen diferente comportamiento a medida que variamos el ángulo de incidencia. La banda de baja energía, que aparece para bajos ángulos y que recorre toda la ventana hacia mayores energías a medida que  $\theta$  crece, es el primer pseudogap en la dirección  $\Gamma$ -L. Entre 50 (línea resaltada con símbolos cuadrados de color morado) y 55 grados (cuadrados marrones) se produce un desdoblamiento del pico Bragg que, como veremos enseguida, está ligado a la estructura de bandas.

Haciendo uso de las unidades adimensionales  $\omega a/2\pi c$  podemos combinar los resultados para diferentes muestras ya que normalizamos al parámetro de red. Podemos también combinar las medidas en reflectancia con las medidas en transmisión y comparar con la estructura de bandas. Las comparaciones en función del ángulo de incidencia no se pueden hacer directamente sobre la estructura de bandas, sino que hay que tener en cuenta la relación entre  $\theta$  y los vectores de la red. Empleando la ley de Snell podemos calcular el ángulo interno  $\theta'$  en función del ángulo externo usando el índice promedio de la estructura,  $\sqrt{\epsilon_p}$  (sin ser más que una aproximación, funciona bastante bien). El cálculo se realiza sobre todos los vectores  $k$  de la primera zona de Brillouin lo que nos permite dejar de usar  $k$  como ordenada y en su lugar utilizar el ángulo que forma cualquier  $k$  de la red con la dirección (111). En la figura 2.13 están representados los datos experimentales obtenidos mediante medidas de reflexión (círculos blancos) y transmisión (círculos negros) superpuestos con la estructura de bandas en función de  $\theta'$ . Con esta representación, además, mezclamos las bandas correspondientes a las direcciones L-U, L-W y L-K reproduciendo mejor aún la situación experimental real. Como se puede ver en el eje superior de la figura, los puntos U y K, en esta representación, coinciden pues ambas direcciones forman el mismo ángulo (35.26 grados) con respecto a la dirección  $\Gamma$ -L. El último punto en esta representación es el punto X que forma un ángulo de 54.74 grados con la dirección (111).

Las posiciones de los picos en los espectros coinciden con bandas de la estructura del cristal. Los puntos correspondientes al pico Bragg (tanto en reflexión como en transmisión) siguen el perfil de la banda a lo largo de la zona de Brillouin (en la figura etiquetados como 1) al igual que su segundo orden, que es también observable a altas energías con un comportamiento similar (2 en la figura). La banda central con una relación de dispersión bastante plana también tiene su correspondencia experimental (3 en la figura) aunque en este caso no está tan claro que estas bandas sean prohibidas para la propagación de fotones a través de la estructura, como mencionamos más arriba.



**Figura 2.13** Estructura de bandas de un ópalo en función del ángulo que forman los vectores de la red con la dirección  $\Gamma$ -L,  $\theta'$ , a fin de poder comparar las medidas experimentales, tanto en reflexión (círculos blancos) como en transmisión (círculos negros). Las medidas han sido realizadas variando el ángulo de incidencia y hemos usado diferentes muestras aprovechándonos para ello de las medidas adimensionales de la energía (normalizadas al tamaño de la esfera).

La zona más conflictiva de la figura 2.13 es la etiquetada como 4. En ella atravesamos casi simultáneamente tres puntos de alta simetría cristalina, los puntos K y U (a la vez) y el punto W a un ángulo ligeramente superior. Experimentalmente se observa el desdoblamiento del pico Bragg justo en esa zona de confluencia. Aunque los puntos experimentales reproducen cualitativamente el perfil que predice la estructura de bandas, de momento es pronto para llegar a conclusiones definitivas en un asunto sobre el que hay cierta controversia actualmente en la literatura. Algunos autores afirman que es posible observar este desdoblamiento mediante medidas de reflexión,<sup>18,19</sup> aunque en nuestro caso solamente lo hemos observado en experimentos de transmisión.

En todo caso, el acuerdo entre experimento y teoría es bastante bueno, siendo capaces de reproducir la estructura de bandas para ciertas direcciones de simetría que dependen únicamente de nuestro sistema experimental. Para explorar otras direcciones como la  $\Gamma$ -X habría que crecer las estructuras en estas direcciones. Esto ya ha sido realizado experimentalmente por A. van Blaaderen y colaboradores<sup>20</sup> mediante el uso de moldes que ayudan y dirigen el crecimiento en estas direcciones. Otra opción sería cortar y pulir orientadamente los ópalos en alguna de las direcciones de alta simetría y hacer espectroscopía directamente en ellas.

### **2.5 Influencia de los defectos**

Uno de los principales problemas de los ópalos a la hora de su futura integración en dispositivos fotónicos o su fabricación a escala industrial es la presencia de defectos no controlados que suele observarse. Aunque el tamaño de los dominios monocristalinos que se pueden encontrar puede superar las decenas de micras dependiendo de la calidad de las microesferas de partida, suficiente para construir un cristal fotónico de calidad en este rango del espectro electromagnético, dentro de cada uno de ellos es frecuente encontrar vacantes, dislocaciones, defectos en la monodispersidad de las partículas, errores de apilamiento, rugosidad superficial, etc. Debido a esto, las muestras presentan una alta difusión de luz lo que les confiere un color blanco característico sobre el que se superponen las iridiscencias producidas por difracción.

Este hecho no sólo afecta a las propiedades fotónicas sino que además limita la posibilidad de crear defectos controlados para modificar dichas propiedades. La creación de guías en el interior de las estructuras se basa en el control de los defectos en un cristal fotónico, con lo que son necesarios cristales libres de ellos con el fin de construir los circuitos que demandará en un futuro la nueva tecnología basada en la fotónica.

El estudio del efecto que producen estas inhomogeneidades en las propiedades fotónicas de las estructuras opalinas ha sido llevado a cabo muy recientemente tanto de forma teórica para estructuras fcc de esferas

de aire en un medio dieléctrico de alto índice<sup>21,22</sup> (ópalo inverso) como experimentalmente<sup>23,24</sup> para ópalo ordinario.

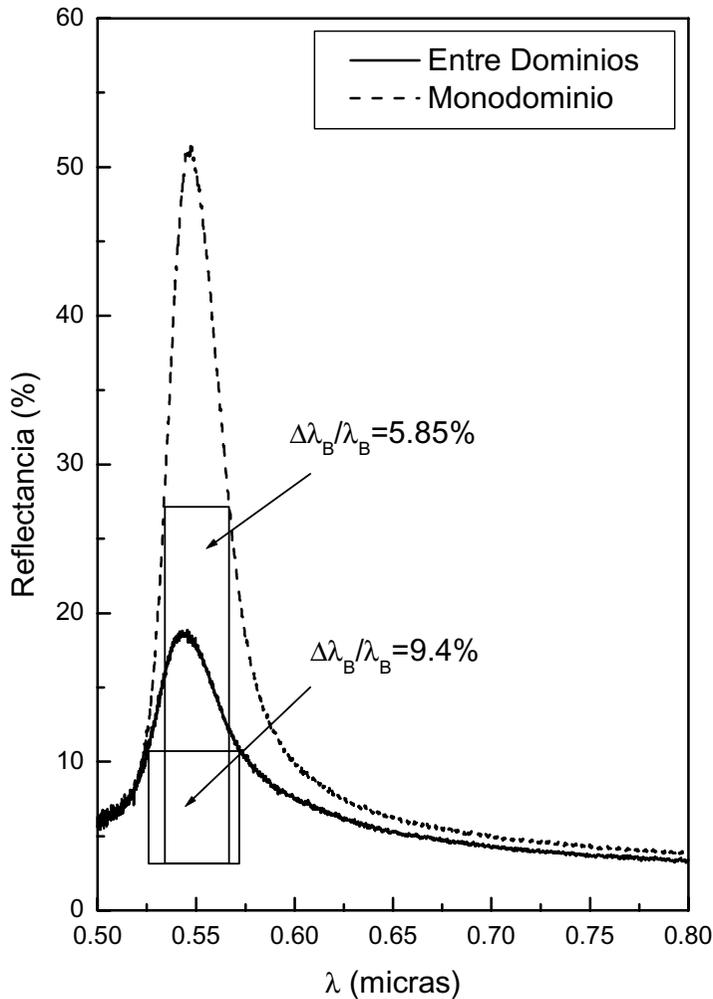
Los estudios teóricos simulan el desorden (defectos) introduciendo variaciones tanto en el tamaño medio de las partículas (parámetro de red) como en su posición. Este tipo de perturbaciones supuestamente originan los defectos que se encuentran experimentalmente. El efecto de tales perturbaciones, del orden de un 2% del parámetro de red, es muy importante para las bandas de atenuación a alta energía. Sin embargo, el primer pseudogap se ve mucho menos afectado que aquellas. Teniendo en cuenta estos resultados cualquier experimento fracasaría intentando diseñar cristales que exhibieran propiedades fotónicas para bandas distintas al primer pseudogap. Afortunadamente, la calidad de las muestras crecidas es suficientemente buena como para observar atenuaciones a alta energía en cada vez más trabajos experimentales,<sup>4,25-27</sup> si bien es cierto que los experimentos se realizan en las cercanías del punto L y las simulaciones teóricas se extienden a todo el cristal (generalmente investigando el comportamiento de la densidad de estados). Hacen falta, pues, experimentos que exploren otras direcciones cristalinas además de la (111) ya que los pocos que se han realizado<sup>23</sup> han sido para justificar el alto grado de defectos de las muestras estudiadas, sin mostrar nada más allá de las inmediaciones de la primera banda de atenuación.

En cuanto al efecto del desorden en el primer pseudogap, B. Gates y Y. Xia<sup>24</sup> han realizado un experimento que consiste en ir introduciendo de forma controlada esferas de menor diámetro en la preparación de un ópalo de látex. Lo que observan es que la atenuación producida por los planos (111) disminuye a medida que el número de impurezas aumenta, es decir, observan una degradación paulatina de las propiedades fotónicas del cristal según aumenta el desorden. Las esferas dopantes producen en el cristal defectos de apilamiento, vacantes, dislocaciones, etc. Esto provoca una disminución del tamaño del monodominio, empobreciendo la calidad cristalina de la estructura.

Experimentalmente hemos podido observarlo en el laboratorio haciendo la siguiente medida: con la ayuda del microscopio elegimos una zona dentro de un dominio cristalino y otra zona entre dominios. En la figura 2.14 están representados los espectros correspondientes a cada una de estas situaciones observándose una clara disminución en la intensidad del pico de reflexión Bragg.

Además de una muestra evidente de la degradación de las propiedades ópticas debido a imperfecciones en la estructura, este tipo de experimentos nos permite reflexionar sobre el criterio para delimitar los bordes de la banda de atenuación, es decir, la anchura del gap fotónico. La disminución en la intensidad del pico Bragg al aumentar el desorden puede llevar a pensar en un ensanchamiento de los gaps, lo que no es en absoluto cierto. Este hecho se puede comprobar midiendo la anchura a media altura para espectros de la figura 2.14. En el interior de un dominio

la anchura medida es de 5.85 % mientras que entre dominios la anchura alcanza un 9.4%. Quiere esto decir que el ensanchamiento observado es solamente ficticio y una consecuencia de la degradación de las propiedades ópticas provocada por los defectos, existiendo una ambigüedad sobre dónde colocar los límites de la banda de atenuación. Existe un excelente trabajo experimental en el que se ha puesto en práctica, por primera vez, lo que se ha denominado Espectroscopia en un Solo Monodominio (SDS, del inglés *Single Domain Spectroscopy*).<sup>28</sup> La técnica consiste en hacer espectroscopia de alta resolución mediante el uso de un microscopio en un monodominio



**Figura 2.14** Espectros de reflectancia especular correspondientes a una muestra de 250 nm de diámetro de esfera en dos zonas de la muestra bien diferenciadas: dentro de un dominio, línea discontinua, y en la frontera entre dominios, línea continua. Se observa una clara disminución en la intensidad de luz reflejada por la estructura y un ensanchamiento de la banda de atenuación.

libre de defectos. Los experimentos reproducen fielmente la relación de dispersión en las cercanías del punto L haciendo posible la caracterización del primer pseudogap en óptimas condiciones, minimizando así el efecto del desorden. En ausencia de defectos, la anchura medida experimentalmente, sin ambigüedad, corresponde exactamente con la predicha por la teoría.

En el caso de nuestras muestras, en las que podemos encontrar tamaños de dominio del orden de las decenas de micras, el efecto de las imperfecciones no es muy acusado. Prueba de ello es la posibilidad de observar y caracterizar bandas a alta energía. Además, se han medido anchuras para el primer pseudogap del orden del 5.4%, en las mejores muestras, valor muy cercano al predicho por los modelos teóricos basados en cálculos de estructuras de bandas (5.3%).

En resumen, si bien los defectos que suelen presentar este tipo de estructuras son un obstáculo que habrá que salvar para que, en un futuro, puedan ser aplicadas en ingeniería de dispositivos fotónicos, las muestras con las que vamos a trabajar poseen una calidad excelente, tanto estructural como fotónica. Este hecho nos permitirá estudiar sus propiedades fotónicas de forma fiable, reproducible y en todo extremo aplicable a cualquier sistema que más adelante se pueda servir de ellas.

## **2.8 Conclusiones**

- **Las estructuras opalinas fabricadas mediante sedimentación natural de esferas de sílice tienen propiedades de cristal fotónico presentando un pseudogap cuya posición puede ser sintonizada en todo el rango del visible e infrarrojo cercano.**
- **Su estructura fcc les hace susceptibles de ser usadas como moldes para la posterior fabricación de ópalos inversos, estructuras para las que ha sido predicho teóricamente un gap fotónico completo.**
- **Mediante espectroscopía óptica nos ha sido posible reproducir su estructura de bandas en las cercanías del punto L encontrándose un excelente acuerdo con los cálculos teóricos tanto en la posición de las bandas como en su ancho espectral.**
- **La observación de bandas de atenuación a altas energías es una prueba de la calidad cristalina de las muestras crecidas en nuestro laboratorio.**

## 2.9 Referencias

- <sup>1</sup> J.V. Sanders, Nature 204, 1151 (1964).
- <sup>2</sup> H.S. Sözüer, J.W. Haus and R. Inguva, Phys. Rev. B, 45, 13962 (1992).
- <sup>3</sup> W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968).
- <sup>4</sup> H. Míguez, “*Los ópalos como cristales fotónicos*” Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2000.
- <sup>5</sup> G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski IV, J. Non-Crystalline Solids, 104, 95, (1988).
- <sup>6</sup> R. Mayoral, “*Nanoestructuras ópticas y electrónicas*” Tesis Doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, 1997.
- <sup>7</sup> M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C.J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, F. Meseguer and C. López, Langmuir, 15, 4701, (1999).
- <sup>8</sup> M. Holgado, “*Cristales de ondas*”, Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros Técnicos Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, (2000).
- <sup>9</sup> A.L. Rogach, N.A. Kotov, D.S. Koktysh, J.W. Ostrander, G.A. Ragoisha, Chem. Mater. 12, 9, 2721 (2000).
- <sup>10</sup> H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, V. Fornés y A. Mifsud, Adv. Mater. 10(6), 480-483 (1998).
- <sup>11</sup> L.V. Woodcock, Nature, 385, 141 (1997).
- <sup>12</sup> H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J.S. Moya and L. Vázquez, Langmuir 13, 6009 (1997).
- <sup>13</sup> F. García-Santamaría, M. Ibisate, H. Míguez, F. Meseguer and C. López, Aceptado en Langmuir (2001).
- <sup>14</sup> R. Meade, A.M. Rappe, K.D. Rommer, and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 48, 8434 (1993); S.G. Johnson, Phys. Rev. B 55, 15942 (1997).
- <sup>15</sup> Ver por ejemplo N.W. Ashcroft and N.D. Mermin Introduction to Solid State Physics, Saunders College Publishing, 1976.
- <sup>16</sup> R. Martínez-Sala, J. Sancho, J.V. Sánchez-Pérez, V. Gómez, J. Linares and F. Meseguer, Nature, 378, 241 (1995).

- <sup>17</sup> C. Rubio, D. Caballero, F. Cervera, *IEEE journal of lightwave technology*, 17, 11, 2202 (1999).
- <sup>18</sup> W.L. Vos and Henry M. van Driel, *Physics Letters A*, 272, 101 (2000).
- <sup>19</sup> S.G. Romanov, T. Maka, C.M.S. Torres, M. Muller, R. Zentel, D. Cassagne, J. Manzanares-Martínez and C. Jouanin, *Phys. Rev. E* 63, 056603 (2001).
- <sup>20</sup> A. van Blaaderen, R. Ruel and P. Wiltzius, *Nature*, 385, 321 (1997).
- <sup>21</sup> R. Biswas, M.M. Sigalas, G. Subramania, C.M. Sokoulis and K.-M. Ho, *Phys. Rev. B*, 61, 7, 4549 (2000).
- <sup>22</sup> Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang, *Phys. Rev. B*, 62, 3, 1516 (2000).
- <sup>23</sup> Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov and M.F. Limonov, *Phys. Rev. E*, 61, 5, 5784 (2000).
- <sup>24</sup> B. Gates and Y. Xia, *Appl. Phys. Lett.* 78, 21, 3178 (2001).
- <sup>25</sup> A. Modinos N. Stefanou and V. Yannopapas, *Optics Express*, 8, 197 (2000).
- <sup>26</sup> M. Allard, E. Sargent, E. Kumacheva, and O. Kalinina, *accepted in Opt. Quant. Elec.* (2000).
- <sup>27</sup> W.L. Vos and H.M. van Driel, *Phys. Lett. A* 272, 101 (2000).
- <sup>28</sup> Y.A. Vlasov, M. Deutsch and D.J. Norris, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1627 (2000).

---

## Capítulo 3

---

### Síntesis de Sulfuro de Cadmio en Ópalos

En el presente capítulo se detallará tanto el procedimiento seguido para el crecimiento de CdS en el interior de las matrices opalinas como los parámetros utilizados en el proceso de síntesis. La razón del crecimiento de este semiconductor es la de aprovechar sus propiedades luminiscentes y estudiar su interacción con las propiedades fotónicas de los ópalos. Además, su constante dieléctrica, alrededor de 6, multiplica por tres el contraste dieléctrico al pasar de un ópalo ordinario (sílice/aire) a un ópalo inverso de CdS (CdS/aire), lo que convierte este tipo de estructuras en unos sistemas potencialmente interesantes para observar inhibición de la emisión espontánea. El objetivo es el de conseguir una infiltración efectiva que alcance el volumen total accesible dentro de la estructura para abordar con garantías el proceso de inversión y llegar así a construir un ópalo inverso de CdS.



### 3.1. Introducción

El Sulfuro de Cadmio es un semiconductor de la familia de los II-VI que puede cristalizar tanto en la forma cúbica como en la hexagonal (siendo ésta la más estable) y que tiene numerosas aplicaciones: se usa como pigmento (*Amarillo de Cadmio* o mezclado con el óxido de zinc el *Amarillo de Nápoles*) o para fabricar células para fotómetros en cámaras fotográficas. En el campo de la física de materiales este semiconductor es una buena ventana para las células solares debido a su ancho *gap*. Sus buenas propiedades luminiscentes lo hacen además de gran utilidad en sistemas ópticos activos, siendo ésta la principal razón que nos llevó a incluirlo en los materiales susceptibles de ser crecidos en un ópalo. Además posee una alta constante dieléctrica (aunque no lo suficiente para producir un cristal fotónico con *gap* completo) y es transparente en el visible, a partir de unos 500 nm. Sus propiedades como emisor de luz pueden ser aprovechadas para hacerlas interaccionar con las propiedades fotónicas de los ópalos e inhibir la emisión espontánea.

El método elegido para la síntesis de CdS fue el de Deposición en Baño Químico, CBD, (del Inglés, *Chemical Bath Deposition*). Es importante mencionar que a pesar de que esta técnica es bien conocida y ampliamente utilizada en el campo del crecimiento de láminas delgadas con aplicaciones en conversión de energía solar, ha tenido que ser adaptada a este caso debido a las peculiaridades de nuestro sistema. Aún así, muchos de los parámetros optimizados para esos otros sistemas han seguido siendo válidos para el presente trabajo.<sup>1</sup>

Además de la presente técnica, el CdS puede ser crecido por multitud de técnicas alternativas como la evaporación,<sup>2</sup> pulverización catódica (*Sputtering*, en Inglés),<sup>3</sup> deposición química en fase vapor, CVD, (del inglés *Chemical Vapour Deposition*),<sup>4</sup> electrodeposición,<sup>5</sup> pirólisis de aerosoles<sup>6</sup> y pintado.<sup>7</sup> En todo caso, el CBD es la técnica más sencilla y la más utilizada para el crecimiento de CdS en lámina delgada.<sup>8</sup>

### 3.2 Optimización de los parámetros del crecimiento

Aunque la reacción que gobierna el crecimiento de CdS mediante baño químico ha sido ampliamente estudiada no está completamente entendida. En la literatura se proponen varias posibilidades para su formación:<sup>9</sup>



Ambas reacciones se producen ión a ión mediante una deposición gradual en el sustrato. En la segunda, que es la más frecuente, la reacción se produce vía hidróxido de cadmio. De hecho, las mejores condiciones de crecimiento se obtienen en disoluciones sobresaturadas de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .<sup>10</sup> En estas condiciones el semiconductor se forma y crece en la superficie (precipitación inhomogénea).

Ahora bien, estas reacciones pueden darse también directamente en la disolución produciendo agregados de sulfuro de cadmio que precipitarán después en el sustrato que queremos crecer, formando la lámina (precipitación homogénea). Lo más común es que ambos tipos de crecimiento se produzcan simultáneamente. Del tipo de crecimiento dependerá la estructura resultante. Algunos autores mencionan que la estructura hexagonal se obtiene mediante un crecimiento inhomogéneo en la superficie mientras que la estructura cúbica se obtiene cuando el crecimiento se produce por medio de precipitación de agregados<sup>11</sup> aunque este punto no está en modo alguno claro en la literatura.

Por lo tanto, en el método de CBD habitual, las películas de CdS se crecen partiendo de disoluciones en las que todos los reactivos, es decir, los precursores de cadmio y de azufre más el amoníaco, que actúa como complejante y que además regula el pH, están incluidos en el medio. Sin embargo, en nuestro caso, esto supondría que obtendríamos un depósito más o menos homogéneo en la superficie del ópalo, a modo de lámina delgada, pero que dificultaría el crecimiento en el interior de la estructura que es lo que pretendemos. Para evitar esto, la estrategia es la siguiente: dividir el proceso de síntesis en dos etapas, una para cada reactivo:

**Etapla 1:** Inmersión del ópalo en una disolución 1.68 M de amoníaco y  $2.5 \times 10^{-2}$  M de sulfato de cadmio (precursor de los iones cadmio) en agua doblemente destilada.

**Etapla 2:** Inmersión del ópalo en una disolución 1.68 M de amoníaco y  $3.5 \times 10^{-2}$  M de tiourea (precursor de los iones de azufre) en agua doblemente destilada.

De este modo, en el proceso de anclaje de los iones de cadmio nos aseguramos de la ausencia de iones azufre que puedan saturar los iones de cadmio, formando el compuesto incontroladamente en zonas no deseadas. En la segunda etapa, evitando la incorporación simultánea de iones cadmio, nos aseguramos de que sólo los iones previamente anclados, en su mayoría en el interior de la matriz opalina, sean los que reaccionen con los iones azufre aportados. Entre etapa y etapa, la muestra es secada a unos 60° C, sobre todo para eliminar reactivos de la superficie que puedan bloquear nuevamente el crecimiento en el interior. A pesar de todo no es evitable, y muy probablemente ocurra, que en el espacio entre esferas queden restos de disolución no evaporados que contengan iones cadmio no

anclados que reaccionarán homogéneamente con los iones azufre aportados en la segunda etapa. Así pues, el crecimiento debe ocurrir de forma mixta, como mencionamos anteriormente. Una vez acabada la segunda etapa, se completa un ciclo que se va repitiendo hasta finalizar el crecimiento. Como la reacción es endotérmica, las disoluciones precursoras se calientan a 60° C. Esta temperatura ha resultado ser óptima en el compromiso de obtener una velocidad de reacción relativamente alta sin provocar una evaporación masiva de azufre con la consiguiente generación de vacantes. Tanto las concentraciones iniciales como la idea original de las dos etapas pertenecen a un trabajo previamente realizado en el grupo.<sup>1</sup> De aquí en adelante se especificarán y optimizarán los tiempos asignados a cada etapa y el número de ellas requeridas para una homogénea y total infiltración del CdS en el interior de los ópalos.

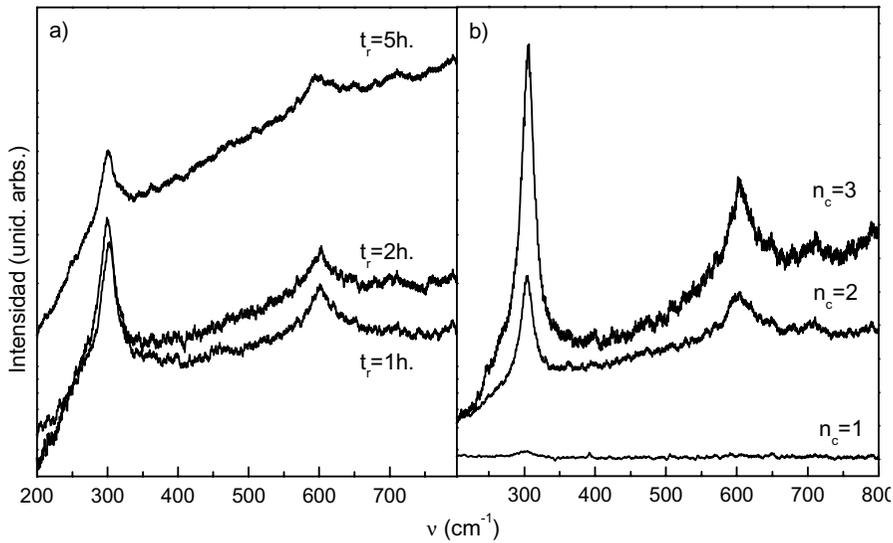
En todos los casos, los diámetros de esfera de las muestras elegidas para la síntesis, superiores a 250 nm, nos aseguran que las propiedades fotónicas a estudiar aparecerán en la zona de transparencia del semiconductor (500 nm).

Hemos variado el tiempo de reacción en cada etapa,  $t_r$ , y el número de ciclos,  $n_c$ , es decir, las veces que la muestra pasa por las etapas 1 y 2 completas. En la figura 3.1 se muestran los espectros Raman para una muestra de 260 nm de diámetro de esfera para tres  $t_r$  diferentes (a) y para un  $n_c$  creciente (b). Se observa que a medida que el tiempo de reacción y el número de ciclos aumentan la intensidad del fonón del CdS, a unos 303  $\text{cm}^{-1}$ , también aumenta como era de esperar. Aunque la espectroscopía Raman no es la mejor técnica para obtener datos cuantitativos del crecimiento del semiconductor sí da una idea cualitativa y sirve como primera herramienta de caracterización.

Para tiempos de reacción cortos, de unas pocas horas, la cantidad de semiconductor que crece dentro de los poros del ópalo alcanza un valor límite para un número de ciclos corto. Esto puede ser debido a que en el inicio de cada etapa el crecimiento en la superficie esté favorecido frente al crecimiento en el interior lo que provoca que se cierren los poros superficiales en unos pocos ciclos impidiendo la entrada de reactivos en ciclos posteriores. La figura 3.2-a ilustra este hecho: para una muestra de 220 nm de diámetro de esfera se ha mantenido el tiempo de reacción  $t_r$  constante e igual a 1 hora y se han aumentado el número de ciclos. Como se puede observar, el factor de llenado de CdS\* aumenta con el número de ciclos hasta que se satura.

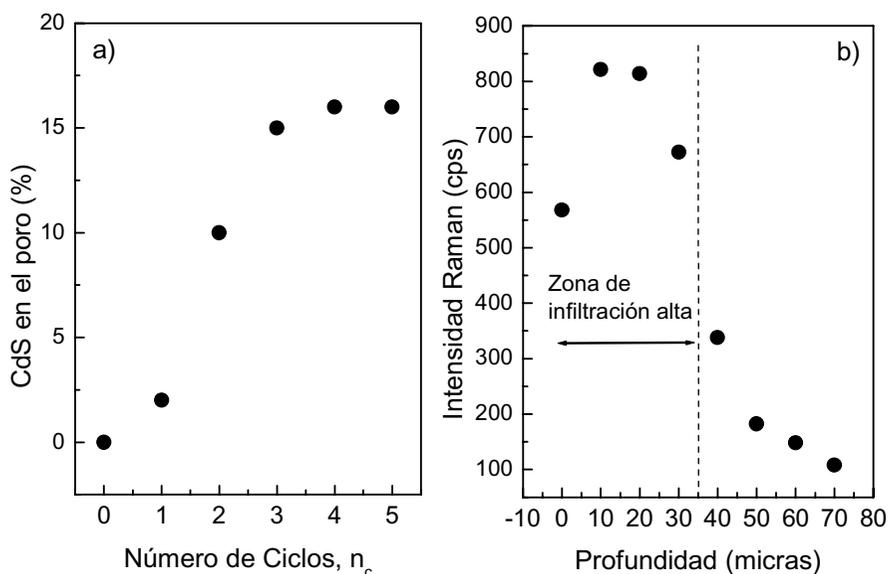
Así pues, si queremos crecer eficientemente y llenar la totalidad del volumen accesible tenemos que evitar la repetición del número de ciclos y aumentar el tiempo de reacción.

\* La forma de calcular el factor de llenado del semiconductor crecido se explica en el apartado 3.4.



**Figura 3.1** Espectros Raman para diferentes tiempos de reacción (a) y diferente número de ciclos (b) para una muestra de 260 nm de diámetro de esfera. Los espectros en (b) son para un  $t_r = 2$  horas.

En el mejor de los casos, el crecimiento preferente en la superficie acaba por saturar los poros de ésta haciendo sólo efectivo el crecimiento hasta profundidades de varias decenas de micras. En principio esto no es un problema debido a que el número de celdas unidad necesarias para producir un cristal fotónico no es muy elevado y siempre menor que las que pueden ser llenadas eficientemente mediante este método (del orden de la centena). Además, la futura implantación de estos sistemas de forma integrada hace que empiecen a estudiarse métodos de crecimiento en lámina delgada,<sup>12,13</sup> del orden de decenas de monocapas, en los que es más fácil controlar los defectos y en los que una infiltración como ésta sería una ventaja. En la figura 3.2(b) se muestra la variación en la intensidad del fonón LO del CdS en función de la profundidad en la dirección de crecimiento (111). Como se puede ver por el perfil, medido con un microraman DILOR XY, las primeras 30 micras están más cargadas que el resto, en una muestra de 250 nm con un llenado de CdS cercano al 100%. Esto supone 120 monocapas en la dirección de crecimiento, cantidad suficiente para la efectividad del cristal fotónico así formado.



**Figura 3.2** (a) Evolución del porcentaje de llenado de CdS en función del número de ciclos  $n_c$  para una muestra de 220 nm de diámetro de esfera. La cantidad de semiconductor crecido en el interior del ópalo alcanza un valor límite rápidamente a medida que aumenta el número de ciclos. (b) Perfil a lo largo de la dirección de crecimiento de la intensidad del fonón LO del CdS para una muestra de 250 nm de diámetro de esfera. La zona de alta infiltración es de alrededor de 30 micras, espesor suficiente para conformar un cristal fotónico dadas sus más de 100 monocapas.

### 3.3 Caracterización del crecimiento mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución\*

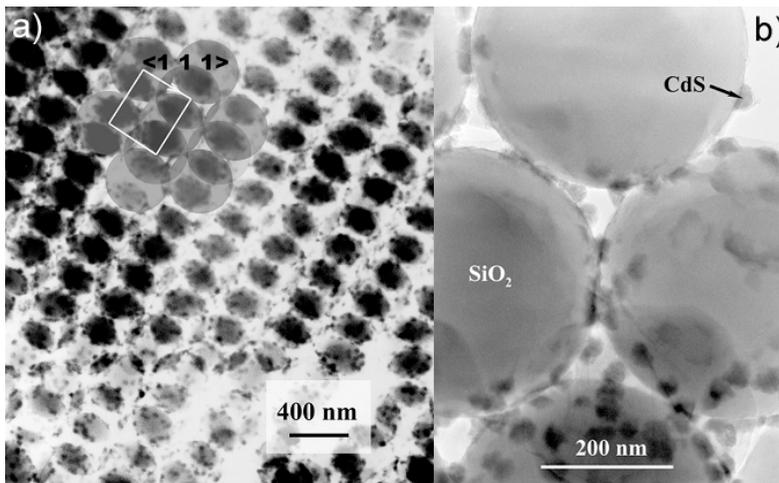
Las primeras fases del crecimiento, es decir, aquéllas en las que comenzamos a llenar los huecos del ópalo, han sido analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM, de alta resolución. Para ello se usó un microscopio JEM-2010F (Jeol Ltd., Tokio, Japón) con un cañón de electrones de emisión de campo operando a 200 kV.

Se analizó una muestra de 380 nm de diámetro de esfera con un factor de llenado de CdS de alrededor de un 10% del volumen de poro, es decir, de un 2.5 % del volumen total del ópalo. La preparación de la muestra se realiza como sigue. Primeramente, con la ayuda de una lente de aumento y con una cuchilla se prepararon, mediante cortes por los planos (111), láminas entre 350 y 500 monocapas de ópalo (de 100 a 150

\* Esta caracterización se ha realizado en colaboración con el NIRIN en Nagoya, Japón. Agradecimientos especiales para el Prof. Serafin Moya y los Doctores M. Brito y Ramón Torrecillas.

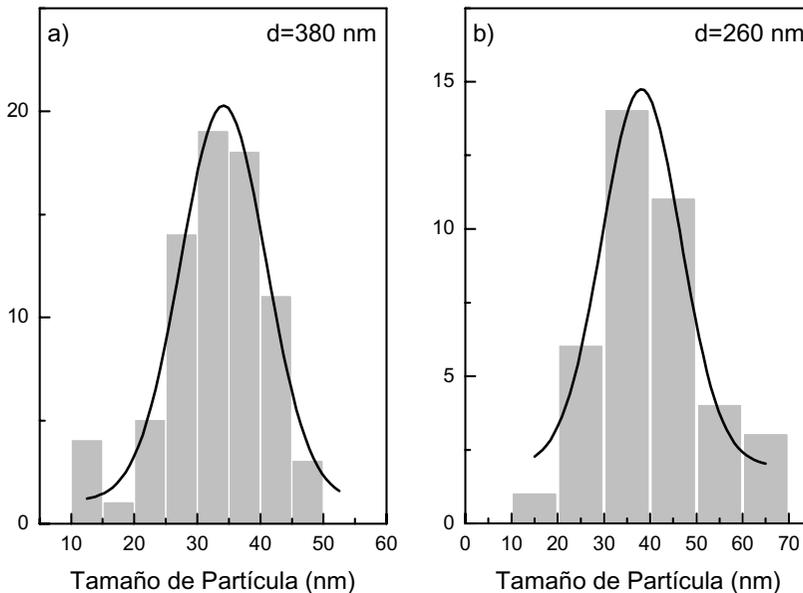
micras). La preselección de las láminas a estudiar se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, eligiendo las láminas mejor ordenadas y en la orientación adecuada. Hecho esto, las láminas seleccionadas fueron decapadas con un micrótopo con el que somos capaces de ir eliminando muestra en pasos de media en media micra, es decir, de monocapa en monocapa. De este modo se pudieron producir láminas de hasta 10 monocapas que finalmente fueron adelgazadas, una vez dentro del microscopio, mediante bombardeo iónico con un voltaje de aceleración entre 4 y 5 keV y con un ángulo de incidencia de 18 grados para producir una zona en forma de cuña donde realizar las medidas de transmisión electrónica. Mediante este proceso se pueden erosionar las esferas de sílice hasta alcanzar el espesor de transparencia para los electrones, que resultó ser de unos 100 nm, aunque las zonas de huecos entre esferas conteniendo cristales de CdS pueden ser observadas para espesores aún mayores.

En la figura 3.3-a se muestra una imagen TEM de una muestra de 380 nm de diámetro de esfera en la que se pueden observar dos monocapas proyectadas en la dirección cristalográfica (11-2). Las zonas oscuras, de baja transmisión, son producidas por los cristales de CdS y por las intersecciones de esferas pertenecientes a cada una de las dos monocapas. En el esquema sobreimpresionado se han dibujado las esferas de dos monocapas en la dirección (211). La flecha blanca apunta en la dirección de crecimiento del ópalo, es decir, la (111). Como se puede observar, los cristales de CdS están distribuidos homogéneamente en toda la estructura



**Figura 3.3** Imágenes de TEM de una muestra de 380 nm diámetro de esfera con un 10% del volumen del poro infiltrado con CdS. En la imagen (a) se pueden observar dos monocapas en la dirección (211) donde se observan los cristales de CdS (pequeñas manchas oscuras) homogéneamente distribuidos en la estructura; la flecha blanca apunta en la dirección de crecimiento (111). En imagen (b) se muestra un detalle en la estructura.

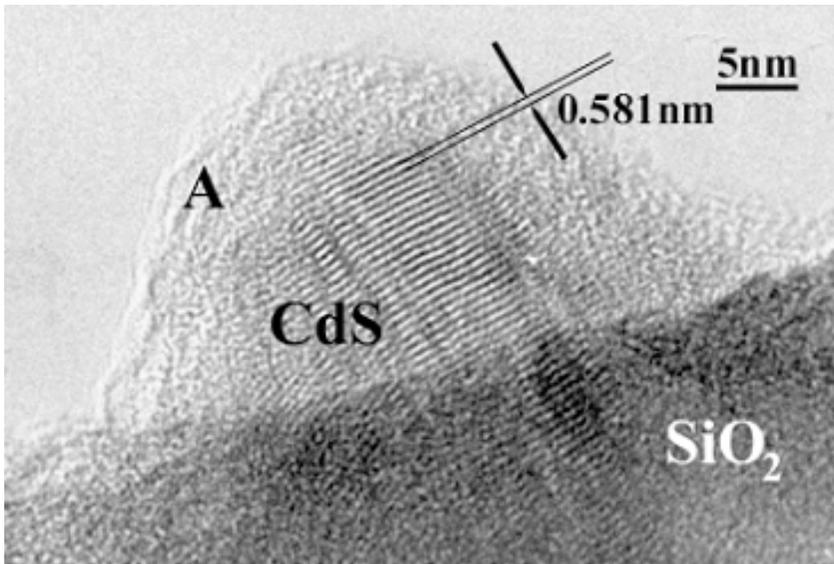
y su presencia siempre se limita a la superficie de las esferas, como era de esperar, ya que necesitan de ésta para anclarse y crecer. Esto se aprecia mejor en la figura 3.3-b en la que se muestra un detalle ampliado de la estructura. Así pues, parece que el crecimiento es homogéneo en toda la estructura. Hemos analizado también el tamaño de partícula de CdS resultando un valor medio de  $34 \pm 7$  nm (figura 4.4-a) valor que parece no depender del diámetro de esfera ya que para una muestra de 260 nm y un llenado inferior al 10% se obtiene un valor de  $37 \pm 10$  nm, resultado obtenido analizando imágenes de SEM (figura 3.4-b).



**Figura 3.4** Histogramas en los que se muestran los resultados obtenidos en el cálculo del tamaño medio de partícula de CdS para dos muestras diferentes: (a) Ópalo de 380 nm de diámetro de esfera analizado por TEM. (b) Ópalo de 260 nm diámetro de esfera analizado por SEM. El tamaño medio resultó ser de  $34 \pm 7$  nm (a) y  $37 \pm 10$  nm (b).

Además, la microscopía de alta resolución permite obtener imágenes con resolución atómica como la figura 3.5 donde se muestra una partícula de CdS adherida a la superficie de una esfera de sílice y en la que ha sido posible medir la distancia interplanar resultando un valor de  $5.81 \text{ \AA}$ , muy cercano al parámetro de red para la estructura cúbica ( $a = 5.818 \text{ \AA}$ ). La zona sin aparente orden cristalino, que rodea al cristal de CdS (señalada con una A en la imagen), parece corresponder a una capa amorfa que crece posteriormente.\*

\* Probablemente esta capa amorfa sea debida a que hemos interrumpido la reacción y no ha terminado de crecer, ya que no es representativa de la estructura.



**Figura 3.5** Imagen de alta resolución de una partícula de CdS sobre la superficie de una esfera de sílice. La distancia interplanar, 5.81 Å, medida directamente de la imagen coincide con el parámetro de red para el CdS cúbico. Como se puede apreciar, zona marcada con A, una capa de material amorfo recubre el cristal de CdS.

Siendo una herramienta poderosa como caracterización estructural, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución no es común para el análisis de este tipo materiales debido principalmente a lo complicado de su preparación. Además de verificar el orden cristalino de las estructuras, esta caracterización nos ha permitido conocer el modo de crecimiento del semiconductor en sus etapas iniciales, que será corroborado mediante espectroscopía óptica más adelante.

### **3.4 Caracterización del crecimiento mediante espectroscopía óptica**

Un método muy útil para estimar la cantidad de material crecido en los poros es ajustar la posición del pico de difracción en función del índice de refracción de los huecos. Éste será una función del llenado a través de la ley de Bragg (ecuación 2.1). Podemos aproximar la constante dieléctrica promedio  $\epsilon_p$  linealmente con el llenado (al igual que en la ecuación 2.2, siendo  $f$ , ahora, el factor de llenado de CdS):

$$\epsilon_p = 0.74 \cdot \epsilon_{\text{SiO}_2} + (0.26 - f) + f \cdot \epsilon_s \quad (3.1)$$

donde  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del material que estamos infiltrando y  $f$  es su factor de llenado, es decir, el volumen de poro ocupado por él respecto del volumen total.  $f$  toma valores entre 0, para un ópalo

vacío, y 0.26, para un ópalo completamente infiltrado. Teniendo en cuenta esta aproximación, la ley de Bragg toma la forma:

$$\lambda_B = 2 \cdot 0.816 \cdot d \cdot \sqrt{(\epsilon_{\text{SiO}_2} \cdot 0.74 + (0.26 - f) + f \cdot \epsilon_s) - \sin^2 \theta} \quad (3.2)$$

Así pues,  $\lambda_B$  crece a medida que vamos creciendo material, es decir, a medida que la constante dieléctrica del poro aumenta. Mediante medidas de reflectancia especular o de transmisión seremos capaces de seguir el proceso de infiltración sin más que ajustar la posición del pico Bragg para diferentes ángulos de incidencia, una vez conocido el diámetro de esfera. El ajuste se realiza del siguiente modo:

1. A través del ajuste del ópalo, como se hizo en la sección 2.3, calculamos el diámetro de esfera ( $f = 0$ ).
2. Hemos tenido en cuenta la variación con la longitud de onda del índice de refracción del CdS, ajustándolo a una cola Lorentziana según los datos bibliográficos para CdS cristalino y hexagonal:<sup>14</sup>

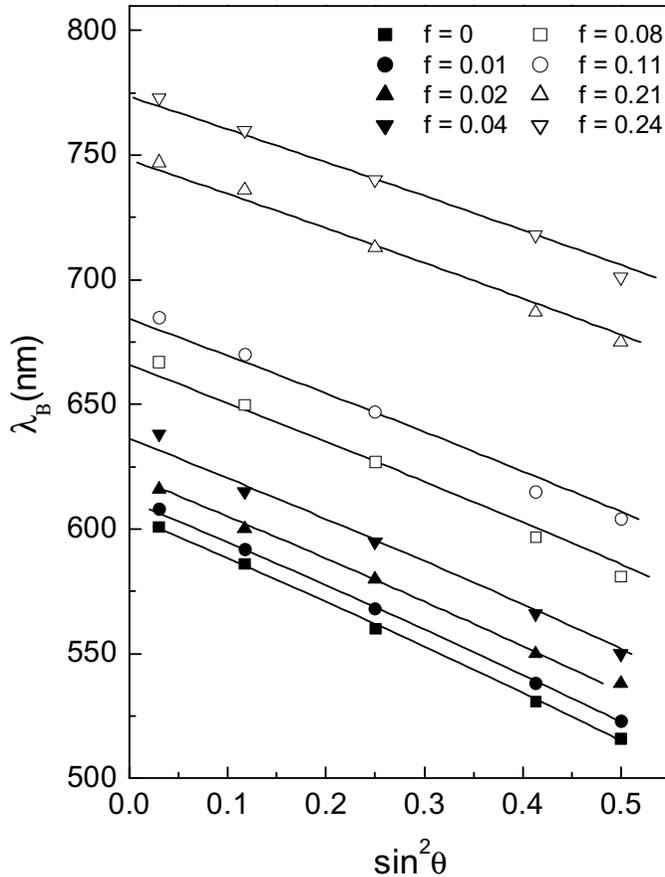
$$n_{\text{CdS}}(\lambda) = 2.31 + \frac{2 \cdot 1914.2}{\pi} \cdot \frac{58.8}{4 \cdot (\lambda - 306.28)^2 - 58.8^2} \quad (3.3)$$

3. Una vez fijado el diámetro de esfera e introducida la constante dieléctrica del CdS como  $n^2_{\text{CdS}}(\lambda)$  el único parámetro a ajustar es  $f$ , el factor de llenado.

Las medidas de reflectancia especular se han realizado utilizando un equipo como el esquematizado en el apéndice 2. En el laboratorio disponemos de un detector de arseniuro de galio para las medidas en el visible (desde 200 hasta 900 nm) y de otro de germanio para las medidas en el infrarrojo cercano (desde 800 hasta 1600 nm).

La figura 3.7 muestra la posición del pico Bragg, el primer pseudogap fotónico (en el punto L), para distintos ángulos de incidencia y para distintos tratamientos en una muestra de 275 nm de diámetro de esfera junto con los ajustes a la ley de Bragg mediante de la ecuación 3.2. Los valores obtenidos en el ajuste, en la figura indicados en tantos por uno del volumen total del ópalo, corresponden al 3%, 7%, 15%, 30%, 40%, 78% y 94% del volumen del poro. Es decir, mediante este método de infiltración es posible crecer CdS en prácticamente la totalidad del volumen accesible de la estructura, factor fundamental para llevar a cabo, mediante ataque químico, estructuras inversas CdS/Aire. Factores de llenado bajos,  $f$  entre 0 y 0.05 (0 y 20% del volumen de poro), se consiguen con tiempos de reacción cortos (entre 1 y 3 horas) y los ciclos necesarios hasta la saturación. Para obtener factores de llenado mayores, hasta el llenado completo de la estructura, es preciso usar tiempos de reacción de 24 horas

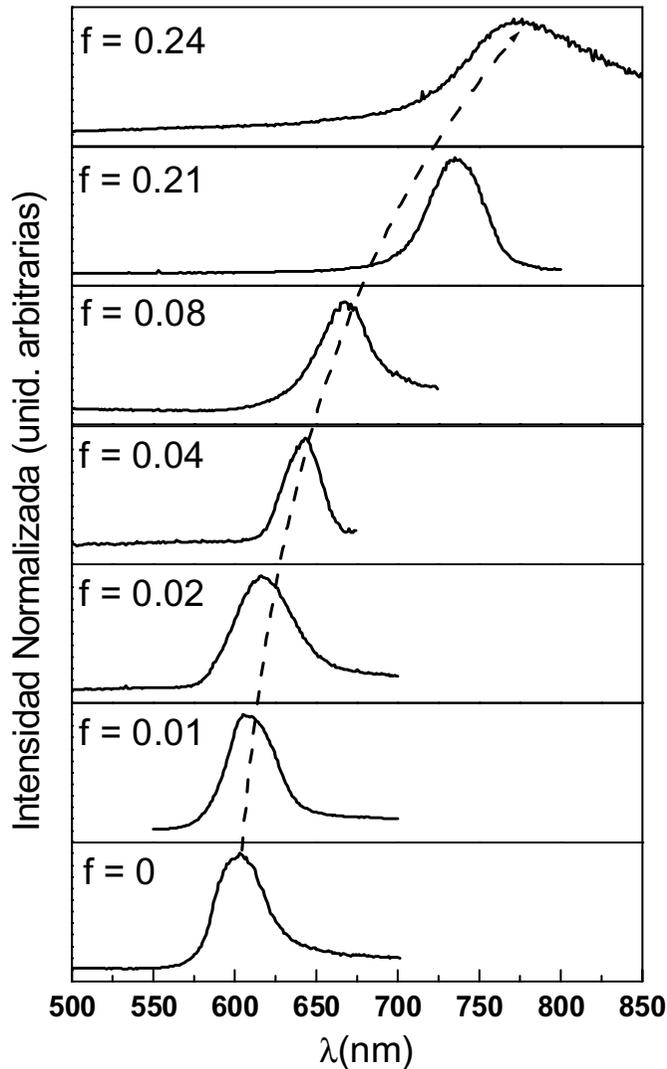
que hacen necesario un solo ciclo de síntesis. Esto es debido a que los reactivos, en tiempos tan largos, penetran mucho mejor en la estructura (cosa fácilmente observable a simple vista por el efecto de ajuste de índices entre la muestra y la disolución que vuelve al conjunto ópticamente homogéneo) produciéndose un crecimiento mucho más efectivo en el interior del ópalo. Además, al reducir el número de ciclos a uno, minimizamos el riesgo de taponamiento de la estructura por crecimiento superficial.



**Figura 3.7** Posición del pico Bragg,  $\lambda_B$ , en función del ángulo de incidencia con diferentes factores de llenado de CdS en una muestra de 275 nm de diámetro de esfera. Los símbolos son los datos experimentales, extraídos de las medidas de reflectancia especular, y las líneas son los ajustes a la ecuación 3.2. En la leyenda se indican los valores del factor de llenado en relación al volumen total del ópalo.

En la figura 3.8 hemos representado los espectros de reflectancia especular (normalizados) para un ángulo de incidencia de 10 grados correspondientes a la misma muestra anterior, 275 nm de diámetro de esfera, para diferentes valores del factor de llenado de CdS. Según se

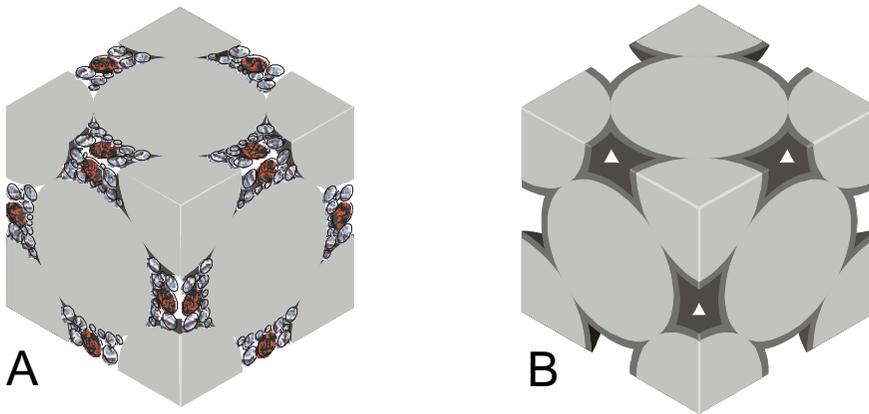
puede observar, el máximo en la reflectancia  $\lambda_B$  se desplaza hacia longitudes de onda mayores a medida que aumentamos la cantidad de semiconductor, desde 604 nm para el ópalo vacío hasta los 775 nm para el ópalo con aproximadamente un 94% del poro lleno.



**Figura 3.8** Espectros de reflectancia especular para una muestra de 275 nm para diferentes valores del factor de llenado, calculado con ec. 4.2. La flecha punteada es una guía para los ojos. En el panel superior, el espectro se ensancha debido al límite experimental en el rango de medida del detector de AsGa.

Otro aspecto interesante a estudiar es el comportamiento de la primera banda de atenuación en el punto L de la zona de Brillouin (pico de difracción Bragg), porque además de una caracterización básica desde el

punto de vista fotónico de la estructura, nos dará, como veremos, información útil del modo de crecimiento del semiconductor. ¿En qué forma se pueden rellenar los huecos interpartícula a medida que el semiconductor crece? En primer lugar, dado el crecimiento granular del CdS observado en nuestras muestras con las diferentes microscopías, se puede pensar en un crecimiento homogéneo en el que, partícula a partícula, vamos llenando el espacio accesible (figura 3.9-a). Otra posibilidad sería un crecimiento laminar alrededor de la esfera, similar a una cebolla, como se ha observado en otro tipo de estructuras (figura 3.9-b).<sup>15</sup>



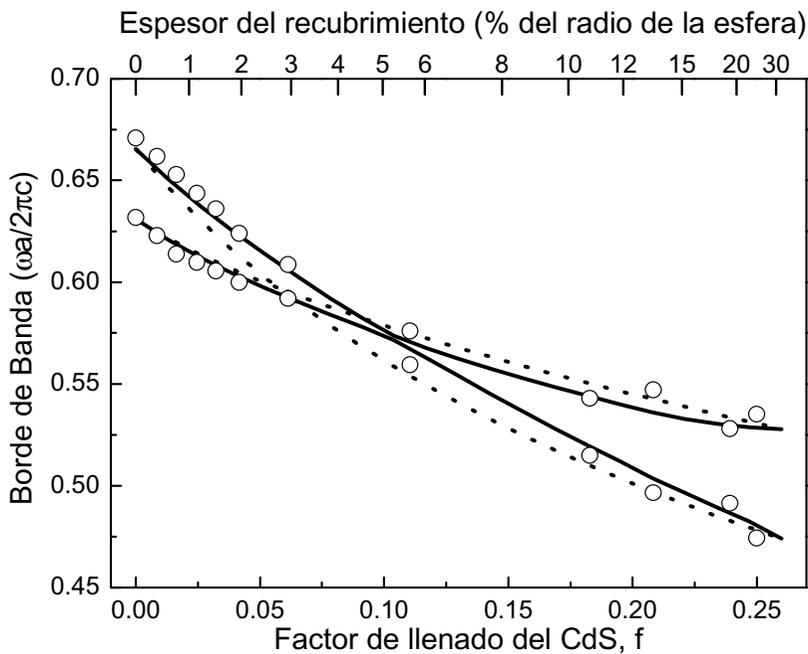
**Figura 3.9** Celda unidad de una fcc compacta de esferas en la que se muestran los dos tipos de crecimiento considerados para el CdS dentro de la estructura del ópalo. La figura A muestra el crecimiento en forma de grano que va rellenando los huecos homogéneamente hasta ocuparlos por completo. En la figura B se puede observar el crecimiento en forma de lamina delgada.

Con este fin, hemos analizado la anchura del pico Bragg en función del factor de llenado,  $f$ , extraída de las medidas de reflectancia especular a 10 grados de incidencia. Para aprovechar el mayor número posible de datos, hemos normalizado las medidas en energía utilizando unidades adimensionales  $\omega a/2\pi c = a/\lambda$  (siendo  $a$  el parámetro de red para la fcc,  $a=0.816 \cdot d$ , para un ópalo con esferas de diámetro  $d$ ). De este modo, podemos usar medidas hechas en diferentes ópalos con diferentes diámetros de esfera. Los resultados experimentales se han comparado con dos modelos teóricos de los dos tipos de crecimiento propuestos. Dichas predicciones teóricas han sido calculadas mediante el método de ondas planas usando el software programado por el grupo de J. Joannopoulos en el MIT<sup>16</sup> y gracias a la ayuda del Profesor J. Sánchez-Dehesa y F. López-Tejeira.

El primer resultado a destacar es que mediante infiltraciones sucesivas somos capaces de variar, de una forma continua, la anchura de la primera banda fotónica desde un 6%, para el ópalo vacío, hasta un 12%

para el ópalo completamente lleno de CdS, pasando por anchuras del orden del 3% cuando la infiltración ronda valores entre el 20% y el 40%. La anchura del gap se divide y se multiplica por dos, hecho que en un futuro puede ser muy aprovechable para dispositivos basados en estas estructuras.

La figura 3.10 muestra los resultados experimentales junto a las predicciones teóricas\* para el comportamiento del primer pseudogap en L. En esta figura los círculos representan los bordes inferior y superior de la banda en función del factor de llenado (tomados según el criterio del capítulo 2). Según se aprecia en la figura, la anchura disminuye pasando por un mínimo para luego crecer. El mínimo observado tanto



**Figura 3.10** Borde de la primera banda en L en función del factor de llenado de CdS para diferentes tratamientos y para diferentes muestras con diferente diámetro de esfera. La línea continua representa la predicción teórica según el modelo homogéneo y la línea punteada representa la predicción según el modelo laminar. En el eje x superior se indica el espesor del recubrimiento en tantos por ciento del radio de la esfera según este último modelo.

experimentalmente como en los dos modelos teóricos se debe a que, a medida que aumenta el contenido de CdS, la constante dieléctrica del poro aumenta desde 1 (aire) hasta 6 (CdS). En el momento en que dicha constante dieléctrica toma un valor cercano a 2.1, el contraste de índices

\* Cortesía del Profesor José Sánchez-Dehesa y de D. Fernando López-Tejera.

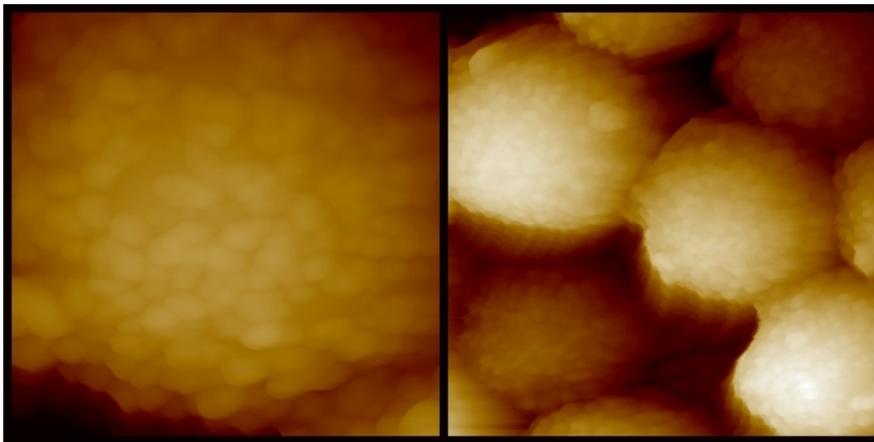
entre las esferas y el medio se hace 1, anulando cualquier propiedad fotónica (la muestra se hace ópticamente homogénea). Según la aproximación lineal dada por la ecuación 4.1 esto ocurre cuando

$$\epsilon_{\text{poro}} = 1 + \frac{f}{0.26} \cdot (\epsilon_{\text{CdS}} - 1)$$

Para  $\epsilon_{\text{poro}} = 2.1$  obtenemos un valor para **f** de 0.06, muy cercano al valor teórico según el modelo homogéneo que es 0.05.

En realidad, esto es así únicamente en el modelo de crecimiento homogéneo ya que no hay forma de distinguir entre ambos materiales. En el modelo laminar, sin embargo, aunque la constante dieléctrica promedio del poro se iguale a la de las esferas, por cuestiones de simetría no puede haber cuatro estados degenerados por ser un medio anisótropo (a diferencia del homogéneo que es isótropo). En otras palabras, el sistema sigue teniendo un índice de refracción alternante, con la subsiguiente apertura de gaps.

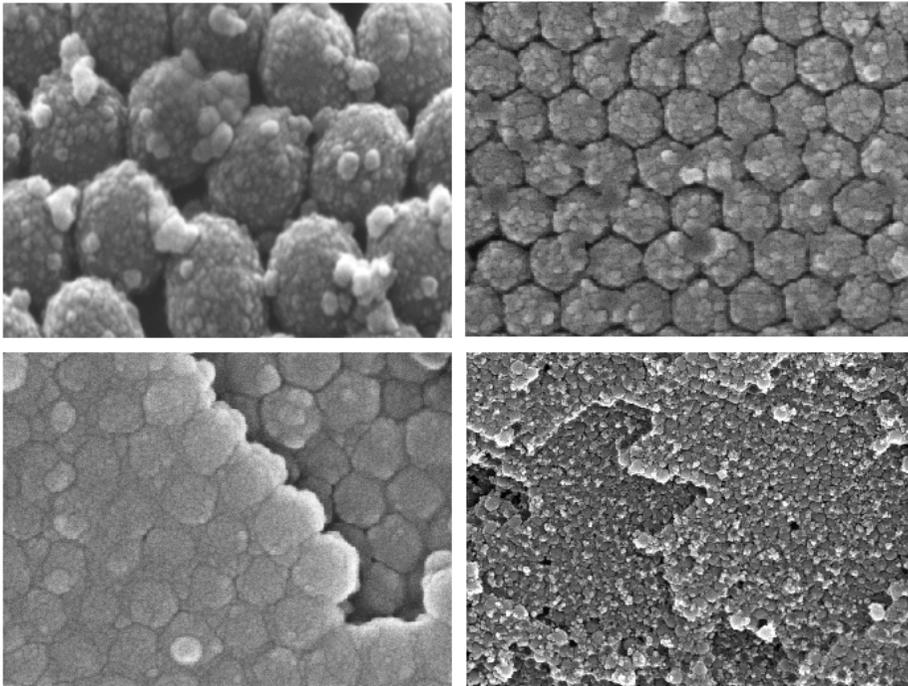
La coincidencia entre experimento y teoría es excelente e indica que, para bajos factores de llenado, el comportamiento del crecimiento obedece al modelo laminar. Pero, ¿cómo se explica este hecho si se tiene en cuenta el crecimiento granular del semiconductor? En primer lugar, el modelo homogéneo no distingue singularidades en los huecos entre esferas, es decir, asigna valores al índice de refracción entre 1 y 2.4 de forma continua a medida que llenamos con semiconductor, sin tener en cuenta la geometría del sistema. Evidentemente, cuando el semiconductor



**Figura 3.11** Imágenes de Microscopía de Fuerzas de una muestra de 260 nm de esfera con un factor de llenado de CdS menor del 10%, en las que se puede observar cómo en los estadios iniciales de la infiltración las partículas de CdS van cubriendo la superficie de las esferas a modo de lámina delgada, dándole a éstas un aspecto granulado y bastante homogéneo.

comienza a formarse necesita la superficie de las esferas (no puede haber partículas de CdS en el interior del poro sin anclaje) con lo que las partículas de CdS van agregándose en la superficie hasta, probablemente, componer una especie de capa granular que daría lugar a este tipo de comportamiento (figura 3.11\*). En segundo lugar, como se puede comprobar si miramos el eje superior de la figura 3.10, en el que se especifica el espesor del recubrimiento en unidades del radio de la esfera, con recubrimientos muy delgados, del orden de un cinco por ciento del radio (unos pocos nanómetros) se consiguen llenados en torno al 10%. Esto indica que el crecimiento sólo puede comenzar de forma laminar.

A medida que vamos llenando el hueco, llegará un momento en que las partículas no se podrán acomodar a la geometría dando lugar a una estructura más parecida a un aglomerado de partículas/aire que correspondería mejor a un sistema homogéneo. En realidad, para factores de llenado elevados el comportamiento no está claro debido a la dispersión de los datos, aunque dado el aspecto que presentan las muestras de alta



**Figura 3.12** Imágenes SEM de ópalos con CdS donde se pueden observar las diferentes etapas del crecimiento. En la imagen superior izquierda se aprecia claramente una estructura granular que va cubriendo la superficie de las esferas y cómo, encima de ella, van creciendo granos mayores de CdS que van rellenando la estructura (en la figura, en el sentido de las agujas del reloj).

\* Las imágenes de AFM son cortesía del Dr. Luis Vázquez, del ICMM.

infiltración, como se puede observar en la figura 3.12, podemos afirmar que, para estos llenados, el modelo que mejor describe el crecimiento es el homogéneo. Es por esto también por lo que es muy difícil conseguir llenados completos, ya que al final del proceso se producen huecos de aire entre las partículas de CdS. Tras este análisis, podemos considerar el crecimiento como un híbrido entre el crecimiento laminar y el crecimiento homogéneo.

Hemos demostrado que mediante este método de infiltración es posible fabricar estructuras ópalo/CdS con aproximadamente un 74% de sílice y un 26% de CdS ordenadas en fcc y con propiedades fotónicas relevantes que, además, pueden ser controladas mediante el grado de infiltración de una forma continua. Llegados a este punto, estamos en condiciones de afrontar la construcción, partiendo de estas estructuras, de ópalos inversos a fin de incrementar todavía más el contraste dieléctrico y, con ello, sus propiedades fotónicas.

### ***3.5 Fabricación y propiedades fotónicas de ópalos inversos de CdS***

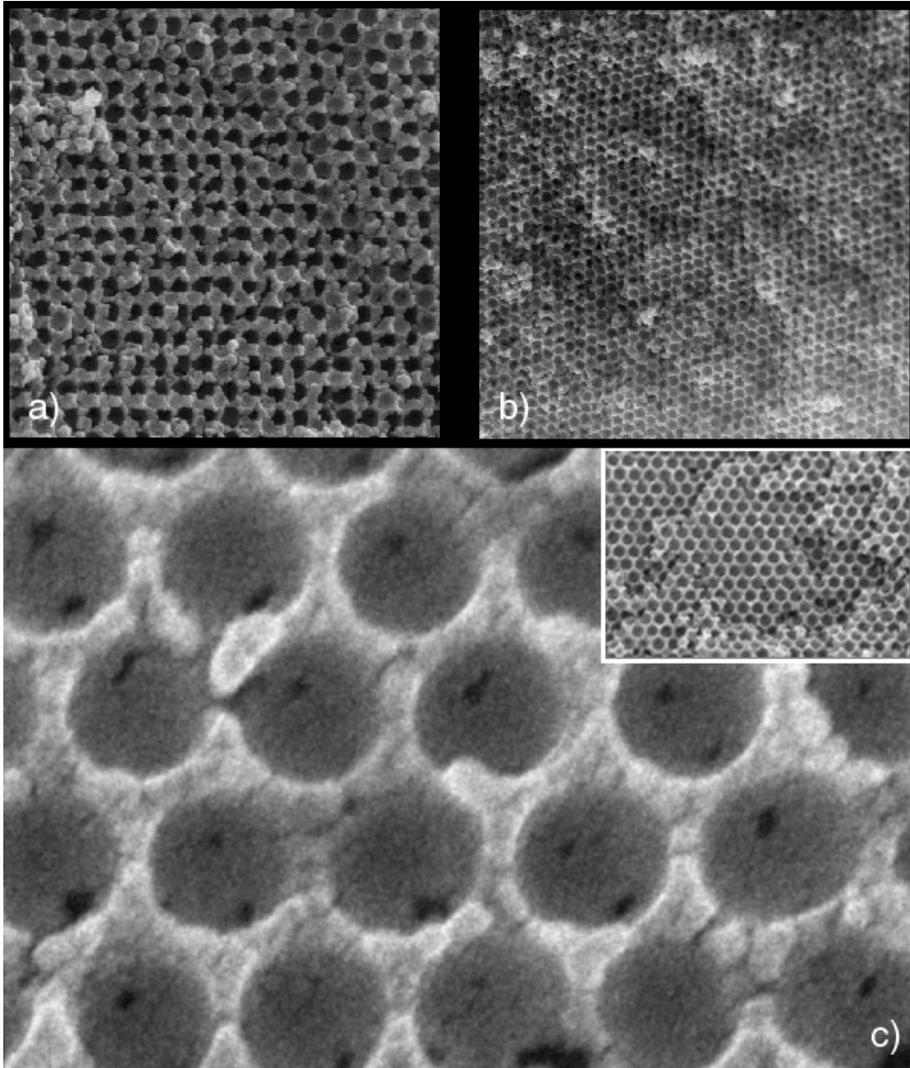
La condición principal para la construcción de un ópalo inverso es partir de un compuesto sílice/CdS con un contenido en semiconductor cercano al 100% para garantizar amplios dominios y consistencia mecánica a la estructura inversa que obtendremos después del ataque. Así pues, para la inversión utilizaremos muestras con un factor de llenado de CdS superior al 90%.

El ataque químico consiste en la inmersión de la muestra en una disolución de ácido fluorhídrico al 1% en volumen durante aproximadamente 8 horas. Este ataque suave actúa sobre la sílice formando aniones  $\text{SiF}_6^{2-}$  que son solubles en agua, sin afectar prácticamente al CdS. El HF es capaz de recorrer toda la estructura aprovechando los pequeños canales formados entre esferas en muestras sinterizadas haciendo posible un ataque eficaz. Tras el ataque químico, las muestras obtenidas son macroscópicas y suficientemente robustas como para ser estudiadas posteriormente. Es importante señalar aquí lo esencial de una homogénea infiltración que permita obtener muestras utilizables posteriormente. Si la infiltración es inhomogénea lo que se obtiene son cristales de unas pocas micras, en los cuáles la caracterización óptica es más complicada.

La figura 3.14 muestra imágenes SEM de ópalos inversos de CdS para muestras de 380 y 275 nm de diámetro de esfera con porcentajes de llenado superiores al 90%. Como se puede observar en las imágenes, si el ataque se realiza convenientemente, las esferas de sílice desaparecen completamente y lo que obtenemos es una réplica negativa del ópalo original. En la imagen 3.14-c, tomada a más aumentos, se pueden

observar las ventanas que conectan las cavidades esféricas, producto de los puntos de contacto entre esferas y que posibilitan el flujo del ácido y permiten la inversión de la estructura.

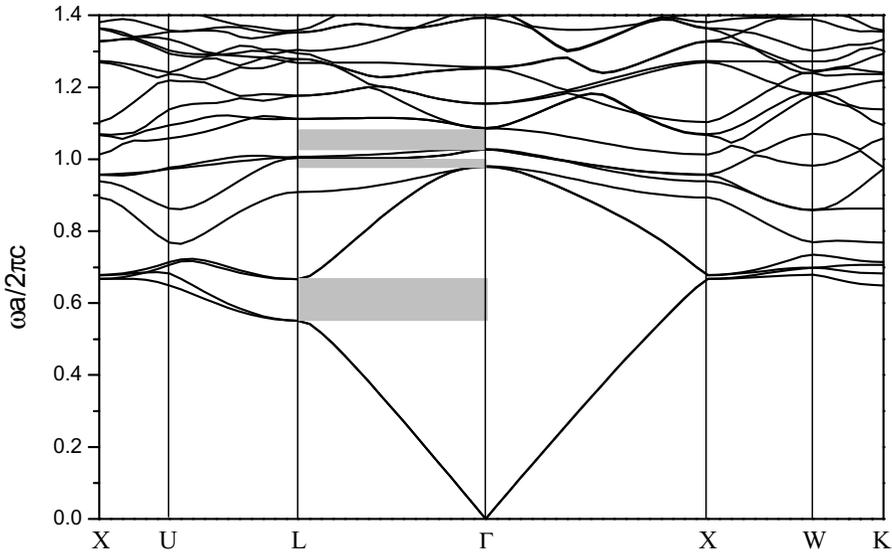
Aunque el contraste de índices de esta estructura no alcanza el mínimo requerido para la obtención de un gap completo, que para un ópalo inverso es de 7.84,<sup>17,18</sup> sí es de esperar un reforzamiento de las propiedades fotónicas debido al aumento de dicho contraste. Éste pasa de ser 3 para el ópalo CdS/sílice a alrededor de 6 para la estructura invertida.



**Figura 3.14** Superficies internas de ópalos inversos de CdS de una muestra de 380 nm (a y b) y otra de 275 nm (c) después del ataque con HF al 1%. La imagen a) muestra la cara (100) y la imagen b) la cara (111). En la imagen c) se muestra una imagen ampliada en la que se pueden observar las ventanas por las que el HF puede fluir a través de la estructura.

Se consigue, además, la topología adecuada predicha para la estructura fcc a fin de tener gap completo, es decir, esferas de aire rodeadas de material de alto índice de refracción.

En la figura 3.15 se muestra la estructura de bandas fotónicas de un ópalo inverso de CdS.\* Aunque carezca de gap completo, el alto contraste de índices de refracción provoca un ensanchamiento del primer pseudogap y la aparición de otros dos a energías mayores (resaltados en gris).

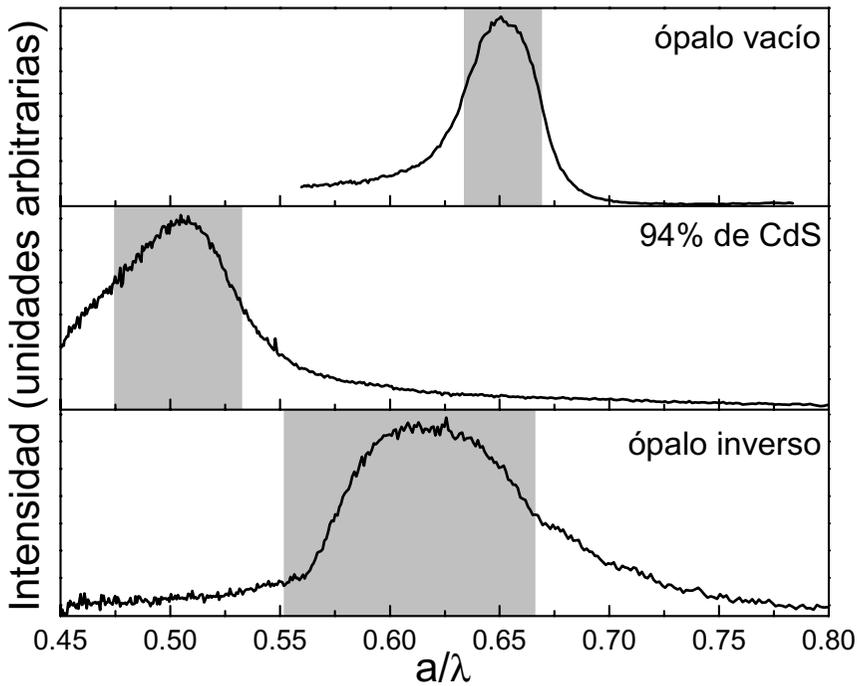


**Figura 3.15** Estructura de bandas de un ópalo inverso de CdS. El cálculo se ha realizado para un factor de llenado de 0.26 (100% del hueco) y una constante dieléctrica de 5.75. La estructura así formada carece de gap completo, aunque el ensanchamiento de las bandas y su menor dispersión en frecuencias provocan la apertura de otros dos pseudogaps, a parte del primero, a alta energía (zonas sombreadas).

Las propiedades ópticas de los ópalos inversos de CdS han sido exploradas nuevamente mediante reflectancia especular según el montaje experimental descrito en el apéndice 2, de forma que las medidas realizadas no reflejan características locales de las muestras sino que nos permiten obtener información de todo el sistema dado, el tamaño macroscópico del haz. Esto pone de relieve la homogeneidad de la inversión y lo robusto de la estructura resultante.

La figura 3.16 muestra los espectros de reflectancia especular comparados de un ópalo vacío, un ópalo con un 94% de CdS y el mismo ópalo invertido a un ángulo de incidencia de 10 grados. Además, en gris, se

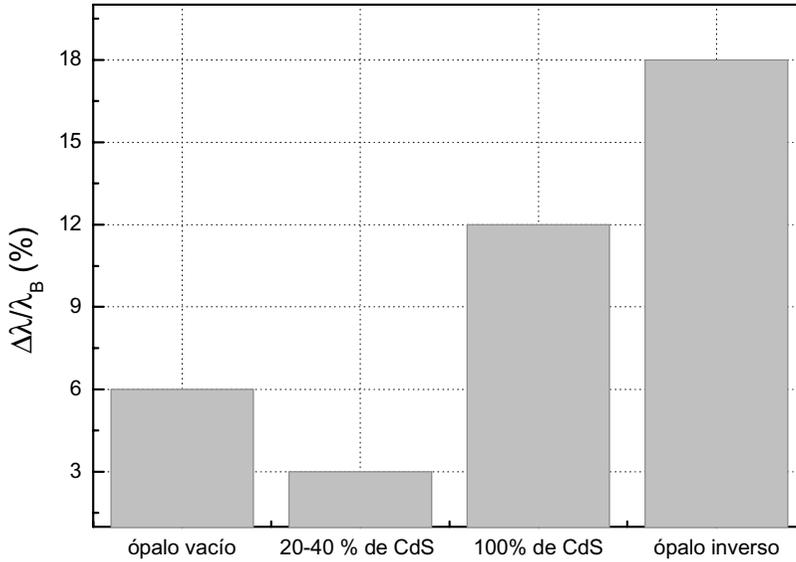
\* Cortesía del Profesor José Sánchez-Dehesa y de D. Fernando López-Tejeira.



**Figura 3.16** Espectros de reflectancia especular de un ópalo vacío, el mismo ópalo con un 94% de CdS y después del ataque con fluorhídrico. Las zonas en gris indican la predicción teórica para la primera banda fotónica en el punto L. Nótese el fuerte incremento en la anchura de la banda de atenuación a medida que vamos aumentando el contraste de índices de refracción.

muestran para cada uno de ellos, las predicciones teóricas del pseudogap según el método de ondas planas,<sup>16</sup> encontrando en todos los casos un excelente acuerdo. En la figura se puede apreciar cómo la banda de atenuación se desplaza a bajas energías debido al aumento en el índice de refracción promedio de la estructura para el ópalo/CdS. Para la estructura inversa, el índice promedio esta vez disminuye y la banda se desplaza a altas energías. El cambio (aumento) en el contraste de índices provoca que la anchura de la banda de atenuación sufra nuevamente un fuerte incremento: pasa de ser de un 12% a un 18% para la estructura invertida.

La anchura de la banda de atenuación es una de las cualidades que definen un cristal fotónico y mediante esta técnica hemos sido capaces de, partiendo de un mismo material, variar dicha anchura desde un 3% hasta un 18% (figura 3.17). Aunque se trata del primer pseudogap en el punto L y el material no alcanza el contraste dieléctrico requerido para que se abra el gap completo a energías mayores, sus propiedades fotónicas sí que pueden ser muy aprovechables desde el punto de vista tecnológico. Si a esto le unimos, además, las propiedades luminiscentes del CdS, que serán exploradas en el capítulo 5, estos sistemas pueden ser de gran utilidad y objeto de interesantes aplicaciones en fotónica.



**Figura 3.17** Variación de la anchura de la banda de atenuación durante los diferentes procesos de la síntesis, desde el ópalo vacío hasta la consecución del ópalo inverso. En este proceso, la anchura se divide por 2 y se multiplica por 3 desde su valor inicial de un 6%.

### 3.6 Conclusiones

- Hemos demostrado la validez del método de infiltración de CdS mediante deposición en baño químico, obteniendo muestras de alta calidad y un contenido en CdS muy cercano al 100%. El crecimiento del semiconductor en el interior de la estructura parece comportarse según el modelo de crecimiento laminar para bajos llenados y según el modelo homogéneo para altos.
- Con muestras con alto contenido en CdS es posible la inversión de la estructura, obteniendo ópalos inversos macroscópicos de buena calidad.
- Los resultados experimentales han sido comparados con los modelos teóricos encontrándose un excelente acuerdo.
- Las propiedades fotónicas cambian paulatinamente en cada tratamiento, multiplicándose por 3 para la estructura inversa final. Pese a no poseer un gap fotónico completo, estas estructuras tienen unas propiedades fotónicas interesantes y explotables en futuros dispositivos.

### 3.7 Referencias

- <sup>1</sup> R. Mayoral, "Nanoestructuras ópticas y electrónicas" Tesis Doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, (1997).
- <sup>2</sup> L.M. Fraas and Y. Ma, *J. Crys. Growth* 39, 1430 (1977).
- <sup>3</sup> I. Mártil, G. González and F. Sánchez Quesada, *Thin Solid Films* 114, 327 (1984).
- <sup>4</sup> T.J. Coutts, *Thin Solid Films*, 90, 451 (1982).
- <sup>5</sup> A.S. Baranski, M.S. Bennet and W.R. Facet, *J. Appl. Phys.* 54, 6390 (1983).
- <sup>6</sup> S. Khole, S.K. Kulkarni, M.G. Takwale, B.R. Marathe and V.G. Bhide, *Sol. En. Mat.* 15, 189 (1987).
- <sup>7</sup> S. Fu, T. Wu and M. Houg, *Solar Energy Mat.* 12, 309 (1985).
- <sup>8</sup> J.M. Doña, "Depósito químico en disolución y caracterización de láminas delgadas de CdS, ZnS, ZnSe y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S para aplicaciones fotovoltaicas", Tesis Doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, (1995).
- <sup>9</sup> P. O'Brien and J. McAleese, *J. Mater. Chem.*, 8, 2309 (1998).
- <sup>10</sup> I. Kaur, D.K. Pandya, and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.* 127, 943 (1980).
- <sup>11</sup> K.L. Chopra, R.C. Kahintla, D.K. Pandya and P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, vol 12, 168. New York: Academic 1982.
- <sup>12</sup> J.F. Bertone, P. Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman and V.L. Colvin, *Phys. Rev. Lett.* 83, 300 (1999).
- <sup>13</sup> D.M. Mittleman, J.F. Bertone, P. Jiang, K.S. Hwang and V.L. Colvin, *J. Chem. Phys.* 111, 345 (1999).
- <sup>14</sup> E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids I*, Academic Press, 1985.
- <sup>15</sup> H. Miguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader and H. M. van Driel, Aceptado en *Adv. Mater.* (2001).

- <sup>16</sup> R. Meade, A.M. Rappe, K.D. Rommer, and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **48**, 8434 (1993); S.G. Johnson, *Phys. Rev. B* **55**, 15942 (1997).
- <sup>17</sup> H.S. Sözüer, J.W. Haus and R. Inguva, *Phys. Rev. B*, **45**, 13962 (1992).
- <sup>18</sup> K. Busch and S. John, *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998).

---

## **Capítulo 4**

---

### **Ópalos Inversos de Silicio**

En este capítulo se describirá el método seguido para construir ópalos inversos de silicio. El crecimiento se ha realizado mediante deposición química en fase vapor y ha podido ser monitorizado en cada etapa del proceso mediante espectroscopía óptica. El objetivo principal es fabricar una estructura fotónica con gap completo en el infrarrojo cercano basada en ópalos artificiales.



## **4.1 Introducción. ¿Por qué silicio?**

El silicio fue el material del siglo XX y, si no cambian mucho las cosas, será el material del siglo XXI. Es el rey en la industria de la electrónica, que, por su parte, ha sido la causante de la revolución tecnológica de la que hemos sido testigos durante el siglo pasado. La práctica totalidad de los dispositivos electrónicos lo tienen como componente fundamental. No resulta difícil pensar, pues, el porqué de su elección en un campo como el de los cristales fotónicos. La fotónica probablemente sustituya a la electrónica en muchos de los dispositivos en los que ahora ésta es la reina, pero no por ello acabará con ella. Muy al contrario, las dos se darán la mano y por lo tanto, tenemos que ser capaces de que ambas sean naturalmente integrables. Quiere esto decir que, por lo menos en las etapas iniciales del desarrollo de la fotónica, ésta tendrá que convivir con los actuales dispositivos electrónicos y aprovechar toda la infraestructura tecnológica que de ellos se deriva. Las actuales técnicas litográficas están haciendo posible un sin fin de estructuras fotónicas, tanto en dos dimensiones como en tres, con lo que un cristal fotónico tridimensional fabricado enteramente en silicio no encontraría apenas trabas para integrarse, no sólo en los actuales dispositivos electrónicos sino también con las nuevas estructuras fotónicas bidimensionales. Precisamente por este hecho, el número de estructuras fotónicas, en una, dos y tres dimensiones fabricadas con silicio, es muy elevado y va creciendo día a día.<sup>1</sup>

El silicio, además, cumple con todas las exigencias para construir un ópalo inverso con gap fotónico completo. Su elevado índice de refracción, 3.5 en la zona de transparencia, asegura la presencia del gap completo entre la octava y la novena bandas.<sup>2</sup> Además, variando adecuadamente el parámetro de red de la estructura, dicho gap fotónico se puede sintonizar a lo largo del infrarrojo cercano e incluso hacerlo operar en 1.5 micras, banda de vital importancia tecnológica debido a que es la ventana de las actuales comunicaciones ópticas.

No dejaría de ser anecdótico que el semiconductor rey para los electrones lo fuera dentro de unos años también para los fotones, es decir, fotónica y electrónica dominadas por el mismo material: el silicio.

Los resultados aquí presentados constituyen las primeras medidas experimentales de un material para el que se ha predicho la existencia de un gap fotónico completo. Experimentalmente, a día de hoy, este extremo es difícil demostrarlo, debido principalmente a la geometría de las muestras. Sirva esto para remarcar el hecho de que estamos ante un nuevo material con interesantísimas propiedades todavía por explorar en profundidad.

## 4.2 Síntesis de silicio en el interior de la estructura \*

Desde que los ópalos, en los últimos años, demostraron ser una seria alternativa a las diferentes aproximaciones experimentales con el fin de construir cristales fotónicos en 3D con funcionalidad en el rango óptico,<sup>3</sup> el interés en este tipo de estructuras ha ido en aumento. La posibilidad de infiltrar sus huecos con materiales de alto índice de refracción, a fin de alcanzar el contraste adecuado para la consecución del gap completo, ha llevado a diferentes grupos de investigación a probar con diversos materiales.  $\text{TiO}_2$ ,<sup>4</sup>  $\text{GaP}$ ,<sup>5</sup>  $\text{InP}$ ,<sup>6,7</sup> han sido introducidos en ópalos recientemente sin el resultado deseado, debido al insuficiente contraste dieléctrico o a una pobre infiltración. Solamente el Ge ha sido crecido con éxito, consiguiéndose ópalos inversos con el requerido contraste dieléctrico<sup>8</sup> y muy recientemente el gap fotónico completo ha sido caracterizado en estas estructuras.<sup>9</sup> Últimamente ha habido diferentes aproximaciones mediante infiltración de silicio. Algunas, dirigidas a estudiar las propiedades eléctricas de partículas de silicio en ópalos artificiales<sup>10,11</sup> y otras, éstas sí, encaminadas a la fabricación de cristales fotónicos pero sin resultados importantes hasta el momento, bien sea por la ineficiencia en el crecimiento<sup>12</sup> o por el uso de un inadecuado parámetro de red.<sup>13</sup>

Por lo tanto, antes de acometer la tarea de fabricar un ópalo inverso de silicio, lo primero que hay que tener en cuenta es que sus propiedades fotónicas deben de aparecer en el rango de transparencia del semiconductor. En este caso, por encima de aproximadamente 1 micra. Esto restringe el tamaño de esfera, debiendo éste ser mayor de unos 600 nm. Ya hemos visto los problemas que este hecho plantea, primero para el crecimiento y posteriormente para el ordenamiento por sedimentación natural en agua, método utilizado para las esferas Stöber menores que este tamaño. Aún así, mediante el método de Stöber modificado<sup>14</sup> la síntesis de esferas mayores de 600 nm ha resultado todo un éxito. La sedimentación utilizando partes de etilenglicol en agua aumenta la viscosidad del medio, reduciendo la velocidad de sedimentación, y produce compactos opalinos de un orden suficientemente bueno como para ser utilizados con garantías como moldes para su posterior infiltración.

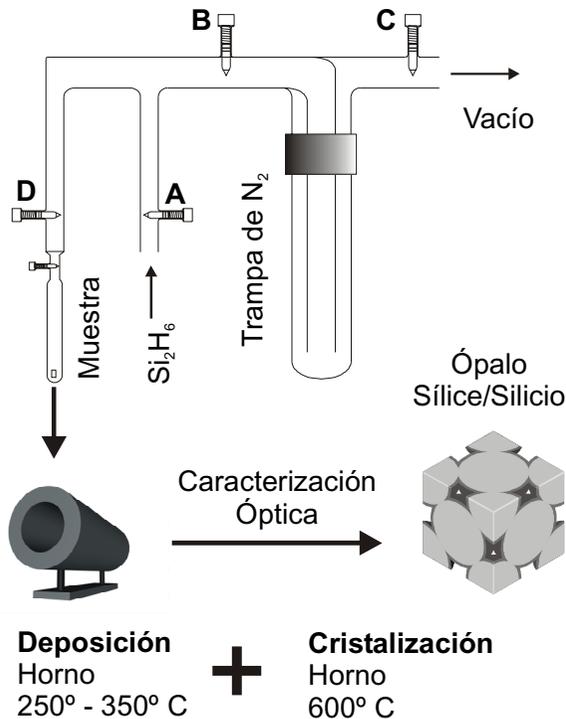
La elección del parámetro de red del ópalo se ha hecho de tal forma que el gap fotónico completo aparezca a 1.5 micras, debido a su importancia en telecomunicaciones por fibra óptica. Para ello, hemos utilizado como ópalo de partida uno compuesto por esferas de unos 870 nm de diámetro con el que obtenemos una estructura fcc de 1.23 micras de parámetro de red.

---

\* Este trabajo se ha realizado en colaboración con la Universidad de Toronto, en los laboratorios de los Profesores Sajeev John y Henri M. van Driel del Departamento de Física y el Profesor Geoffrey A. Ozin del Departamento de Química.

El crecimiento de silicio se ha realizado mediante deposición química en fase vapor (CVD, del inglés *Chemical Vapour Deposition*). Esta técnica es habitual para el crecimiento de este semiconductor en forma policristalina, tanto en lámina delgada (en tecnología de transistores en lámina delgada, TFT's, del inglés *Thin Film Transistors*) como infiltrando diversos tipos de materiales porosos.<sup>15</sup> Como gas precursor se ha utilizado disilano,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , que es muy común en este tipo de reacciones debido a su alta velocidad de deposición trabajando a baja temperatura y baja presión. Además tiene un alto *coeficiente de adherencia* y una energía de activación baja para romper el enlace Si-Si, lo que evita tener que usar activadores como en el caso del silano.

La preparación de las muestras se llevó a cabo en una línea de vacío esquematizada en la figura 4.1. La línea fue diseñada, originalmente, para la síntesis de silicio en aluminosilicatos porosos (zeolitas). Debido a que el tamaño de los poros en los ópalos es dos órdenes de magnitud mayor que en las zeolitas, alguno de los parámetros optimizados para el anterior proceso fueron muy diferentes. Este es el caso de la temperatura de crecimiento,  $200^\circ\text{C}$  en el caso de las zeolitas, pero



**Figura 4.1** Esquema del proceso de infiltración de silicio. El disilano se introduce en la línea, previamente evacuada hasta  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr, y posteriormente se condensa en la ampolla, que contiene la muestra, usando nitrógeno líquido. La ampolla, con una presión de disilano entre 200 y 400 torr, es introducida en un horno a una temperatura que puede variar entre 250 y 350 grados centígrados, donde se produce la descomposición del disilano. El silicio así depositado es amorfo y es necesario un tratamiento térmico posterior a 600 grados centígrados para su cristalización.

que en nuestro caso resultaba demasiado bajo. El protocolo de crecimiento de silicio en el interior de los ópalos es el siguiente: la línea es vaciada hasta  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr y después de cerrar las válvulas C y B, introducimos el disilano (abriendo A), proveniente de una bala convencional. Abriendo D, el disilano es condensado en la ampolla a una presión entre 200 y 400 torr. La descomposición y deposición de silicio se realiza en un horno a temperaturas entre 250 y 350 grados centígrados y por intervalos de tiempo desde 12 hasta 48 horas. Dada la peligrosidad del disilano, que reacciona violentamente con el oxígeno, el proceso debe ser llevado a cabo con la máxima precaución. La trampa de  $N_2$  impide en todo momento que el disilano salga de la línea por la evacuación. Además, esta trampa es usada para retirar el gas sobrante dejándolo reaccionar lentamente en una atmósfera de  $N_2$ .

Para los diferentes experimentos se han utilizado ópalos de 220, 425 y 870 nm de diámetro de esfera. Los dos primeros para realizar las pruebas preliminares. El último para llevar las propiedades fotónicas del cristal al rango de transparencia del semiconductor, es decir, más allá de una micra, como ya se ha explicado más arriba.

El silicio crecido mediante esta técnica es amorfo como se confirma mediante espectroscopía Raman. Para cristalizarlo a silicio policristalino (polisilicio) es necesario un tratamiento térmico posterior a 600 °C durante tres horas. En la figura 4.2 se muestran los espectros Raman de una muestra crecida a 350 °C durante 48 horas antes y después de ser tratada a 600° C. En ella se puede observar la banda ancha a 480  $cm^{-1}$  correspondiente al fonón de la fase amorfa del silicio (espectro superior), y la misma muestra después de ser cristalizada (espectro inferior), para la que el fonón aparece ya a 519  $cm^{-1}$  y con una anchura notablemente reducida, lo que da cuenta de su buena cristalinidad.

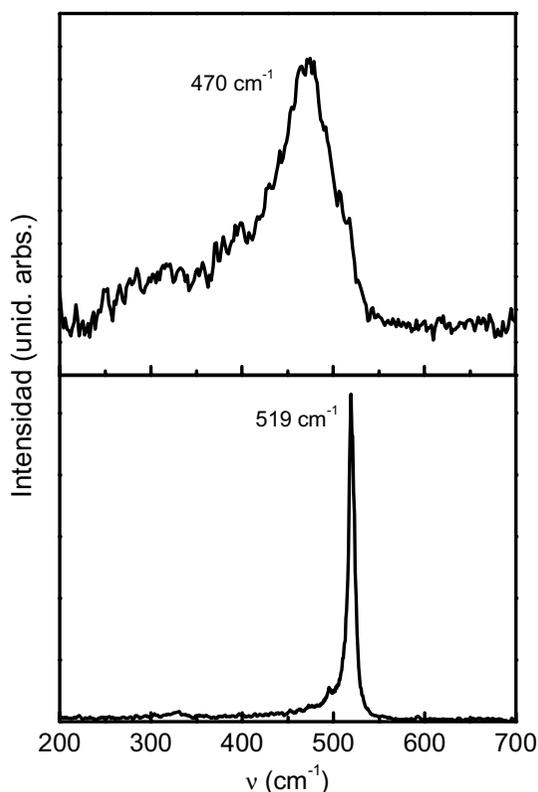
El protocolo experimental para el proceso de síntesis seguido es el siguiente:

- Deposición con ciertas condiciones de tiempo y temperatura.
- Tratamiento térmico a 600° C para cristalización.
- Espectroscopía óptica para estimar el contenido de silicio en los poros.
- Modificación de los parámetros de deposición a fin de obtener un llenado cada vez mayor.

Así pues, en las diferentes etapas del proceso se van optimizando los parámetros de deposición para obtener compactos sílice/silicio con alto contenido en silicio (cercano al 26% accesible), a fin de abordar con éxito el paso final que es la eliminación de la sílice y la obtención de un ópalo inverso de silicio. Para lograr esto, el contenido en silicio debe ser cercano

al 90% (del volumen del poro) para que la estructura final sea lo suficientemente robusta. Por otro lado, según cálculos teóricos, el máximo en la anchura del gap completo para la estructura inversa de silicio no se alcanza para un llenado del 100% sino para un 80%,<sup>16</sup> con lo que un llenado completo no es ni óptimo ni deseable.

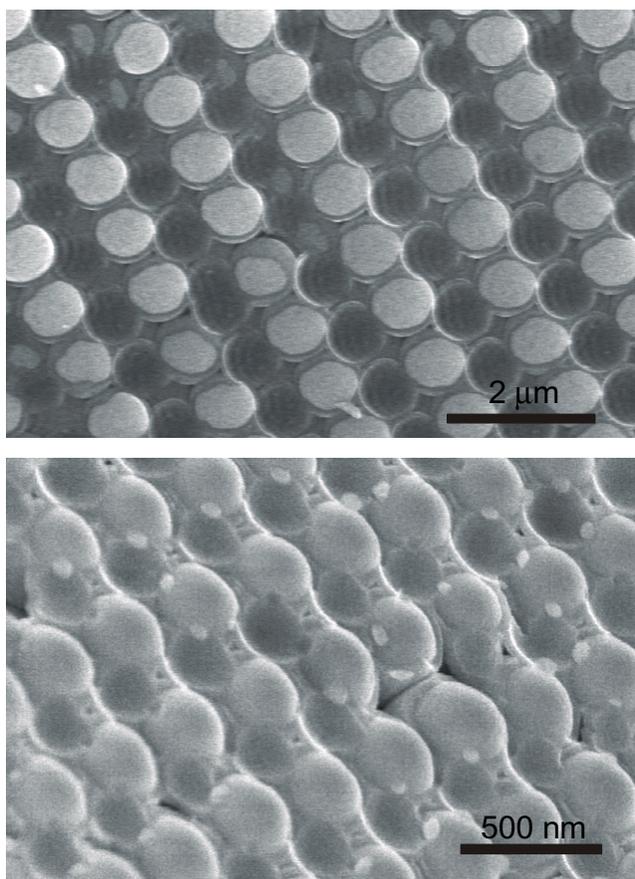
Los parámetros de crecimiento que hemos podido controlar han sido el tiempo y la temperatura. La presión no fue fácil de controlar debido a carencias experimentales y se trató siempre de mantener sobre los 200 torr. La temperatura ha sido variada entre 250 y 350 grados centígrados, obteniéndose los llenados más altos para las mayores temperaturas. Temperaturas del orden de 200 grados centígrados, optimizada para el crecimiento en zeolitas, dan como resultado una baja velocidad de deposición y, por lo tanto, unos factores de llenado bajos, insuficientes para el propósito que nos ocupa. Así pues, la temperatura de crecimiento se fijó en 350 grados centígrados y mediante la variación del tiempo de deposición se controló el contenido en silicio. Para ópalos de 400 nm de diámetro de esfera las condiciones óptimas se alcanzaron en deposiciones



**Figura 5.2** Espectros Raman de una muestra infiltrada con silicio, depositada a 350 °C durante 48 horas (espectro superior) y después de ser recristalizada a 600 °C. El abrupto estrechamiento en el fonón y su frecuencia, 519 cm<sup>-1</sup> (el fonón del silicio cristalino está en 520 cm<sup>-1</sup>), dan cuenta de la calidad cristalina después del tratamiento térmico.

de 12 horas. Para las muestras de 870 nm de diámetro hubo que aumentar el tiempo de deposición, hasta 48 horas, para conseguir resultados similares.

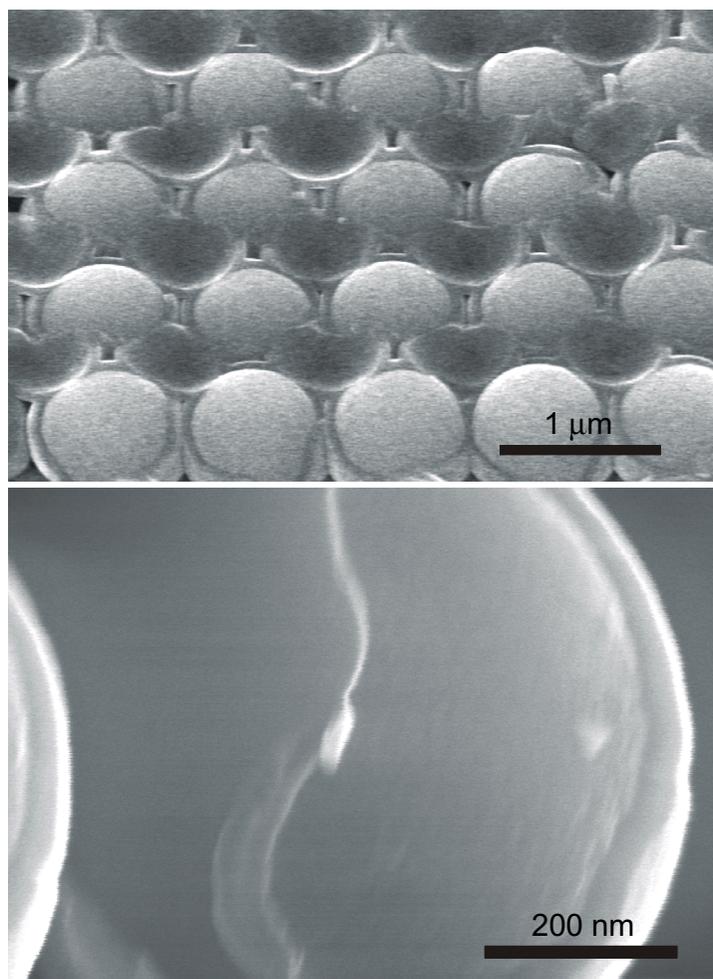
La figura 4.3 muestra dos imágenes SEM de dos ópalos con diferente diámetro de esfera: a) 420 nm, tiempo de deposición 12 horas, temperatura de deposición 350 °C; b) 870 nm, tiempo de deposición: 48 horas, temperatura de deposición 350 °C. Los resultados obtenidos para ambas muestras son muy similares en cuanto al contenido en silicio, cercanas al 100% (como luego corroboraremos con medidas ópticas), y también en cuanto a la textura: el crecimiento es laminado alrededor de la



**Figura 4.3** Imágenes SEM de caras internas de dos ópalos infiltrados con silicio. Imagen superior: cara (113) de un ópalo de 870 nm. Imagen inferior: cara (100) de un ópalo de 420 nm. En ambos casos se puede observar la homogeneidad del crecimiento en forma laminar envolviendo las esferas de sílice. Igualmente, se pueden observar el alto contenido en silicio y la baja rugosidad de la lámina que éste forma. En la imagen superior se observan los huecos dejados por las esferas que son arrancadas durante la preparación de la muestra para microscopía, dejando ver el plano (113) de la red fcc. En la imagen inferior se pueden identificar claramente los restos que dejan algunas esferas del plano complementario (del trozo arrancado) en los puntos de contacto derivados de la leve sinterización.

esfera de sílice, muy homogéneo en toda la estructura y sobre todo muy uniforme (rugosidad menor de 3 nm, medida mediante microscopía de fuerzas atómicas).\* Esto supone una gran ventaja, no sólo estructural, sino también en la simulación teórica del sistema. En los cálculos teóricos basados en estas estructuras la variación de las propiedades fotónicas en función del llenado se hace de forma laminar<sup>16</sup> (variando el radio del recubrimiento). Esto permite un mayor control del sistema experimental a priori y un mayor seguimiento desde el punto de vista teórico.

El crecimiento laminado es más fácilmente observable en la figura 4.4 (inferior) en la que se muestra una esfera de 420 nm rodeada de una



**Figura 4.4** Imágenes SEM de una muestra de 420 nm de diámetro recubierta con silicio en las que se observa una cara interna (100) (imagen superior) y un detalle de una esfera (imagen inferior) en la que se puede apreciar la calidad de la lámina de silicio crecida, así como su uniformidad.

\* Agradecimiento al Profesor I. Sokolov del Departamento de Física de la Universidad de Toronto por el estudio mediante AFM de las muestras.

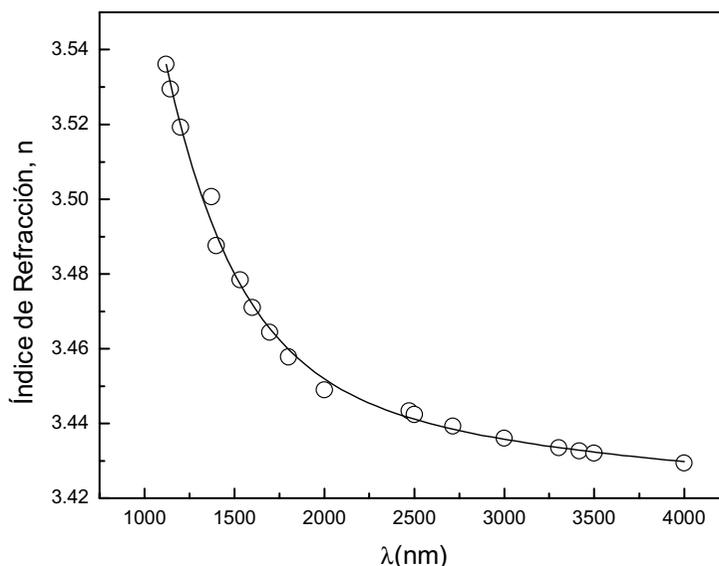
lámina de silicio. En esta ampliación podemos observar la baja rugosidad de la lámina crecida así como su uniformidad a lo largo de la superficie.

Es de destacar que la resistencia mecánica de las muestras aumenta considerablemente después de una infiltración debido a la homogeneidad de la capa de silicio formada. Ésta es probablemente la causa de que las muestras al ser preparadas para observarlas por el microscopio electrónico puedan romper por planos de baja densidad (altos índices de Miller) como los (113).

### 4.3 Caracterización óptica del crecimiento

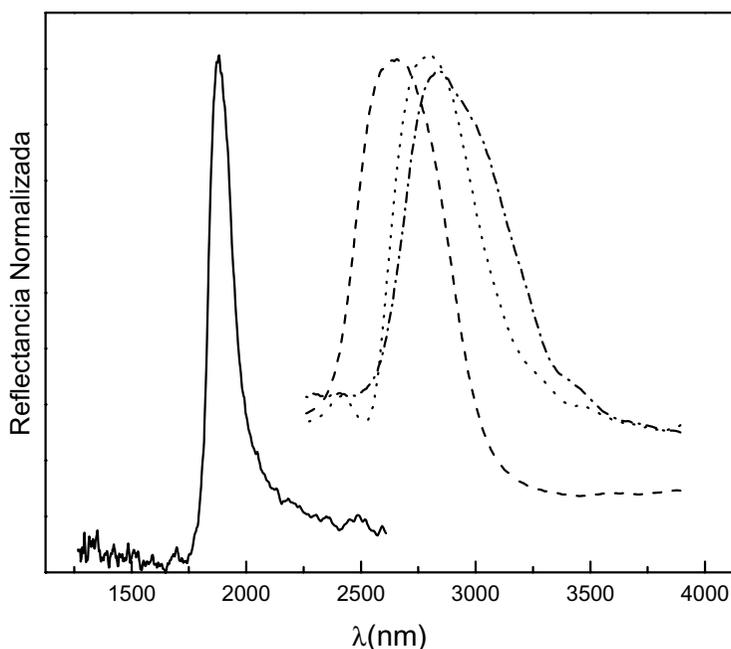
Como hemos dicho antes, la muestra es caracterizada mediante reflexión especular, estimando su contenido en silicio en función del desplazamiento del primer pseudogap fotónico en el punto L, al igual que se hizo en el capítulo 3 en el caso del CdS. Como primera aproximación hemos usado nuevamente la ley de Bragg para estimar este contenido en cada etapa del proceso de crecimiento. El índice de refracción usado para el silicio lo hemos obtenido ajustando los valores recogidos de la referencia [17] para el silicio monocristalino en función de la longitud de onda. El mejor ajuste se ha obtenido con tres exponenciales decrecientes como se puede observar en la figura 4.5. Así, el índice de refracción en función de la longitud de onda en el intervalo de interés tiene la forma:

$$n(\lambda) = 3.41 + 0.076 \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - 1120)}{398.3}\right] + 0.034 \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - 1120)}{2652.6}\right] + 0.007 \cdot \exp\left[\frac{-(\lambda - 1120)}{403.2}\right]$$



**Figura 4.5** Ajuste (línea continua) del índice de refracción del silicio monocristalino en función de la longitud de onda en el rango de interés (zona de transparencia). Los puntos corresponden a datos experimentales recogidos en la referencia [17].

Las medidas de reflexión especular\* de las muestras fueron realizadas con un FTIR en el rango de infrarrojo cercano. La figura 4.6 muestra la reflectancia especular a incidencia normal para una muestra de 870 nm de diámetro de esfera (línea continua) y tres tratamientos diferentes para conseguir llenados cercanos al 100%. El factor de llenado en silicio estimado a partir de la ley de Bragg para cada una de las muestras anteriores es de 63.5 %, 78.5% y 88% respectivamente. El aumento en la constante dieléctrica promedio de la estructura, debido al alto contenido de silicio presente en las muestras, da lugar a un desplazamiento del primer pseudogap del orden de 1000 nm. Por otro lado, el aumento en el contraste de índices viene acompañado por un aumento en la anchura del pico desde 5.8% para el ópalo vacío hasta valores del orden del 16% en las muestras infiltradas: pasamos de un contraste dieléctrico de 2.1 para el ópalo vacío hasta un contraste de alrededor de 5 para la estructura sílice/silicio.

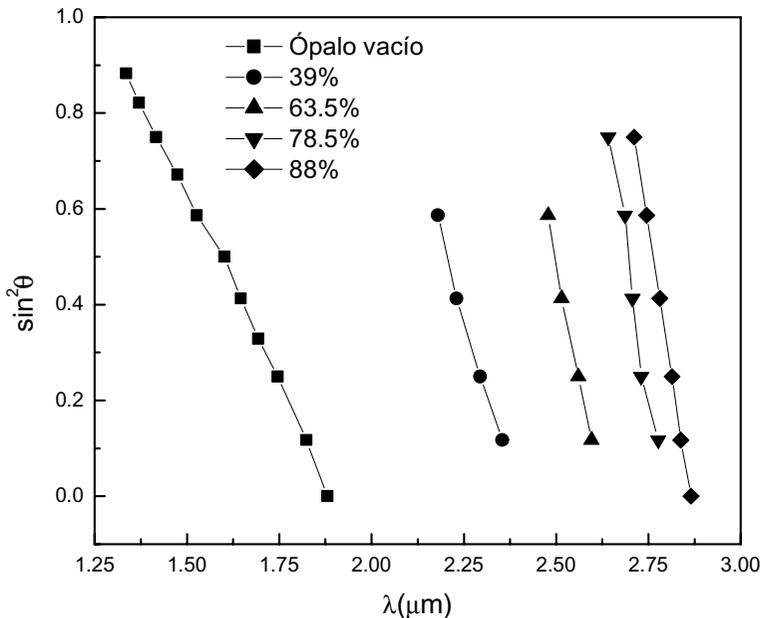


**Figura 4.6** Espectros de reflectancia especular (normalizada) a incidencia normal para una muestra de 870 nm de diámetro de esfera (línea continua) y tres tratamientos diferentes: 24 horas a 325° C (línea a trazos), 24 horas a 350° C (línea de puntos) y 36 horas a 350° C (línea trazo y punto). Los contenidos en silicio, estimados a partir de la ley de Bragg, son de 63.5%, 78.5% y 88% respectivamente. El fuerte aumento en la constante dieléctrica promedio de la estructura produce desplazamientos del orden de 1000 nm. El aumento desde 5.8% (para el ópalo vacío) hasta valores del orden del 16% en la anchura del pico es debido al mayor contraste dieléctrico que poseen las muestras infiltradas.

\* La caracterización óptica de las muestras se realizó en colaboración con el grupo del Profesor Henry M. van Driel del Departamento de Física de la Universidad de Toronto.

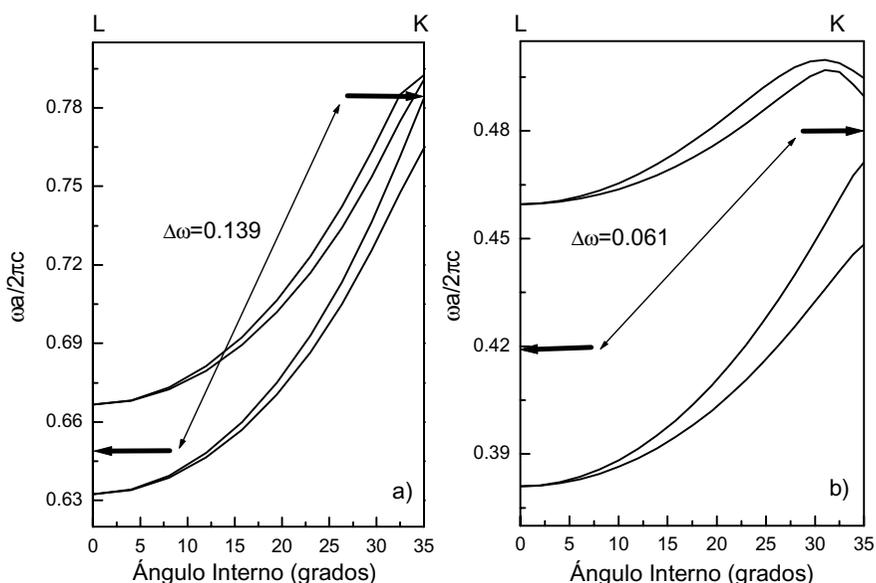
Este hecho da una idea del fenomenal incremento de las propiedades fotónicas de estas estructuras cuando el material infiltrado tiene una constante dieléctrica tan grande como la del silicio.

En la figura 4.7 hemos representado la variación del primer pseudogap en el punto L al variar el ángulo de incidencia con respecto a la dirección  $\Gamma$ L para cuatro tratamientos diferentes. Se puede observar cómo la dependencia angular del pico va decreciendo a medida que aumenta el llenado de silicio. Esto se puede explicar si comparamos la estructura de bandas\* para un ópalo vacío con la de un ópalo completamente infiltrado con silicio. En la figura 4.8 se muestran tanto la dispersión angular del primer pseudogap para el caso del ópalo vacío (figura 4.8-a) en la trayectoria L-K (la trayectoria L-U es idéntica y la L-W muy parecida) como para el ópalo completamente infiltrado de silicio (figura 4.8-b). En ambas representaciones hemos usado el ángulo interno,  $\theta'$ , que se relaciona con el externo,  $\theta$ , a través de la ley de Snell considerando un índice promedio para la estructura. Como se puede observar, la variación en la frecuencia del gap desde el punto L hasta el punto K es  $\Delta\omega = 0.139$  para un ópalo vacío y  $\Delta\omega = 0.061$  para el ópalo infiltrado completamente con silicio (todo en unidades absolutas). Es decir, las bandas, a medida que el contraste dieléctrico aumenta, se van aplanando. Ésta, como veremos más adelante, es una de las causas que provocan la apertura del gap fotónico completo cuando el contraste es lo suficientemente alto.



**Figura 4.7** Dependencia angular del primer pseudogap para una muestra de 870 nm de diámetro en cuatro tratamientos diferentes (el porcentaje de silicio calculado para cada una de ellas está indicado en la leyenda).

\* Todos los cálculos teóricos que aparecen en este capítulo son cortesía del Profesor Sajeev John y D. Ovidiu Toader del Departamento de Física de la Universidad de Toronto.



**Figura 4.8** Estructuras de bandas en la trayectoria L-K para un ópalo vacío (a) y un ópalo sílice/silicio (b) en las que se observa el diferente comportamiento con el ángulo de incidencia (relacionado con el ángulo externo a través de la ley de Snell) del primer pseudogap. La variación de la frecuencia con el ángulo es mucho menos acusada en la estructura sílice/silicio. A medida que aumenta el contraste dieléctrico las bandas fotónicas son más planas (ver texto).

Otro aspecto importante a destacar es que no es posible reproducir la dispersión angular de las medidas en muestras con alto contenido en silicio, lo que quiere decir que a medida que aumenta el contraste dieléctrico la ley de Bragg va dejando de ser aplicable. Esto puede ser debido a que, al tratarse de un modelo de campo medio, falla cuando las variaciones a pequeña escala empiezan a ser importantes debido al alto contraste. A pesar de todo, aplicado a medidas realizadas a bajo ángulo de incidencia, cercano a la normal, sigue siendo útil como una primera aproximación para estimar la cantidad de semiconductor crecida.

Así pues, hemos sido capaces, mediante la técnica de CVD, de infiltrar ópalos artificiales con silicio alcanzando valores cercanos al 100% del volumen del poro. Esto nos va a permitir el ataque químico de las estructuras y la fabricación de este modo de ópalos inversos de silicio, objetivo fundamental en este trabajo dada su importancia para la consecución de un gap fotónico completo.

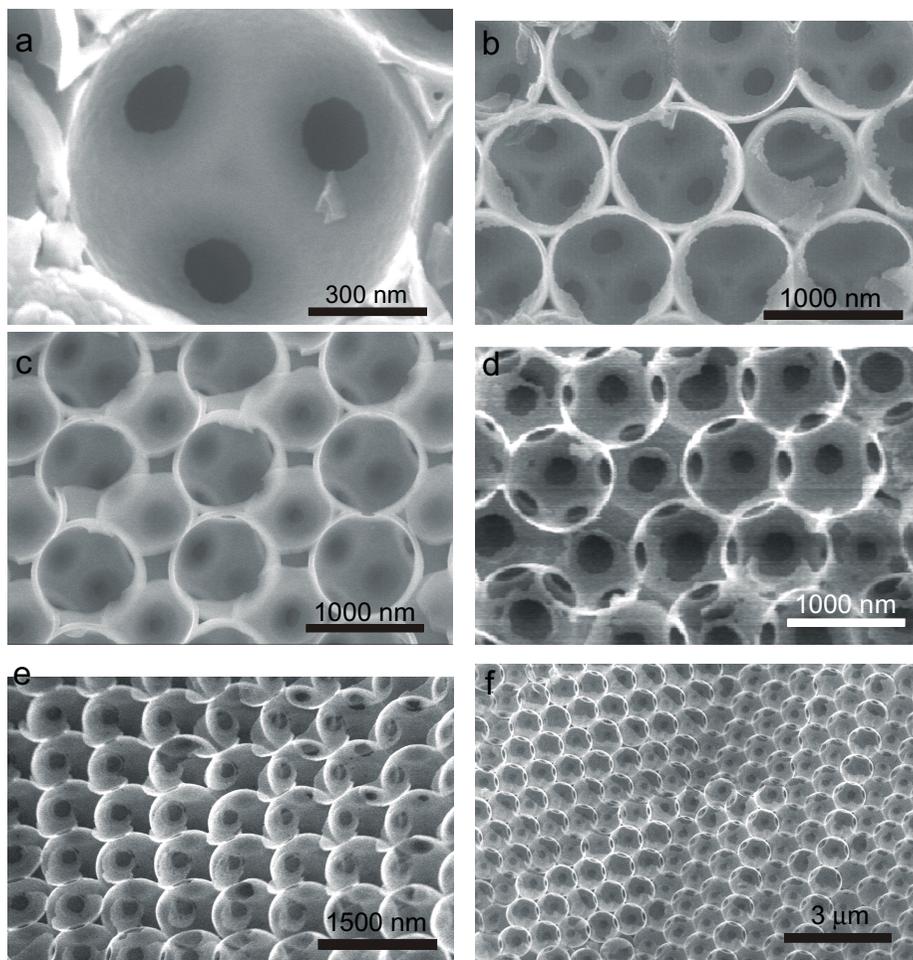
## **4.4 Inversión de las estructuras sílicel silicio.**

### **Ópalos inversos de silicio**

Una vez conseguida una alta infiltración, el siguiente paso en el proceso de fabricación de ópalos inversos de silicio es la eliminación de las esferas de sílice mediante un suave ataque ácido con HF, de la misma forma que se consiguieron los ópalos inversos de CdS. Tratamientos en disoluciones acuosas de HF al 1% producen un ataque selectivo sobre la sílice sin apenas dañar la estructura de silicio.

En la figura 4.9 se muestran imágenes SEM de varias muestras después de ser atacadas selectivamente. Dada la calidad de la infiltración, con alto contenido en silicio y en forma laminada, las muestras presentan gran robustez. Como se puede comprobar, no hay restos de sílice en la estructura, la cual mantiene el orden fcc impuesto por el ópalo inicial. La imagen 4.9-a muestra un detalle de la superficie interna de la cáscara de silicio en la que se puede observar las tres ventanas producidas por el contacto de las esferas del plano inferior durante la sinterización y que posibilitan que el flujo de HF recorra toda la muestra consiguiéndose así un ataque eficiente. En la imagen 4.9-b se muestra un plano (111) interno en la que se pueden observar, a una menor escala, el mismo tipo de simetría que en la imagen anterior. La imagen 4.9-c muestra una cara (110) en el interior de la misma estructura, al igual que en la figura 4.9-d, pero en la que las esferas no han perdido la mitad superior y en las que se observa la misma simetría de ventanas, es decir, cada esfera tiene doce ventanas correspondientes a las doce esferas que están en contacto con ella. En las figuras 4.9-e y 4.9-f se muestran dos imágenes a menos aumentos en las que observamos nuevamente una cara interna (111) con sus tres ventanas para cada uno de los planos, inferior y superior.

Podemos, además, estimar el espesor de la capa de silicio formada midiendo directamente sobre las imágenes SEM. Aunque el error que se puede cometer en la medida es grande debido las diferentes inclinaciones de las imágenes tomadas, eligiendo adecuadamente la zona donde medir, sí es posible hacer al menos una estimación para el espesor de esta capa. Por ejemplo, en imágenes como las mostradas en la figura 4.9-a y 4.9-b, en las que las paredes de silicio se ven prácticamente normales al plano de la foto, el error cometido es mucho menor. En estos casos se han medido valores para el espesor de la lámina del orden de 86 nm lo que supone alrededor de un 20% del radio para una muestra de 870 nm. Mediante métodos numéricos es posible relacionar el espesor de la lámina formada con el factor de llenado. Teniendo en cuenta esto, el factor de llenado correspondiente es de alrededor de 0.24 lo que nos devuelve un llenado del poro de un 93%, de acuerdo con las estimaciones realizadas mediante las

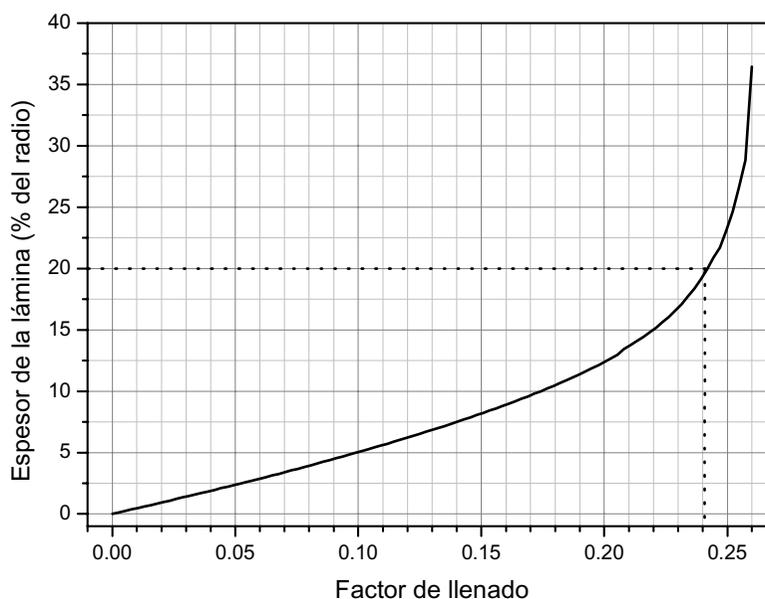


**Figura 4.9** Imágenes SEM de una muestra de 870 nm después del ataque químico. Se pueden observar caras internas (111) (imágenes b, e y f) y (110) (imágenes c y d). Las ventanas que aparecen en las cavidades esféricas, en los puntos de contacto de las esferas vecinas debidos a la sinterización, son aprovechadas por el ácido para recorrer toda la estructura consiguiéndose así un ataque eficiente. La caracterización mediante microscopía electrónica nos da, a su vez, valiosa información sobre la calidad de la inversión, vital para la posterior caracterización de las estructuras.

medidas de reflectancia especular. En la figura 4.10 se muestra la variación del factor de llenado con el espesor del recubrimiento.\*

A la vista de la caracterización mediante microscopía electrónica, los resultados del ataque selectivo son satisfactorios. Las estructuras así formadas, los ópalos inversos de silicio, poseen todos los requerimientos exigidos para que el gap fotónico, que hasta hora sólo era direccional, se abra para todas las direcciones del cristal entre la octava y la novena

\* Cortesía de D. Fernando López-Tejeira y del Profesor J. Sánchez-Dehesa, del Departamento de Teoría de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.



**Figura 4.10** Variación del factor de llenado en función del espesor del recubrimiento calculada mediante métodos numéricos. El valor obtenido midiendo directamente sobre las imágenes de microscopía electrónica es del orden de un 20% del radio de la esfera, con el que se obtiene un factor de llenado de 0.24 (93% del volumen del poro).

bandas fotónicas, como predice la teoría. El contraste dieléctrico obtenido, en torno a 12, y la estructura fcc aseguran tal extremo.

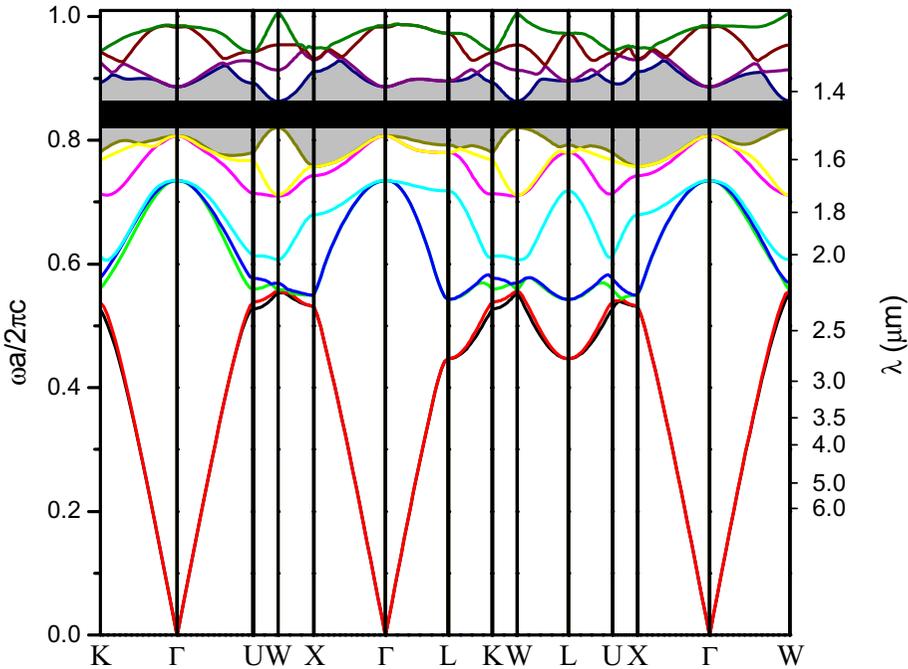
Estamos pues en condiciones de abordar la caracterización óptica de estas estructuras mediante las técnicas habituales usadas hasta ahora.

## 4.5 Caracterización óptica de ópalos inversos de silicio

Una vez conseguida una correcta inversión de la estructura procedemos a caracterizar sus propiedades ópticas. Para ello hemos utilizado un microscopio acoplado a un FTIR trabajando en infrarrojo cercano. Esto es conveniente a la hora de buscar la mejor zona de la muestra donde realizar las medidas, preferentemente dentro de monodominios cristalinos en los que el orden a largo alcance es mayor y las posibilidades de éxito aumentan.

Puesto que el parámetro de red de las estructuras se ha calculado para que el gap fotónico completo aparezca en 1.5 micras, es decir, dentro de la zona de transparencia del semiconductor, los efectos de absorción serán mínimos.

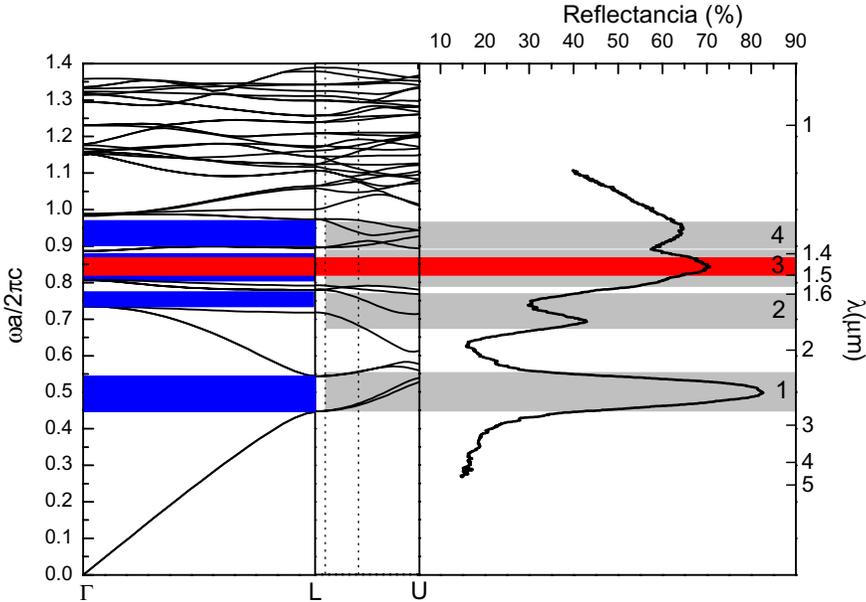
En la figura 4.11 se muestra la estructura de bandas fotónicas para un ópalo inverso de silicio con un 88% de infiltración. El cálculo se realiza mediante una expansión de ondas planas<sup>18</sup> y usando un índice de refracción de 3.45 para el silicio.\* En ella se puede apreciar la posición del gap fotónico completo, señalado con la banda roja, (entre la octava y la novena bandas fotónicas) predicho por las referencias [2] y [16] con una anchura del orden de un 5%.



**Figura 4.11** Estructura de bandas fotónicas para un ópalo inverso de silicio ( $\epsilon = 12$ ) con un 88% de infiltración. En rojo está señalado el gap fotónico completo entre la octava y la novena bandas fotónicas, con una anchura del 5%.

La figura 4.12 muestra los resultados teóricos y experimentales para un ópalo inverso de silicio. El espectro de reflectancia, tomado en medidas absolutas, pertenece a un área de 20x20 micras en la superficie de la muestra (línea continua en el panel de la derecha). Junto a éste, se muestra la estructura de bandas calculada para un ópalo inverso de silicio con un 88% de infiltración en la trayectoria  $\Gamma$ -L-U (representativa de las zonas exploradas mediante este sistema experimental). El ángulo de colección impuesto por el *Cassegrain* del microscopio (ver apéndice 2) está entre 15 y 35 grados, lo que implica a valores entre 8 y 18 grados para el ángulo interno. Este valor no se aleja mucho de la normal y no afecta en

\* Si bien el cálculo no tiene en cuenta la dispersión del índice de refracción con la frecuencia, dicho efecto no puede ser grande ya que éste varía un 1% entre 1.5 y 2.5 micras (la ventana óptica en la que trabajamos).



**Figura 4.12** Espectro de reflectancia, línea continua en el panel de la derecha, y estructura de bandas fotónicas para la dirección  $\Gamma$ -L-U, para un ópalo inverso de silicio de 870 nm de diámetro de esfera y alrededor de un 88% de grado de infiltración. Las bandas señaladas en azul corresponden a los diferentes pseudogaps en las cercanías del punto L que provocan las atenuaciones observadas en el experimento. El Cassegrain del microscopio produce un ángulo sólido de colección entre 8 y 18 grados, lo que nos delimita la zona de la estructura de bandas explorada (en gris). Las bandas 1, 2 y 4 corresponden a pseudogaps en las cercanías de L y la banda 3 corresponde al gap fotónico completo, que se sitúa entre la octava y la novena bandas fotónicas, recorriendo toda la primera zona de Brillouin (en rojo). La reflectancia está en valores absolutos encontrándose valores de un 80% para el pico Bragg y un 70% para el gap fotónico completo.

exceso a la medida, teniendo en cuenta la pequeña dispersión observada con el ángulo cuando el contraste dieléctrico es tan alto. Los cuatro picos observados en la medida de reflectancia corresponden a otras tantas zonas con ausencia de estados fotónicos (en azul en la figura). Las bandas etiquetadas como 1, 2 y 4 corresponden a los diferentes pseudogaps que aparecen en el punto L. La banda 1 es el pico Bragg. El pico número 3 corresponde al gap fotónico completo, zona marcada en rojo y que recorre toda la primera zona de Brillouin. Aparece a una frecuencia de 0.841 que corresponde a una longitud de onda de 1462 nm, muy cerca de los 1500 nm para los cuales se diseñó el cristal. Por otro lado, su anchura es la que corresponde a las cercanías del punto L, ya que el valor del 5% está limitado por el estrechamiento en el punto W, inaccesible de acuerdo a nuestro sistema experimental. Son de destacar los altos valores de reflectancia medidos, que alcanzan un 80% para el primer pseudogap y hasta un 70% para el gap fotónico completo. Además, el acuerdo entre teoría y experimento es excelente. Todo esto demuestra, tanto la calidad de la muestra empleada como de la medida realizada.

No obstante, los fenómenos de propagación anómala,<sup>19</sup> predichos ya para este tipo de estructuras<sup>20</sup> y que son mucho más acusados para las bandas de alta energía, probablemente jueguen un papel importante para estos contrastes dieléctricos. Esto, sin embargo, está aún por explorar experimentalmente en los ópalos.

La estructura fabricada es la primera basada en ópalos artificiales en conseguir un gap fotónico completo en el rango óptico del espectro electromagnético. Además puede ser diseñada para trabajar en 1.5 micras y, quizá lo más importante, está fabricada enteramente en silicio, con lo que sería fácil su integración en la tecnología actual.

A día de hoy, no queda experimentalmente demostrado que la estructura fabricada posea un gap fotónico completo. Para llevar a cabo esta demostración habría que caracterizarlo en todas las direcciones cristalográficas utilizando muestras orientadas en las diferentes direcciones de simetría. Actualmente se está trabajando en esta línea para conseguir tales estructuras mediante corte y pulido de los ópalos sedimentados en la dirección (111). También es posible que el gap fotónico completo se cierre debido al desorden, ya que las bandas superiores son más frágiles y mucho más sensibles a las imperfecciones estructurales.<sup>21,22</sup> Como ya dijimos en el capítulo 2, este tipo de estructuras contienen gran variedad de defectos estructurales como vacantes, dislocaciones, policristalinidad, etc, pero también hemos visto que, si la calidad es suficientemente buena, es posible observar características fotónicas a alta energía. Podemos y debemos, pues, ser optimistas con los ópalos inversos de silicio, o de cualquier otro material de alto índice como el germanio, y demostrar en un futuro cercano su funcionalidad y capacidad que ahora dejan entrever.

## 4.6 Conclusiones

- **Mediante el método de infiltración por Deposición en Fase Vapor (CVD), hemos demostrado la posibilidad de infiltrar eficientemente ópalos artificiales con silicio policristalino.**
- **El silicio es homogéneo en toda la estructura, de baja rugosidad superficial y crece en forma laminada, lo cual es una ventaja para su posterior caracterización y comparación con los modelos teóricos disponibles.**
- **Se puede controlar el grado de infiltración de silicio entre 0 y 100% del volumen del poro y monitorizar el proceso ópticamente.**
- **Mediante la eliminación posterior de la matriz de sílice con un ataque químico ha sido posible fabricar ópalos inversos de silicio macroscópicos de calidad excelente.**

- **Su adecuado parámetro de red ha hecho posible la observación, por primera vez en este tipo de estructuras, de un gap fotónico completo centrado alrededor de 1.5 micras.**
- **El acuerdo entre teoría y experimento encontrado es excelente.**
- **Para demostrar que el gap fotónico encontrado entre la octava y la novena bandas es completo serán necesarios experimentos adicionales en muestras orientadas en las diferentes direcciones cristalográficas, muestras que, a día de hoy, no son tan sencillas de fabricar.**

## 4.7 Referencias

- <sup>1</sup> Para una completa revisión ver “Silicon-Based Photonic Crystals” A. Birner, R.B. Wehrspohn U.M. Göcele and K. Busch, *Adv. Mater.* 13, 6, 377 (2001).
- <sup>2</sup> H.S. Sözüer, J.W. Haus, and R. Inguva, *Phys. Rev. B* 45, 13962 (1993).
- <sup>3</sup> H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, A. Mifsud, V. Fornés, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1148 (1997).
- <sup>4</sup> A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C.X. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, I. Marti and V.G. Ralchencko, *Science* 282, 5390, 897 (1998).
- <sup>5</sup> S.G. Romanov, R.M. De La Rue, H.M. Yates and M.E. Pemble, *Journal of Physics Condensed Matter*, 12, 3, 339 (2000).
- <sup>6</sup> S.G. Romanov, S.P. Johnson, A.V. Fokin, V.Y. Butko, H.M. Yates, M.E. Pemble and C.M. Sotomayor-Torres, *Appl. Phys. Lett.* 70, 16, 21 (1997).
- <sup>7</sup> H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. López, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Fornés and A. Mifsud, *Phys. Rev. B* 59, 1563 (1999).
- <sup>8</sup> H. Míguez, F. Meseguer, C. López, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud and V. Fornés, *Langmuir* 16, 10, 4405 (2000).
- <sup>9</sup> H. Míguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P.Mondia, G. A. Ozin, O. Toader and H. M. van Driel, *Accepted in Adv. Mater.* (2001).

- <sup>10</sup> V.N. Bogomolov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, A.V. Prokofev, V.V. Ratnikov, N.A. Feoktistov, N.V. Sharenkova, *Technol. Phys. Lett.* 24, 326, (1998).
- <sup>11</sup> C. Díaz-Guerra, J. Piqueras, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Petsov and M.V. Zamoryanskaya, *Appl. Phys. Lett.* 77, 20, 3194 (2000).
- <sup>12</sup> G. Luo, Z.J. Liu, L. Li, S.H. Xie, J.L.Kong, D.Y. Zhao, *Adv. Mater.* 13, 4, 286 (2001).
- <sup>13</sup> V.G. Golubev, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev and A.B. Pevtsov, *Semiconductors* 35, 6, 680 (2001).
- <sup>14</sup> G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski IV, *J. Non-Crystalline Solids*, 104, 95, (1988).
- <sup>15</sup> Una completa revisión en: “Panoscopic materials: synthesis over ‘all’ length scales”, G.A. Ozin, *Chem. Común.* 419-432, (2000).
- <sup>16</sup> K. Busch and S. John, *Phys. Rev. E* 58, 3896 (1998).
- <sup>17</sup> E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids III*. Academic Press, New York. (ed.) (1998).
- <sup>18</sup> K. Busch and S. John, *J. Lightwave Technol.* 17, 1931 (1999).
- <sup>19</sup> M. Notomi, *Phys. Rev. B* 62, 10696 (2000).
- <sup>20</sup> T. Ochiai and J. Sánchez-Dehesa, Aceptado en *Phys. Rev. B* (2001).
- <sup>21</sup> R. Biswas, M.M. Sigalas, G. Subramania, C.M. Sokoulis and K.-M. Ho, *Phys. Rev. B*, 61, 7, 4549 (2000).
- <sup>22</sup> Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang, *Phys. Rev. B*, 62, 3, 1516 (2000).



---

## **Capítulo 5**

---

### **Materiales Luminiscentes en el Interior de un Cristal Fotónico**

En este capítulo se mostrarán algunos aspectos del comportamiento de dos materiales luminiscentes en el interior de las estructuras opalinas: la rodamina 6-G y el CdS. La interacción entre los fotones emitidos por el material activo y los estados fotónicos de la estructuras se manifiesta en una modificación en el espectro de emisión de ambos materiales, que puede ser interpretada a partir de las propiedades de cristal fotónico exhibidas por los ópalos.



## 5.1 Introducción

Hasta ahora nos hemos referido a las propiedades de los ópalos cuando la luz incide en ellos, es decir, una onda incidente y su propagación, de la que podemos ser testigos mediante el estudio de los espectros de transmisión y de reflexión. ¿Pero qué ocurre cuando la luz es generada en el interior del cristal? ¿Cómo interacciona la emisión de un semiconductor cuando es introducido en el interior de un cristal fotónico? Evidentemente, estas preguntas corresponden a un problema distinto al que hasta ahora hemos estado resolviendo, aunque íntimamente ligado a éste.

Como ya dijimos en el capítulo 1, la inhibición de la emisión espontánea mediante el uso de cristales fotónicos, propuesta por E. Yablonovich en 1987,<sup>1</sup> es, de todos los fenómenos propuestos para estos materiales, quizá el más importante. La emisión espontánea está presente en la mayoría de los fenómenos electrónicos cotidianos. Por ejemplo, determina la corriente de ganancia en un transistor y limita el máximo voltaje de salida en una célula solar. Esto hace que poder controlarla, o inhibirla, además de las implicaciones tecnológicas o en óptica fundamental, tiene como aplicación inmediata la posibilidad de construir láseres de bajo umbral debido a la enorme disminución de las pérdidas que la emisión espontánea produce en este tipo de dispositivos.

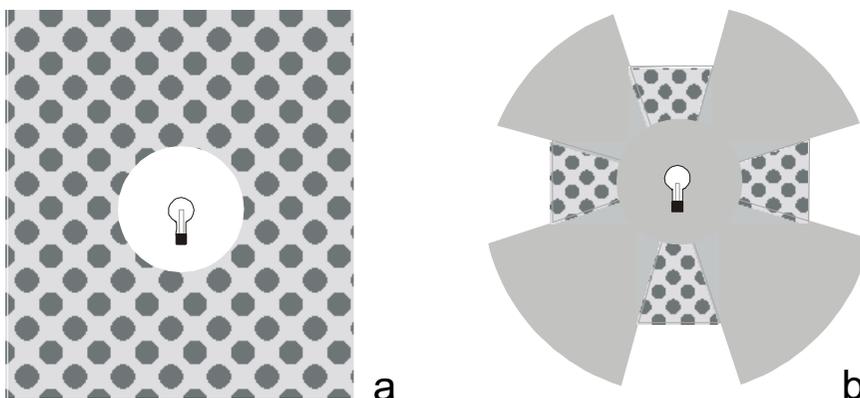
El uso de cristales fotónicos como medio para construir microcavidades en las que se produzcan efectos de reforzamiento de la emisión espontánea, abunda en este fenómeno. Desde 1991,<sup>2</sup> en que E. Yablonovitch publicó un trabajo pionero en el rango de las microondas, han ido apareciendo trabajos basados en estas estructuras.<sup>3</sup> Todo esto ha posibilitado la reciente construcción de dispositivos láser basados en cristales fotónicos bidimensionales,<sup>4,5</sup> aunque todavía con bajas eficiencias comparadas con los diodos láser ordinarios. Queda aún por demostrar la eficiencia de tales dispositivos en estructuras tridimensionales, aunque es de esperar que ésta sea mucho mayor.

En cuanto a su uso como inhibidores de la emisión espontánea, la mayoría de los experimentos se refieren a impregnación con colorantes orgánicos de cristales coloidales,<sup>6</sup> ópalos artificiales<sup>7,8</sup> y ópalos inversos de titania<sup>9</sup> o de polímeros.<sup>10</sup> Haciendo uso de estructuras tridimensionales tipo *pila de leña* se ha llegado a inhibir incluso la emisión térmica.<sup>11</sup>

Por otro lado, un emisor de luz dentro de un cristal fotónico abre enormes posibilidades experimentales para la caracterización de estas estructuras. Existen ya varios ejemplos en la literatura en los que se han usado pozos cuánticos<sup>12</sup> y nanopartículas (puntos cuánticos)<sup>13</sup> como fuentes de luz internas. Éstas permiten el estudio de las estructuras fotónicas analizando el efecto que producen sobre la radiación proveniente de su interior. Esto es especialmente útil para determinadas muestras de

tamaño micrométrico y en las cuales suele ser complicada la realización de medidas ópticas adecuadas.

Cuando introducimos una fuente de luz en el interior de un cristal fotónico pueden ocurrir dos cosas. El cristal fotónico tiene un gap completo y la luz generada dentro de él no puede escapar en ninguna dirección (figura 5.1-a); de hecho, el fotón, al no existir estados accesibles con los que acoplarse, ni siquiera se creará, consiguiéndose de este modo la inhibición de la emisión espontánea. Si por el contrario, el gap fotónico es direccional, la luz será atenuada sólo para determinadas direcciones cristalográficas (figura 5.1-b). En nuestro caso, al trabajar con cristales fotónicos de gap direccional, las propiedades de las estructuras ópalo/material-activo tendrán una dependencia angular.



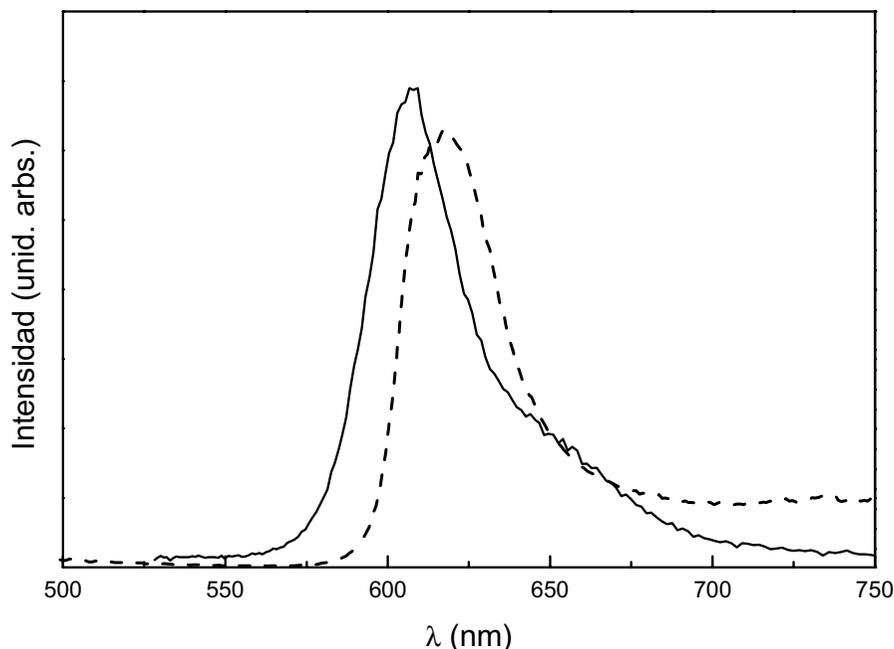
**Figura 5.1** Cuando una fuente de luz emite desde el interior de un cristal fotónico con gap completo (a) ningún fotón cuya energía se encuentre dentro del rango prohibido podrá abandonar el cristal. En el caso de un cristal fotónico con pseudogap, la propagación de luz estará prohibida para ciertas direcciones en el interior del cristal dependiendo de su energía (b).

Hemos realizado experimentos de infiltración con rodamina 6-G y con CdS para investigar los efectos del gap fotónico en sus propiedades luminiscentes. Los dos poseen una fuerte luminiscencia en el visible y son infiltrables en los ópalos de forma eficiente.

## 5.2 Propiedades luminiscentes de rodamina 6-G en ópalos artificiales

La rodamina 6-G es un colorante orgánico que presenta una intensa y ancha banda de emisión centrada en unos 600 nm. Eligiendo adecuadamente el parámetro de red del ópalo, es posible ajustarlo de tal modo que el primer pseudogap en el punto L, el pico Bragg, esté dentro de la banda de luminiscencia del colorante. Esto nos va a permitir observar los efectos que éste produzca en aquella. Las medidas de luminiscencia se

han realizado con luz monocromática (457 nm) proveniente de una lámpara de arco de xenon (ver apéndice 2). La alta eficiencia en la emisión de este colorante posibilita el uso de una excitación de baja potencia. Como se puede observar en la figura 5.2, con una muestra de 290 nm de diámetro es posible hacer coincidir la reflexión Bragg, medida a 15 grados, (línea a trazos) con la banda de luminiscencia de la rodamina (línea continua).

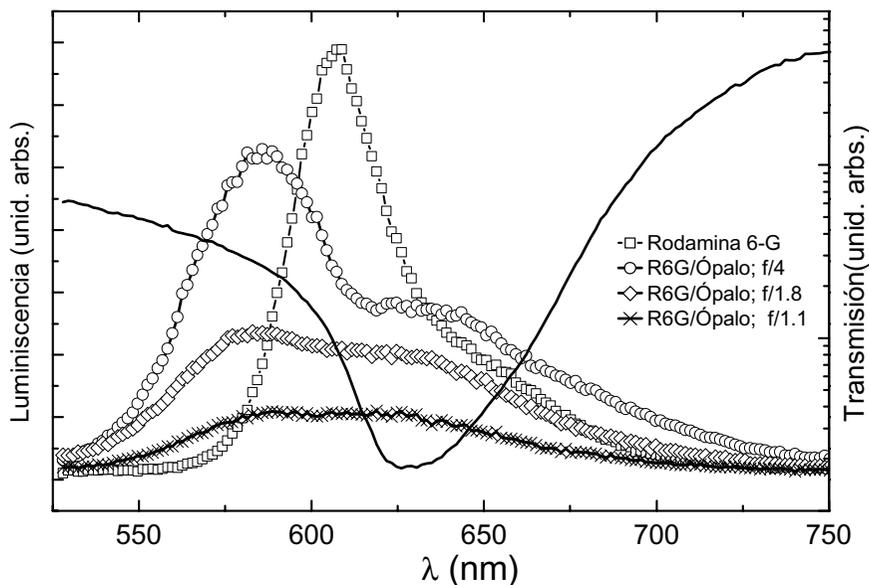


**Figura 5.2** Espectros de luminiscencia de la rodamina 6-G (línea continua) y de reflectancia especular, tomada a 15 grados, de un ópalo de 290 nm de diámetro (línea a trazos). Este diámetro de esfera permite sintonizar el pseudogap fotónico con la banda de emisión del colorante orgánico.

Una vez elegida la muestra, la infiltración se realiza sumergiendo el ópalo en una disolución de rodamina-6G en etanol 0.1 M. Al cabo de pocos minutos el ópalo queda completamente infiltrado con esta disolución, que se pierde al cabo de varios días por evaporación del disolvente.\*

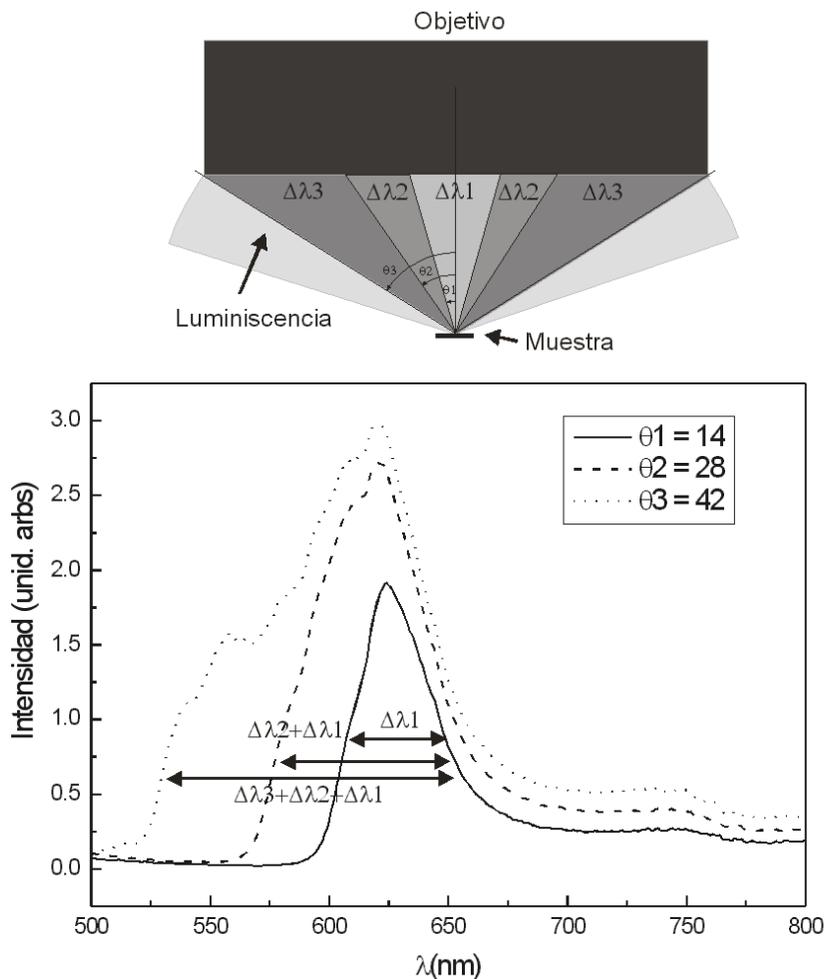
Los espectros de luminiscencia de la muestra infiltrada han sido realizados en un equipo de microraman usando un detector de AsGa y excitando con la línea 457 de un láser de Argon. En la figura 5.3 se muestran los espectros de luminiscencia de la muestra infiltrada para diferentes ángulos de colección. El ángulo de colección depende de la apertura numérica del objetivo usado. En este caso hemos utilizado

\* Esto supone un evidente problema tecnológico pero que no afecta en ningún modo a la caracterización de las estructuras.



**Figura 5.3** Espectros de luminiscencia para un ópalo de 290 nm infiltrado con Rodamina-6G para tres ángulos de colección diferentes: 14° (círculos), 28° (diamantes) y 42° (cruces). Además se muestra el espectro de luminiscencia del colorante en ausencia de cristal fotónico (cuadrados) y la transmisión del ópalo a 0 grados (línea continua).

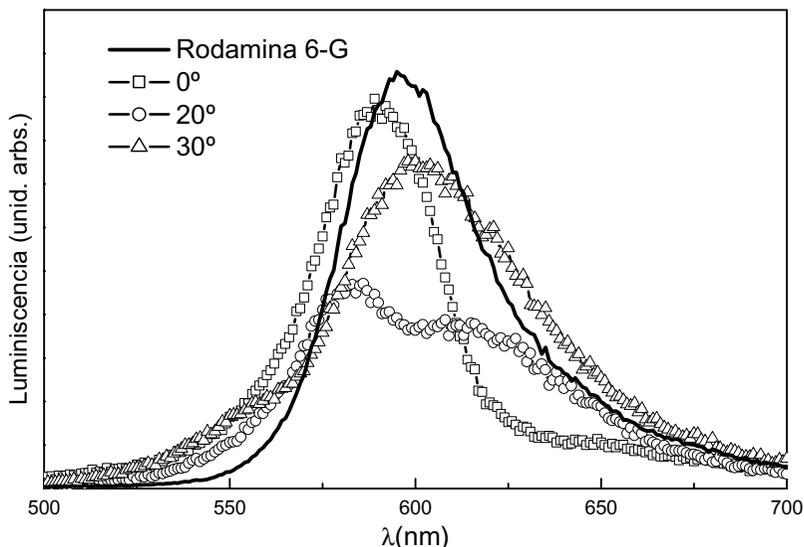
objetivos Olympus con aperturas de  $f/4$ ,  $f/1.8$  y  $f/1.1$  con las que se consiguen conos de colección con 14, 28 y 42 grados, respectivamente. Además, se muestra el espectro de luminiscencia del colorante libre de la influencia del ópalo y la transmisión de éste a cero grados. Coincidiendo con la banda de atenuación producida por la difracción en los planos (111), pico Bragg, y para la menor apertura numérica, se observa una estrecha atenuación en la luminiscencia. Esto se produce debido a que los fotones emitidos por el colorante cuya energía coincide con la del pseudogap fotónico son atenuados por la estructura. Al aumentar el ángulo de colección, cada longitud de onda tiene un mayor rango de ángulos para los cuales no se cumple la ley de Bragg y el fotón puede, por lo tanto, abandonar la muestra por otras muchas direcciones, siendo recogido por el detector. En la figura 5.4 se muestra un esquema del experimento con las tres aperturas usadas. Además se muestra la reflectancia de la muestra integrada en ángulos para simular el efecto de la colección en cada uno de los tres ángulos sólidos en los que se realiza el experimento. Los espectros están obtenidos a partir de las medidas de reflectancia especular sumando en los intervalos angulares correspondientes. A medida que aumentamos el ángulo de colección, el rango de longitudes de onda que son atenuadas es más ancho.  $\Delta\lambda_1$  es el rango de longitudes de onda atenuado entre 0 y 14 grados,  $\Delta\lambda_2$  es rango atenuado entre 14 y 28 grados y  $\Delta\lambda_3$  es el rango atenuado entre 28 y 42 grados. Al usar la mayor de las aperturas, somos sensibles a todas estas atenuaciones, de ahí el ensanchamiento. De igual



**Figura 5.4** Esquema del experimento realizado para medir la luminiscencia de la rodamina-6G dentro de un ópalo en función del ángulo de colección. Abriendo el ángulo de colección aumentamos el rango de longitudes de onda atenuadas por la estructura fotónica, como se puede apreciar en el gráfico inferior donde se representa la reflectancia integrada en ángulos para cada una de las aperturas (ver texto).

modo, permitimos la llegada al detector de fotones dentro del rango  $\Delta\lambda_1$  para ángulos mayores de  $\theta_1$  donde ya no cumplen la ley de Bragg. Igualmente ocurre para  $\Delta\lambda_2$  y  $\Delta\lambda_3$ .

Si reducimos la apertura al mínimo, usando una lente con focal grande, podemos medir la dependencia angular de la luminiscencia de forma direccional, análogamente a como se realizan los experimentos de reflectancia especular. En este caso excitamos la muestra bajo un ángulo fijo y rasante, cerca de 90 grados con respecto a la dirección (111), y observamos la luminiscencia para tres ángulos diferentes (ver apéndice 2).



**Figura 5.5** Espectros de luminiscencia de la rodamina-6G dentro de un ópalo de 290 nm de diámetro de esfera. La atenuación observada a 0 grados, a unos 630 nm (línea y cuadrados), se desplaza hacia el azul, a unos 600 nm, para 20 grados (línea y círculos) y más débilmente se la puede observar para 30 grados (línea y triángulos). El espectro de la rodamina-6G se muestra como referencia para su mejor comparación (línea continua).

Según se aprecia en la figura 5.5, para 0, 20 y 30 grados, volvemos a observar una estrecha atenuación en la luminiscencia para aquellas longitudes de onda donde existe un gap fotónico provocado por la estructura. Esta atenuación se desplaza hacia el azul a medida que aumentamos el ángulo siguiendo la ley de Bragg. Además de la parcial atenuación debido al pseudogap fotónico, parte de la señal detectada proviene de la parte externa de la muestra donde la influencia del cristal fotónico es nula. Es por esto que la señal no es cero en las zonas de atenuación.

El espectro de luminiscencia del colorante se ve afectado enormemente por la influencia del cristal fotónico, observándose atenuaciones a lo largo de la banda de emisión que pueden ser sintonizadas cambiando los parámetros del experimento.

Aunque este fenómeno pueda indicar un inicio o una inhibición parcial de la luminiscencia del colorante por la estructura fotónica, son necesarias medidas alternativas para verificar si el ritmo de emisión de fotones se ve alterado en alguno de estos procesos. E.P. Petrov y colaboradores midieron en 1998<sup>8</sup> un cambio en el tiempo de vida media de la luminiscencia de este colorante en este tipo de estructuras, al igual que J. Martorell y colaboradores en 1990,<sup>6</sup> éstos con colorantes en cristales coloidales. Hay que tener en cuenta que el contraste dieléctrico en estas

estructuras es muy bajo, del orden de 2, lo que implica una débil interacción entre el cristal y el fotón. Sin embargo, sí se han observado efectos de reforzamiento de la emisión espontánea y modos láser en ópalos con colorante cuando son excitados con láseres pulsados de gran potencia. El efecto está basado en el hecho de que el propio cristal fotónico actúa de cavidad láser. Este fenómeno ha sido observado por K. Yoshino y colaboradores en tres tipos de colorantes orgánicos infiltrados en ópalos de sílice.<sup>14</sup> Aunque este hecho no afecta a los resultados obtenidos en nuestro laboratorio, es importante subrayar que el espectro de emisión de estos colorantes puede verse afectado enormemente por su entorno químico y modificar el tiempo de vida media por otros motivos diferentes a su interacción con el cristal fotónico.<sup>15</sup>

Como ya sabemos, se puede aumentar el carácter fotónico de estas estructuras creciendo un material de alto índice de refracción y, mediante ataque químico, eliminar la sílice, produciendo un ópalo inverso. W.L. Vos y colaboradores<sup>9</sup> han infiltrado ópalos inversos de titanía con colorantes orgánicos observando fenómenos más cercanos a la inhibición que los hasta ahora mencionados. En este caso, el contraste dieléctrico es mucho mayor, del orden de 7.3, y por lo tanto los efectos son más intensos.

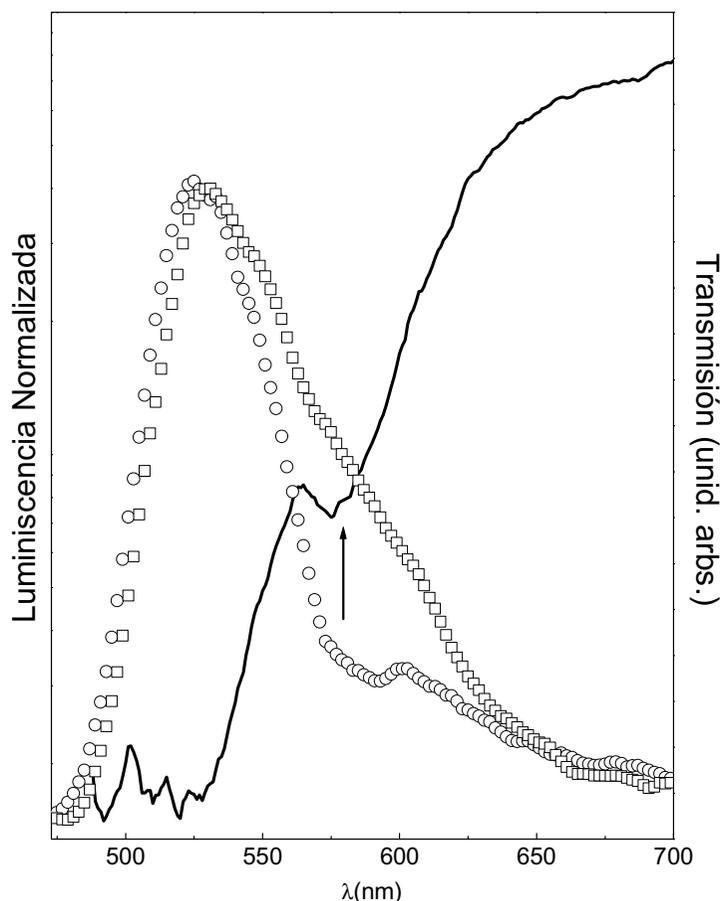
Los resultados obtenidos demuestran que es posible modificar el proceso de emisión de colorantes orgánicos cuando éstos emiten desde el interior de un cristal fotónico. Aunque su aplicabilidad o utilidad en futuros dispositivos es dudosa, debido principalmente a la inestabilidad o poca manejabilidad de las estructuras, estos sistemas constituyen un buen ejemplo que ilustra la interacción entre un material activo y un cristal fotónico.

### **5.3 Propiedades luminiscentes del sistema ópalo/CdS**

El CdS es un semiconductor que posee un gap directo en el visible, alrededor de 480 nm. Debido a su alto índice de refracción y a sus propiedades luminiscentes ha sido uno de los materiales elegidos para ser crecido en el interior de los ópalos artificiales.<sup>16-18</sup> La importancia de una estructura compuesta por un cristal fotónico y un semiconductor radica en la posibilidad de construir un dispositivo activo de estado sólido completamente integrado.

Aprovechando las propiedades luminiscentes del CdS y eligiendo apropiadamente el parámetro de red del ópalo podemos diseñar una estructura que explote al máximo la interacción entre la radiación emitida por el semiconductor y los estados fotónicos del cristal.

El sulfuro de cadmio crecido mediante el método desarrollado en el capítulo 3 muestra una banda de luminiscencia centrada entre 530-580 nm asociada a azufre intersticial.<sup>19</sup> En la figura 5.6 se muestra la



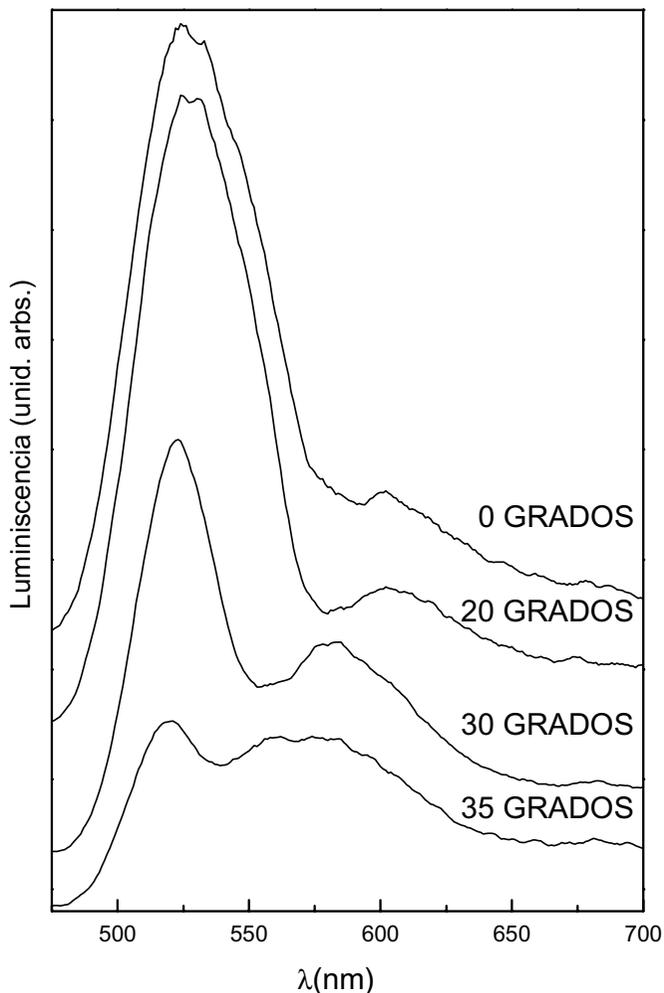
**Figura 5.6** Espectros de luminiscencia de una muestra de 260 nm con sulfuro de cadmio (círculos) y la misma muestra molida (cuadrados). La atenuación observada en la luminiscencia (señalada por la flecha) coincide con el pseudogap del ópalo como se puede apreciar mirando a la transmisión a cero grados (línea continua).

luminiscencia de una muestra de 260 nm de diámetro de esfera infiltrada con CdS (círculos) junto a su transmisión a 0 grados (línea continua) y la luminiscencia de la misma muestra molida para eliminar los efectos fotónicos debidos a la estructura ordenada del ópalo (cuadrados). Todos los espectros de luminiscencia son excitados con la línea 457.9 nm del láser de Argon con unos pocos mW de potencia por  $\text{mm}^2$ . Como se puede apreciar, nuevamente observamos una atenuación en la emisión del semiconductor coincidiendo con el pseudogap de la estructura fotónica (la flecha indica la posición para una mayor claridad).

También en este caso podemos variar el ángulo de colección, de manera similar a como lo hicimos en el caso de la rodamina-6G, repitiendo el mismo experimento. En la figura 5.7 se muestran los espectros de luminiscencia a 0, 20, 30 y 35 grados con respecto a la dirección (111). La atenuación producida por el primer pseudogap fotónico se mueve hacia

longitudes de onda menores, de acuerdo a la ley de Bragg, recorriendo toda la banda de luminiscencia del semiconductor. Este resultado es una evidencia más de la interacción entre los fotones emitidos por el semiconductor y la estructura fotónica en la que se encuentra.

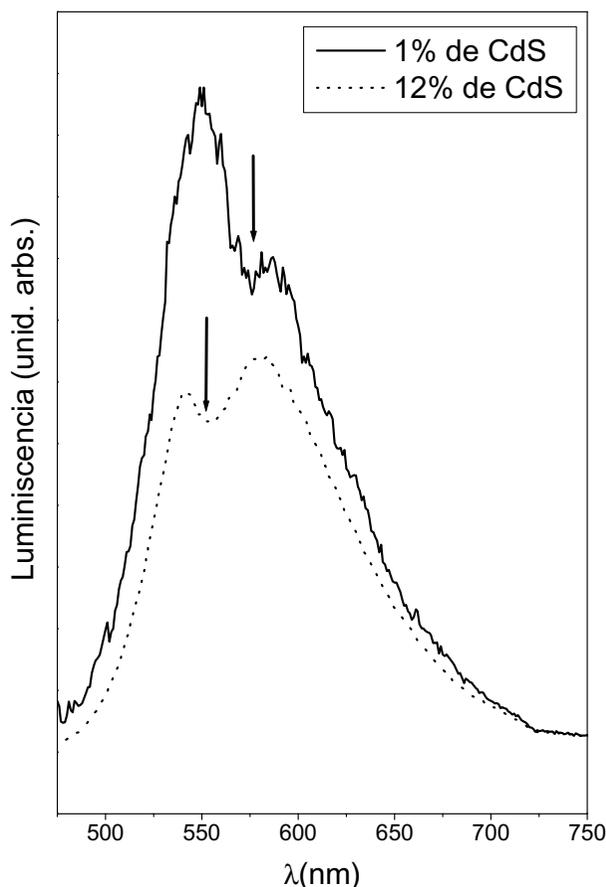
Además, mediante el uso de un parámetro de red adecuado es posible sintonizar la atenuación producida sobre la banda de emisión del semiconductor. Pero los ópalos nos ofrecen otras numerosas posibilidades. Como ya hemos visto en el capítulo 3, controlando la cantidad de semiconductor crecido en el interior de los poros podemos modificar la posición de la primera banda fotónica y, por lo tanto, modificar el espectro de emisión del semiconductor con el factor de llenado de éste en el ópalo.



**Figura 5.7** Espectros de luminiscencia de sistema ópalo/CdS para diferentes ángulos de colección con respecto a la dirección (111). La atenuación producida por la estructura fotónica se desplaza hacia energías mayores de acuerdo a la ley de Bragg.

En la figura 5.8 se muestran los espectros de luminiscencia de una muestra de 255 nm, medidos a 0 grados con respecto a la dirección (111), con dos factores de llenado de CdS diferentes, fruto de dos tratamientos diferentes, uno de alrededor de un 1% (línea continua) y el otro del orden del 12% (línea de puntos). Al aumentar el factor de llenado de semiconductor aumenta el índice promedio y la banda de atenuación se desplaza hacia longitudes de onda mayores.

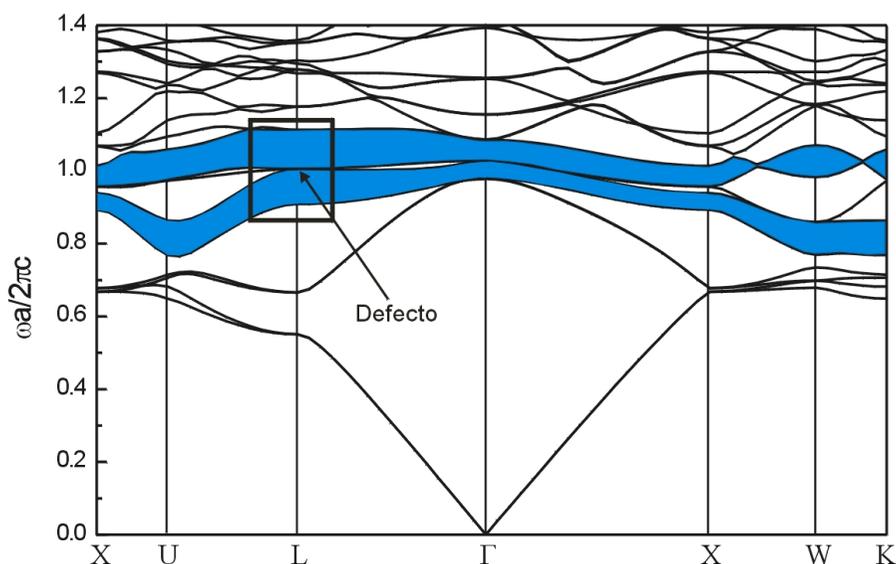
Con el fin de aumentar el contraste dieléctrico en estas estructuras y con ello la interacción entre el fotón y el cristal fotónico se han fabricado ópalo inversos de CdS. Los resultados obtenidos hasta el momento con estas estructuras no son satisfactorios. Como ya hemos visto en el capítulo 3, cuando aumenta el contenido de CdS en el interior de los poros, el crecimiento se hace homogéneo. El crecimiento granular del semiconductor provoca la existencia de muchas fronteras de grano que reducen la eficiencia de la emisión. Aunque, dado su alto contraste



**Figura 5.8** Espectros de luminiscencia de una muestra de 255 nm con dos factores de llenado diferentes de CdS. La atenuación se desplaza hacia longitudes de onda menores al aumentar el factor de llenado debido al aumento del índice promedio de la estructura.

dieléctrico, del orden de 6, son de esperar importantes modificaciones en su luminiscencia, no se han encontrado, hasta el momento, características relevantes en la emisión de estas estructuras. Este aspecto es aún objeto de estudio.

Los ópalos inversos de sulfuro de cadmio no llegan al contraste requerido para la apertura de un gap fotónico completo entre la octava y la novena bandas fotónicas aunque entre ellas sí existe un ancho pseudogap. Si se observa con atención la estructura de bandas, mostrada en la figura 5.9, el citado pseudogap prácticamente solapa con otro que se abre entre las bandas quinta y sexta. En el punto L los separa un estado con triple degeneración (bandas sexta, séptima y octava). Esto es equivalente a un ancho gap con un defecto en el centro. Aunque no se trate de un gap completo, dada su baja dispersión y su anchura (del orden del 20%), puede tratarse de una zona muy aprovechable para inhibir la luminiscencia y emitirla vía el defecto en el gap. Esto, que hasta ahora es sólo una proposición, puede ser de gran utilidad eligiendo adecuadamente el parámetro de red para hacer coincidir dicho defecto con la banda de luminiscencia del semiconductor.



**Figura 5.9** Estructura de bandas de un ópalo inverso de CdS. El gap entre la octava y novena bandas y el gap entre la quinta y la sexta tienen un punto en común en el punto L que puede ser considerado como un defecto. El pseudogap resultante tendría una anchura del orden del 20%.

El efecto producido por los ópalos sobre la luminiscencia de la rodamina-6G y el CdS parece corresponder más a un efecto filtro que a una inhibición real de la emisión espontánea. Esto es debido al bajo contraste dieléctrico que presentan estas estructuras.

Estos dos ejemplos de materiales activos en el interior de un cristal fotónico ilustran el hecho de que las propiedades luminiscentes de los materiales se pueden modificar a voluntad mediante el uso de cristales fotónicos sintonizados. Aquí hemos analizado el caso de un semiconductor y un colorante orgánico, ambos con una banda de emisión ancha, con lo que el pseudogap del ópalo representa sólo un porcentaje del ancho espectral de emisión. En el caso de transiciones individuales de átomos aislados, una anchura tal podría ser capaz de inhibir completamente dicha emisión, proporcionando, por ejemplo, estabilidad a átomos excitados. Las posibilidades de este tipo de estructuras están todavía por descubrir, pero serán sin duda una realidad en un futuro cercano.

## 5.4 Conclusiones

- **Se ha demostrado la posibilidad de incluir materiales luminiscentes, como la rodamina-6G o el CdS, en el interior de las matrices opalinas.**
- **La interacción entre la emisión del material activo y el cristal fotónico se manifiesta en una apreciable modificación en el espectro de emisión debida a la atenuación producida por los pseudogaps que presentan estas estructuras, aunque todavía no se ha probado más que su efecto filtro.**
- **Aunque no se puede hablar de inhibición de la emisión espontánea, con ópalos inversos de CdS y dado su elevado contraste de índices de refracción, es previsible una sustancial reducción en la emisión de estas estructuras.**

## 5.5 Referencias

- <sup>1</sup> E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987)
- <sup>2</sup> E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, R.D. Meade, A.M. Rappe, K.D. Brommer and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 67, 24, 3380 (1991).
- <sup>3</sup> O.J. Painter, J. Vuckovic and A. Scherer, J. Opt. Soc. Am. B 16, 275 (1999).
- <sup>4</sup> O.J. Painter, R.K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J.D. O'brien, P.D. Dapkus and I. Kim, Science 284, 1819 (1999).

- <sup>5</sup> J. Hwang, H. Ryu, D. Song, I. Han, H. Song, H. Park, Y. Lee and D. Jang, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2892 (2000).
- <sup>6</sup> J. Martorell and N.M. Lawandy, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1877 (1990).
- <sup>7</sup> V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich and S.M. Samoilovich, *Phys. Rev. E* 55, 7619 (1997).
- <sup>8</sup> E.P. Petrov, V.N. Bogomolov, I. I. Kalosha and S.V. Gaponenko, *Phys. Rev. Lett.* 81, 77 (1998).
- <sup>9</sup> H.P. Schriemer, H.M. van Driel, A.F. Koenderink, and W.L Vos, *Phys. Rev. A*, (2001).
- <sup>10</sup> K. Yoshino, S.B. Lee, Y. Kawagishi, M. Ozaki and A.A. Zakhidov, *Appl. Phys. Lett.* 73, 24, 3506 (1998).
- <sup>11</sup> S. Lin, J.G. Fleming, E. Chow, J. Bur K.K. Choi and A. Goldberg, *Phys. Rev. B* 62, 4, 2243 (2000).
- <sup>12</sup> D. Labilloy, H. Benisty, C. Weisbuch, T.F. Krauss, R. Houdré and U. Oesterle, *Appl. Phys. Lett.* 71, 6, 738 (1997).
- <sup>13</sup> T. Yoshie, A. Scherer, H. Chen, D. Huffaker and D. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1, (2001).
- <sup>14</sup> K. Yoshino, S. Tatsuhara, Y. Kawagishi, M. Ozaki, A.A. Zakhidov, and Z.V. Vardeny, *Appl. Phys. Lett.* 74, 18, 2590 (1999).
- <sup>15</sup> B.Y. Tong, P.K. John, Y.T. Zhu, Y.S. Liu, S.K. Wong and W.R. Ware, *J. Opt. Soc. Am. B* 10, 356 (1993).
- <sup>16</sup> S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.I. Alperovich, N.P. Johnson, and R.M. De La Rue, *Physica Status Solidi a*, 164, 1, 169 (1997).
- <sup>17</sup> Y.A. Vlasov, V.N. Astratov, O.Z. Karimov, A.A. Kaplyanskii, V.N. Bogomolov and A.V. Prokofiev, *Phys. Rev. B* 55 (20), 13357 (1997).
- <sup>18</sup> S. Tsunekawa, Y.A. Barnakov, V.V. Poborchii, S.M. Samoilovich, A. Kasuya, and Y. Nishina, *Microporous Materials*, 8, 5-6, 275 (1997).
- <sup>19</sup> O. Vigil, I. Reich, M. García-Rocha and O. Zelaya-Ángel, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (4), 2282 (1997).



---

## **Apéndices**

---



## Apéndice 1. Cálculo de estructuras de bandas

La interacción de las ondas electromagnéticas (EM) en medios periódicos tridimensionales, cuando la variación se produce en el rango de la longitud de onda de la radiación incidente (cristal fotónico), fue primeramente abordada por K. Ohtaka en 1979.<sup>1</sup> En analogía con la difracción de rayos x en sólidos, desarrolló una teoría dinámica de la difracción de luz visible o ultravioleta, basándose en el formalismo del método de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) para el cálculo de bandas.<sup>2</sup> Después de la aparición del concepto de cristal fotónico en 1987<sup>3</sup> los trabajos teóricos iniciales usaron la aproximación escalar del campo EM obteniendo resultados inexactos.<sup>4,5</sup> El primer trabajo en tratar el problema vectorialmente fue obra de K.M. Ho y colaboradores resolviéndolo exactamente mediante una expansión en ondas planas.<sup>6</sup> En años posteriores han ido apareciendo diferentes alternativas basadas en este método que han aumentado las posibilidades de cálculo.<sup>7</sup>

Las ecuaciones de Maxwell en medios macroscópicos se pueden escribir del siguiente modo:

$$\nabla \times \vec{E} = i(\omega/c)\vec{H} \quad , \quad \nabla \times \vec{H} = -i(\omega/c)\epsilon(\vec{r})\vec{E} \quad (\text{A1.1})$$

Después de reagruparlas en términos del campo magnético obtenemos la ecuación que gobierna los estados EM en el interior del cristal fotónico:

$$\nabla \times \left[ \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H} \right] = \omega^2 \vec{H} \quad (\text{A1.2})$$

que no es más que una ecuación de autovalores para el campo  $\vec{H}$  de la que se obtienen las energías para los diferentes modos EM. La constante dieléctrica  $\epsilon(\vec{r})$  es periódica y define al cristal.  $\vec{H}$  puede ser expandido en una suma de ondas planas transversales y aplicar el teorema de Bloch en el interior del cristal:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\lambda=1}^2 h_{\vec{G},\lambda} \hat{e}_{\lambda} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{A1.3})$$

Donde  $h_{\vec{G},\lambda}$  son los coeficientes de cada uno de los modos transversales,  $\vec{k}$  es un vector de la primera zona de Brillouin y  $\vec{G}$  un vector de la red recíproca del cristal. Después de hacer la transformada de Fourier a la constante dieléctrica, para trabajar en el espacio recíproco, la ecuación para los autoestados se reduce a la siguiente expresión matricial:

$$\sum_{\vec{G}',\lambda'} \tilde{H}_{\vec{G},\vec{G}'}^{\lambda,\lambda'} h_{\vec{G}',\lambda'} = (\omega^2 / c^2) h_{\vec{G},\lambda} \quad (\text{A1.4})$$

$$\text{con } \tilde{H}_{\vec{G},\vec{G}'} = |\vec{k} + \vec{G}| |\vec{k} - \vec{G}'| \epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1} \begin{bmatrix} \hat{e}_2 \cdot \hat{e}_2' & -\hat{e}_2 \cdot \hat{e}_1' \\ -\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2' & \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_1' \end{bmatrix} \quad (\text{A1.5})$$

y  $\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1} = \epsilon(\vec{G} - \vec{G}')$  la transformada de Fourier de la constante dieléctrica.

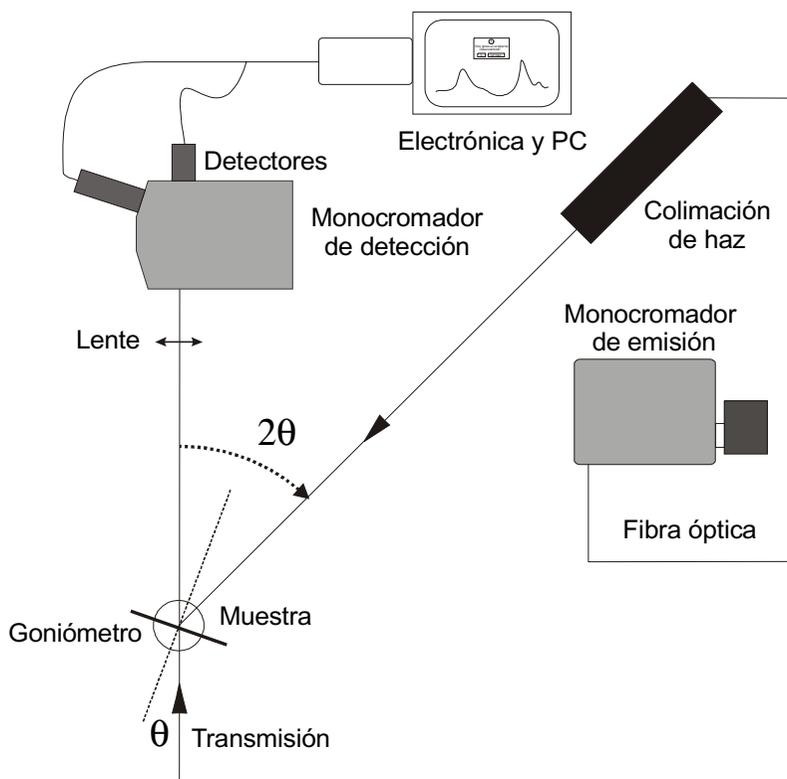
De la resolución de la ec. A1.5, mediante métodos estándares en diagonalización de matrices, obtenemos la relación de dispersión buscada  $\omega(\mathbf{k})$ , es decir, la estructura de bandas del cristal fotónico definido por su función dieléctrica periódica  $\epsilon(\mathbf{r})$ .

## Referencias

- <sup>1</sup> K. Ohtaka, Phys. Rev. B 19, 5057 (1979).
- <sup>2</sup> J. Korrynga. Physica (Utrecht) 35, 392 (1947); W. Khon and N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1967).
- <sup>3</sup> E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987); S. John, *ibid* 2486.
- <sup>4</sup> E.N. Economou and A. Zdetsis, Phys. Rev. B 40, 1334 (1989).
- <sup>5</sup> S. Satpathy, Z. Zhang and M.R. Salehpour, Phys. Rev. Lett. 64, 1239 (1990).
- <sup>6</sup> K.M. Ho, C.T. Chan and C.M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. 65, 3152 (1990).
- <sup>7</sup> R.D. Meade, A.M. Rappe, K.D. Brommer, J.D. Joannopoulos, O.L. Alerhand, Phys. Rev. B 48, 8434 (1993).

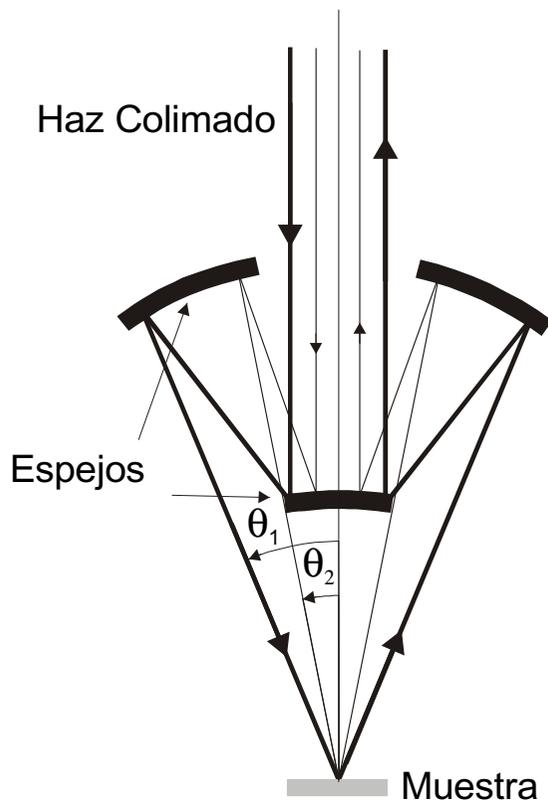
## Apéndice 2. Técnicas experimentales

Las medidas de reflexión especular y de transmisión se han realizado, principalmente, usando un montaje diseñado por nosotros (Figura A2.1). Como fuentes de luz disponemos de una lámpara de arco de xenon, una lámpara de tungsteno y un *Globar*, las dos primeras acopladas al monocromador de emisión. A la salida del monocromador la luz es enfocada en un fibra óptica mediante un objetivo de microscopio. La salida de la fibra está montada en un carril en el que acoplamos otro objetivo de microscopio con el que colimamos el haz y mediante un iris controlamos su anchura. Este montaje nos permite variar el ángulo de incidencia,  $\theta$ , para medidas en reflexión de una manera sencilla. La luz reflejada, o transmitida, es recogida en el monocromador de detección en el que están acoplados los detectores. Disponemos de un detector de arseniuro de galio que cubre el rango de 200-900 nm, un detector de germanio para el rango de 800-1600 nm y un detector de antimonio de indio en el rango de 1200-5000 nm.



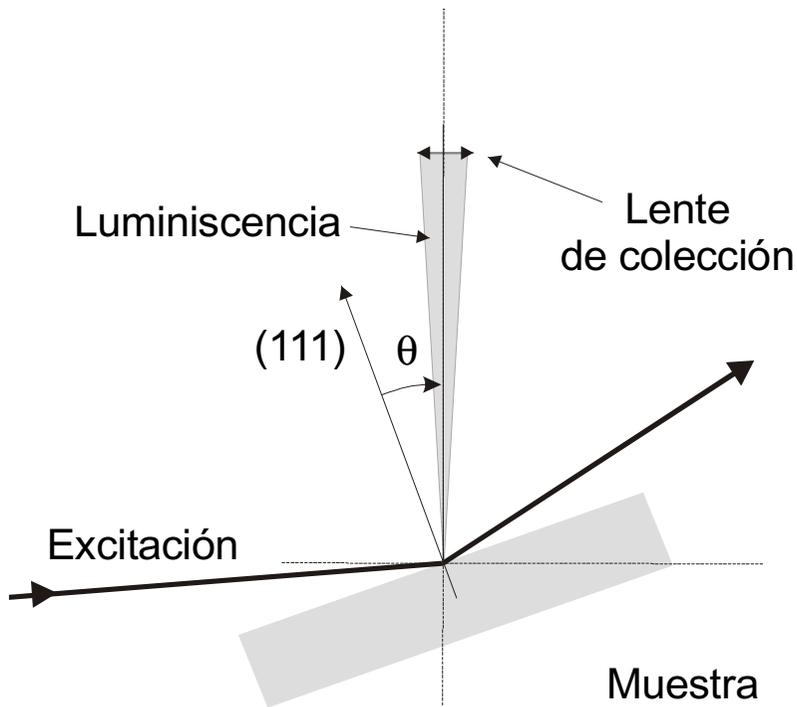
**Figura A2.1** Esquema del montaje experimental utilizado para la medida de la reflectancia especular y la transmisión.

Alternativamente, aunque menos utilizada que la anterior, hemos usado un microscopio acoplado a un espectrómetro FTIR (Modelo IFS 66/S de Bruker). El microscopio, con un objetivo reflector Cassegrain, nos permite hacer medidas de reflexión o transmisión enfocando en áreas de algunas decenas de micras cuadradas y que es especialmente útil para medir muestras en las que la caracterización macroscópica es complicada debido a su reducido tamaño. El diseño del objetivo reflector impone un cono de colección para la luz reflejada, que dependiendo del fabricante y que puede variar entre 15 y 20 grados. En la figura A2.2 se muestra un esquema del Cassegrain. La medida en reflectancia no es especular por lo que tenemos una dispersión en los vectores de onda  $k$  incidentes y reflejados que debe ser tomada en cuenta a la hora de interpretar los resultados y comparar con la estructura de bandas.



**Figura A2.2** Esquema del objetivo Cassegrain acoplado al espectrómetro FTIR. Los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  definen el cono de colección. Usando otro objetivo invertido el sistema permite a su vez la medida en transmisión.

Las medidas de luminiscencia se realizaron usando el esquema de la figura A2.1 con alguna pequeña modificación. La muestra es montada sobre un goniómetro, al igual que en el caso anterior, para medir el ángulo de colección, y es excitada bajo un ángulo alto con respecto a la normal a la superficie de la muestra, como muestra el esquema de la figura A2.3. La luminiscencia es recogida con una lente de focal grande para minimizar el cono de colección y enfocada en el monocromador de detección.



**Figura A2.3** Geometría utilizada para la medida de la luminiscencia en función del ángulo de colección,  $\theta$ , medido con respecto a la dirección (111).



## Conclusiones Generales

**Los ópalos artificiales poseen propiedades de cristal fotónico. Usados como moldes, es posible la fabricación de ópalos inversos, que pueden ser una económica alternativa a los sofisticados métodos de fabricación basados en técnicas litográficas. Sus propiedades fotónicas coinciden de forma excelente con las predicciones teóricas.**

**Hemos obtenido ópalos inversos de sulfuro de cadmio, crecido eficientemente en el interior de la estructura mediante el método de deposición en baño químico. Además, mediante espectroscopía óptica ha sido posible la caracterización de su crecimiento, concluyendo que el modelo más apropiado es un híbrido entre un crecimiento laminar, en las etapas iniciales, y un crecimiento homogéneo en sus estadios finales.**

**Hemos fabricado ópalos inversos de silicio, crecido mediante deposición química en fase vapor, para los que ha sido predicha la existencia de un gap fotónico completo entre la octava y la novena bandas fotónicas. Inferimos que la estructura resultante muestra un gap fotónico completo centrado en 1462 nm, muy cerca de los 1500 nm para los que fue diseñada, banda de vital importancia para las comunicaciones ópticas.**

**La inclusión de materiales luminiscentes en el interior de las estructuras nos ha permitido observar modificaciones en su espectro de emisión atribuibles a la estructura fotónica. Si bien no se puede hablar de inhibición de la emisión espontánea, los experimentos realizados demuestran la posibilidad de controlar la emisión de materiales activos aprovechando las propiedades de los cristales fotónicos.**



## Lista de Publicaciones

Parte de los resultados presentados en esta memoria aparecen en las siguientes publicaciones:

### Artículos en Revistas internacionales

1. A. Blanco, H. Míguez, F. Meseguer, F. López-Tejeira, J. Sánchez-Dehesa and C. López, “*Photonic Band Gap Properties of CdS-in-Opal Systems*” **Appl. Phys. Lett.** **78**, **21**, 3181 (2001).
2. R. Torrecillas, A. Blanco, M. E. Brito, C. López, H. Míguez, F. Meseguer and J.S. Moya, “*Microstructural Study of CdS/Opal Composites*” **Acta Materialia** **48**, **18/19**, 4653-4657 (2000).
3. H. M. Yates, M. E. Pemble, A. Blanco, H. Míguez, C. López, F. Meseguer, “*Growth of Tin Oxide in Opal*” **Chem. Vap. Deposition** **6**, **No. 6**, 283-285 (2000).
4. A. Blanco, E. Chomski, S. Grachtak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J.P. Mondia, G. Ozin, O. Toader and H.M. van Driel, “*Self-Assembly of a Silicon Photonic Band Gap Material with a Complete Three-Dimensional Gap at 1.5 Microns*” **Nature**, **405**, 437-440 (2000).
5. M. Alejandro-Arellano, T. Ung, A. Blanco, P. Mulvaney and L. Liz-Marzán, “*Silica Coated Metals and Semiconductors. Stabilisation and Nanostructuring*” **Pure and Applied Chemistry**, **72**, 257-268 (2000).
6. H. Míguez, A. Blanco, C. López, F. Meseguer, H.M. Yates, M.E. Pemble, F. López-Tejeira, F.J. García Vidal and J. Sánchez-Dehesa “*Face Centred Cubic Photonic Band Gap Materials Based on Opal-Semiconductors Composites*”, **Journal of Lightwave and Technology**, **17(11)** 1975-1981 (1999).
7. C. López, A. Blanco, H. Míguez y F. Meseguer, “*Photonic Crystals for laser action*” **Optical Materials** **13(1)** 187-192 (1999).
8. M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, F. Meseguer and C. López, “*Electrophoretic deposition to control artificial opal growth*” **Langmuir** **15**, 4701-4704, (1999).

9. H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. López, H.M.Yates y M.E. Pemble “*Bragg diffraction from indium phosphide infilled fcc silica colloidal crystals*” **Phys. Rev. B** **59**, 1563-1566 (1999).
10. A. Blanco, C. López, R. Mayoral, H. Míguez, F. Meseguer, A. Mifsud y J. Herrero, “*CdS Photoluminescence Inhibition by a Photonic Structure*” **Appl. Phys. Lett.** **73**(13), 1781-1783 (1998).
11. H.M. Yates, M.E. Pemble, H. Míguez, A. Blanco, C. López, F. Meseguer y L. Vázquez, “*Atmospheric Pressure MOCVD Growth of Crystalline InP in Opals*” **J. Cryst. Growth** **193**, 9 (1998).
12. H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, V. Fornés y A. Mifsud, “*Control of the photonic crystal properties of fcc packed submicrometric SiO<sub>2</sub> spheres by sintering*” **Adv. Mater.** **10**(6), 480-483 (1998).
13. H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés y A. Mifsud. “*Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO<sub>2</sub> spheres*”, **Appl. Phys. Lett.** **71**(9), 1148-1150 (1997).
14. R. Mayoral, J. Requena, J.S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado y A. Blanco. “*3D long range ordering in SiO<sub>2</sub> submicrometric spheres sintered superstructure*”, **Adv. Mater.** **9**(3) 257-260, (1997).

## Capítulos en libros

1. H. Míguez, A. Blanco, F. García-Santamaría, M. Ibisate, C. López, F. Meseguer, F. López-Tejeira, J. Sánchez-Dehesa, “*Inverse Opals Fabrication*” **NATO Science Series C, Mathematical and Physical Sciences**, **KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS**, vol. 563, pp. 219-228 (2001)
2. F. Meseguer, H. Míguez, A. Blanco, and C. López. “*Photonic Band Gap Materials based on Opal-like Structures*”, in **Recent Research Developments in Applied Physics**, **S.G. Pandalai (Ed.)**, **Transworld Research Network, India**, 327- 344 (1999).