

# Los ópalos artificiales como cristales fotónicos



# Los ópalos artificiales como cristales fotónicos

MEMORIA PRESENTADA POR:

Hernán Míguez García

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS POR  
LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID.

Directores: Francisco Meseguer Rico y Cefe López Fernández

Tutor: José Manuel Calleja Pardo

Departamento de Física de Materiales.

Facultad de Ciencias.

Universidad Autónoma de Madrid.

Marzo 2000

El trabajo de investigación que aquí se presenta es resultado de la colaboración entre el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), la Unidad Asociada al ICMM en la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), el Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV). y el Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

Ha sido financiado por el proyecto de la CICYT MAT97-0698-C04, el proyecto de la Comunidad Europea IST-1999-19009 y por la Fundación Ramón Areces.

## *Prólogo.*

Los resultados que aquí se presentan constituyen, hasta dónde sabemos, el primer estudio detallado realizado en España acerca de la aplicación como cristales fotónicos de los ópalos artificiales. Este campo, que ha atraído la atención de numerosos e importantes grupos de investigación en todo el mundo, ha experimentado en los últimos años un gran crecimiento al que esperamos haber contribuido con nuestro trabajo.

Nuestra investigación comenzó en 1994 y tuvo, en su origen, dos motivaciones principales. En primer lugar, el desarrollo de cristales fotónicos en el rango visible e infrarrojo cercano a partir del ordenamiento de micropartículas. Los resultados de las investigaciones encaminadas a la consecución este objetivo se presentan en la primera parte de esta memoria. En segundo lugar, nos propusimos explorar la posibilidad de obtener nuevos cristales fotónicos a partir de los inicialmente fabricados. Los logros alcanzados en esta línea se muestran en la segunda parte de la memoria.

Este trabajo pretende asentar las bases sobre las que continuar el desarrollo y el análisis de nuevos cristales fotónicos a partir de ópalos artificiales. Esta tarea continúa desarrollándose en la actualidad en nuestro grupo.



## *Agradecimientos.*

En primer lugar, mi más sincero y afectuoso agradecimiento a mis directores de tesis, Francisco Meseguer y Cefe López, por lo mucho que he aprendido de ellos y la confianza que han depositado en mí. Hemos recorrido juntos un camino nuevo, cuyo buen final no estaba asegurado en su comienzo. A lo largo de estos años, ha habido momentos de desaliento y otros de satisfacción, pero siempre he sentido su apoyo en cualquier circunstancia. Su entusiasmo y dedicación han sido un ejemplo y una motivación diaria en el transcurso de mi investigación.

Un agradecimiento muy especial a Alvaro Blanco (ICMM), con el que he colaborado estrechamente a lo largo de todos estos años. Gracias también a Adelaida Cintas y Marta Ibisate, continuadoras de los estudios de síntesis de microesferas que se muestran en esta memoria y a Miguel Holgado y Florencio García-Santamaría, que han desarrollado la ordenación de microesferas mediante electroforesis.

El carácter marcadamente interdisciplinar de la investigación realizada ha supuesto que, en muchos momentos, hayamos solicitado la ayuda de especialistas pertenecientes a muy distintos campos. El trabajo que aquí se presenta ha podido llevarse a cabo gracias a la colaboración y el apoyo de estas personas. A todas ellas quiero expresar mi agradecimiento a continuación.

A Amparo Mifsud y Vicente Fornés (ITQ). Su larga experiencia en síntesis y caracterización de materiales nos ha permitido resolver muchos de los numerosos problemas con los que nos hemos encontrado. Por su confianza en nuestro proyecto y sus valiosas aportaciones al mismo quiero expresarles mi profundo agradecimiento.

A José Sánchez-Dehesa y Fernando López-Tejeira (UAM), que han realizado los cálculos de estructuras de bandas fotónicas que se muestran en esta memoria. Gracias a su importante contribución hemos podido realizar un análisis más detallado de las propiedades ópticas de los materiales fabricados.

A Serafín Moya y Joaquín Requena (ICMM), por su apoyo constante y por compartir con nosotros su experiencia en la sinterización y caracterización de materiales cerámicos.

De entre todo el personal técnico que ha ayudado a la realización de este trabajo, quiero agradecer especialmente la inestimable ayuda recibida de Manuel Planes, del servicio de microscopía electrónica de la U.P.V.. Su gran habilidad, excelente disposición e infinita paciencia han hecho posible la obtención de una caracterización estructural detallada de los materiales fabricados.

A Manuel Ocaña (ICMS), por guiarnos en la síntesis de microesferas de SiO<sub>2</sub>.

A Luis Vázquez (ICMM), por la caracterización mediante microscopía de fuerzas atómicas de los materiales fabricados.

A Roberto Salvarezza, Gustavo Andreasen y M<sup>a</sup> Elena Vela, del Instituto de Investigaciones Físico Químicas de La Plata (Argentina), en donde

comenzamos el estudio de los procesos de infiltración de germanio en los ópalos artificiales.

A Martyn Pemble y Heather Yates de la Universidad de Salford (Inglaterra), con los que realizamos la infiltración de semiconductores III-V en ópalos artificiales.

Deseo agradecer a Sajeev John y Henry Van Driel y su grupo, ambos de la Universidad de Toronto (Canadá), por habernos facilitado las medidas ópticas de los ópalos inversos de germanio y por el impulso que han dado al desarrollo de estos nuevos cristales fotónicos.

Mi agradecimiento a Federico Soria, Jaime Llinares y Avelino Corma, directores del ICMM, la UA CSIC-UPV y el ITQ respectivamente, por permitirme realizar mi labor investigadora en estos centros y por su apoyo a nuestro proyecto.

Mi agradecimiento a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid por la concesión de una beca de formación de personal investigador.

Hernán

## *Aclaraciones.*

He creído conveniente incluir unas breves aclaraciones acerca de las siglas y las referencias que aparecen en el texto. He optado por emplear las siglas en lengua inglesa, ya que considero que son las más comúnmente utilizadas por la comunidad científica española. Las que aparecen más frecuentemente se resumen en la tabla que se muestra a continuación. En cuanto a la notación empleada en las referencias contenidas en la sección de bibliografía de cada capítulo, se incluye el nombre de todos los autores en aquellos casos en que el número total de los mismos es igual o inferior a tres. Si supera este número, sólo se muestra explícitamente el nombre del primer autor. Las revistas se citan en cursiva, indicándose el volumen en negrita, después el número de la primera página y, entre paréntesis, el año de publicación.

## *Tabla de los símbolos y siglas más comúnmente empleadas en la memoria*

$\phi$	Diámetro de una esfera
$\phi_{\text{eff}}$	Diámetro efectivo de una esfera
$\delta_{(hkl)}$	Constante de proporcionalidad entre el diámetro efectivo de las esferas y la distancia entre planos cristalinos de esferas de índices ( <i>hkl</i> ).
f	Factor de llenado
$\epsilon$	Constante dieléctrica
n	Índice de refracción
$\lambda$	Longitud de onda
$\nu$	Frecuencia
$\epsilon_r$	Fuerza fotónica
c	Velocidad de la luz en el vacío
$\theta$	Ángulo de incidencia de la luz
$k_B$	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
$\Phi$	Concentración, en volumen, de partículas por unidad de volumen de la suspensión.
D	Coefficiente de difusión
$v_c$	Velocidad de cristalización
V	Velocidad de sedimentación
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
CVD	Deposición química en fase vapor (del inglés <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
FCC	Cúbica centrada en las caras (del inglés <i>Face Centered Cubic</i> )
HCP	Hexagonal compacta (del inglés <i>Hexagonal Close-Packed</i> )

TEM Microscopía electrónica de transmisión (del inglés *Transmission Electron Microscopy*)  
SEM Microscopía electrónica de barrido (del inglés *Scanning Electron Microscopy*)  
AFM Microscopía de fuerzas atómicas (del inglés *Atomic Force Microscopy*)  
XRD Difracción de rayos X (del inglés *X-ray Diffraction*)  
SFB Stöber-Fink-Bohn.  
DLVO Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek  
UV Ultravioleta  
Vis. Visible  
NIR Infrarrojo cercano (del inglés *Near Infrared*)  
IR Infrarrojo

## Índice

<b>Capítulo I. Introducción</b>	<b>1</b>
I.1. Definición de cristal fotónico.	2
I.2. Características del cristal fotónico 3D.	3
I.3. Aplicaciones de los cristales fotónicos 3D en Vis-NIR.	4
I.4. Estado del arte de los cristales fotónicos 3D en Vis-NIR.	6
I.5. Ópalos naturales.	7
I.6. Nuestra aproximación: los ópalos artificiales.	7
I.7. Objetivos iniciales de la tesis doctoral.	8
Bibliografía	9
<b>PARTE I: FABRICACIÓN Y PROPIEDADES DE CRISTAL FOTÓNICO DE ÓPALOS ARTIFICIALES.</b>	<b>11</b>
<b>Capítulo II. Síntesis de esferas de SiO<sub>2</sub>.</b>	<b>13</b>
II.1. Método de Stöber-Fink-Bohn.	13
II.2. Control del tamaño de partícula.	15
II.3. Estructura interna de las esferas SFB.	17
II.4. Estructura superficial de las esferas SFB.	19
II.5. Modificación térmica de la estructura de las esferas.	21
II.6. Estudio de la deshidratación y la deshidroxilación.	23
II.7. Conclusiones.	26
Bibliografía	27
<b>Capítulo III. Cristalización.</b>	<b>29</b>
III.1. Estabilidad de los coloides: teoría DLVO.	29
III.2. Dispersiones coloidales acuosas de sílice hidroxilada.	32
III.3. Evolución de la sedimentación.	35
III.4. Análisis estructural del sedimento.	37
III.5. Mecanismo de cristalización.	44
III.6. Conclusiones	49
Bibliografía	49
<b>Capítulo IV. Propiedades ópticas de los ópalos artificiales y su variación con la temperatura.</b>	<b>51</b>
IV.1. Aspecto de los ópalos artificiales.	51
IV.2. Espectroscopía de transmisión.	53
IV.3. Ley de Bragg	54
IV.4. Contenido de agua del ópalo artificial.	55
IV.5. Análisis de las propiedades ópticas: efecto de la hidratación.	56
IV.6. Modificaciones ópticas inducidas por la temperatura.	58
IV.7. Región I: Deshidratación y deshidroxilación superficial (60°C < T < 700°C).	60

IV.8. Región II: Sinterización incipiente. La estructura FCC compacta (700°C < T < 950°C).	61
IV.9. Región III: Sinterización fuerte. Control del factor de llenado (950°C < T < 1100°C).	63
IV.10. Conclusiones.	68
Bibliografía.	69
<b>Capítulo V. Análisis de la estructura FCC compacta de esferas dieléctricas.</b>	<b>71</b>
V.1. Estructura de bandas fotónicas del ópalo artificial.	71
V.2. Propagación de la luz en la dirección $\Gamma$ -L.	73
V.3. Propagación de la luz en distintas direcciones cristalinas.	76
V.4. Anchura del primer pseudogap.	79
V.5. Eficiencia de los ópalos como reflectores.	80
V.6. Conclusiones.	81
Bibliografía.	82
<b>PARTE II: OBTENCIÓN DE CRISTALES FOTÓNICOS DE ALTO CONTRASTE DIELECTRICO A PARTIR DE ÓPALOS ARTIFICIALES.</b>	<b>83</b>
<b>Capítulo VI. Ópalos inversos de polímeros: obtención y propiedades ópticas.</b>	<b>85</b>
VI.1. Los ópalos artificiales sinterizados como moldes.	86
VI.2. Infiltración del polímero.	87
VI.3. Eliminación de la matriz opalina y obtención del ópalo inverso.	89
VI.4. Aspecto del ópalo inverso.	91
VI.5. Bandas fotónicas de los ópalos SiO <sub>2</sub> -polímero y aire-polímero.	92
VI.6. Propiedades ópticas.	93
VI.7. Análisis de las propiedades ópticas.	94
VI.8 Conclusiones.	96
Bibliografía.	96
<b>Capítulo VII. Infiltración de semiconductores III-V en ópalos artificiales.</b>	<b>97</b>
VII.1. Descripción general de la infiltración de semiconductores III-V mediante deposición química en fase vapor de organometálicos.	98
VII.2. Duración de los ciclos de crecimiento.	102
VII.3. Temperatura de pretratamiento.	105
VII.4 Temperatura de deposición del organometálico.	106
VII.5. Número de ciclos. Caracterización estructural.	107
VII.6. Propiedades ópticas de los ópalos infiltrados con InP.	109
VII.7. Comparación con la estructura de bandas y los espectros calculados.	111
VII.8. Los ópalos infiltrados con GaP como cristales fotónicos.	113
VII.9. Conclusiones.	114

Bibliografía.	115
---------------	-----

**Capítulo VIII. Estructura FCC de germanio: el cristal fotónico de mayor contraste dieléctrico en el NIR. 117**

VIII.1. Infiltración del compuesto precursor de germanio.	118
VIII.2. Formación de óxido de germanio.	119
VIII.3. Formación de germanio.	121
VIII.4. Infiltración cíclica.	122
VIII.5. Eliminación de la matriz y caracterización del ópalo inverso de germanio.	124
VIII.6. Los ópalos inversos de germanio como cristales fotónicos.	127
VIII.7. Conclusiones.	131
Bibliografía.	132

**Apéndices. 133**

Apéndice 1. Análisis de las medidas de NIR e IR de esferas SFB tratadas térmicamente.	135
Apéndice 2: Ecuaciones de la teoría DLVO.	137
Apéndice 3. Técnicas de Caracterización Óptica	139
Apéndice 4. Algunas fórmulas útiles para el estudio de los cristales fotónicos.	143
Apéndice 5. Fundamentos del método de cálculo de estructuras de bandas fotónicas.	147

**Conclusiones generales. 149**

**Lista de publicaciones 151**

# Capítulo I

## Introducción.

La investigación en física de estado sólido se ha centrado principalmente en las propiedades electrónicas de los materiales. Este esfuerzo ha permitido un espectacular desarrollo tecnológico. El progreso alcanzado en física de semiconductores, por ejemplo, condujo a la invención del transistor y de otros dispositivos que han revolucionado la industria electrónica y provocado grandes cambios en la sociedad. En este marco, la estrecha dependencia entre las propiedades ópticas y las electrónicas ha permitido el control de las primeras a través de la modificación de las segundas. Sin embargo, en las últimas décadas se ha producido un considerable avance en el control directo de las propiedades ópticas de los materiales sin alterar las electrónicas. Para ello, se ha recurrido no sólo a las propiedades intrínsecas del material, sino también a las que surgen de la estructuración del mismo. Así, al estructurar un material transparente de forma fibrilar éste guía la luz por su interior, como consecuencia de la reflexión total interna en las paredes de la fibra. Otro ejemplo lo encontramos en los selectores de frecuencias basados en sistemas multicapas. En éstos, la superposición alternada de láminas delgadas de distinto índice de refracción da lugar a una interferencia destructiva para un determinado intervalo de frecuencias, lo que provoca que no pueda propagarse a través del material.

En 1987, la búsqueda del control del acoplamiento entre los estados electrónicos y fotónicos condujo a E. Yablonovitch y S. John a proponer, de forma independiente y simultánea, la fabricación de materiales en los cuales ciertas frecuencias no tuvieran *estados fotónicos* accesibles.<sup>1,2</sup> La motivación de esta propuesta se encontraba, por un lado, en la posibilidad que ofrecían de inhibir la emisión espontánea de distintos centros emisores ubicados en su interior.<sup>1</sup> Por otro, en el interés que suscitaban los fenómenos de localización de luz, similares a los que tienen lugar para electrones en semiconductores.<sup>2</sup>

Los materiales propuestos se llamaron, por razones que veremos más adelante, *cristales fotónicos*. Desde el año 1987 hasta hoy, numerosos grupos de investigación, tanto teóricos como experimentales, han dedicado sus esfuerzos al análisis, diseño y fabricación de cristales fotónicos, habiéndose convertido en una de las ramas que mayor interés despierta en la actualidad en el campo de la óptica.<sup>3</sup>

En este capítulo introductorio intentaremos definir de una manera precisa qué es un cristal fotónico, cuáles deben ser sus características idóneas y resumir los principales logros alcanzados en el campo. Finalmente, expondremos la motivación de nuestra aproximación al problema: la fabricación de cristales fotónicos a partir de ópalos artificiales.

### 1.1. Definición de cristal fotónico.

Un cristal fotónico es un material en el que existe una modulación periódica del índice de refracción en una, dos o las tres direcciones del espacio. Cuando la radiación electromagnética incide sobre su superficie o es emitida desde su interior, la interferencia entre las distintas ondas reflejadas en cada interfaz entre los medios de diferente índice de refracción da lugar a que ciertos rangos de frecuencias no puedan transmitirse en el cristal. Dicho de otro modo, para esas energías no hay estados disponibles en el interior del material y son, por lo tanto, prohibidas. Los intervalos de energías prohibidas se denominan *gaps fotónicos*.<sup>\*</sup> El valor de las constantes dieléctricas de los componentes del cristal fotónico y el periodo espacial de su variación determinan la posición y anchura de estos gaps. Así, por ejemplo, modulaciones periódicas en distancias del orden del milímetro o la micra darán lugar a gaps fotónicos en el rango de las microondas o el infrarrojo, respectivamente.

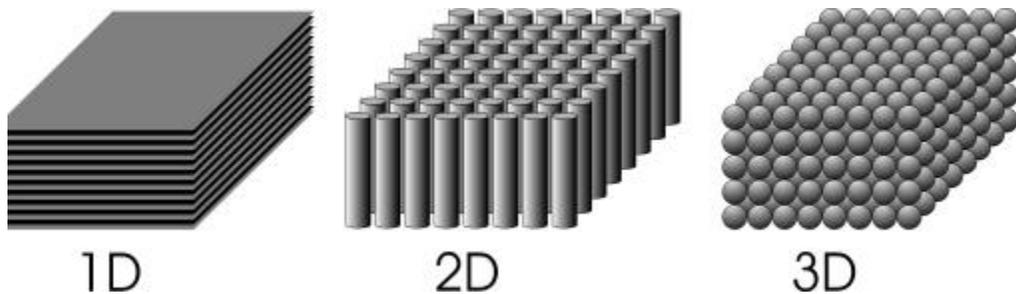


Figura I.1. Distintos ejemplos de cristales fotónicos uni- (1D), bi-(2D) y tridimensionales (3D). En 1D se alternan láminas de alto y bajo índice de refracción. En 2D se muestra una estructura cuadrada de cilindros situados en un medio de distinto índice de refracción. En el ejemplo en 3D, la modulación del índice de refracción surge de ordenar las esferas en una estructura simple cúbica en un medio diferente.

El efecto de la constante dieléctrica periódica sobre los fotones es similar al que ejerce el potencial electrónico periódico sobre los electrones en un cristal ordinario.<sup>4</sup> Esta analogía fue precisamente la que dio lugar a la denominación de cristal fotónico. La idea que subyace detrás de esta propuesta no es otra, por tanto, que la de la propagación de ondas en un medio periódico. Los paralelismos existentes entre el comportamiento de los distintos tipos de ondas en medios periódicos son conocidos desde hace tiempo.<sup>5,6</sup> Es en su aplicación en donde radica la originalidad de la contribución de E. Yablonovitch y S. John.

---

\* Las ondas cuyas energías estén comprendidas en un determinado gap fotónico no podrán propagarse a través del cristal debido a la ausencia de estados en ese rango. Estas no deben confundirse con las ondas estacionarias, cuya velocidad de grupo es nula y no se propagan, pero que sí pueden existir en el cristal fotónico.

El principal objetivo de nuestra investigación es la obtención de cristales fotónicos tridimensionales con gaps fotónicos en el rango visible e infrarrojo cercano (Vis.-NIR). De ahora en adelante nos centraremos en este tipo de cristales.

## 1.2. Características del cristal fotónico 3D.

En un cristal fotónico tridimensional los gaps están asociados a cada dirección de propagación. En general, la posición espectral de los gaps de distintas direcciones no coincide. Así, la radiación de una determinada frecuencia que no puede atravesar el cristal fotónico en una cierta dirección, podrá hacerlo en otra. Sin embargo, a medida que aumenta el contraste de índices de refracción en un cristal fotónico, la anchura de estas bandas prohibidas aumenta. Si el contraste es suficientemente alto y la geometría del sistema es la adecuada, puede producirse el solapamiento de los gaps de las distintas direcciones, dando lugar a un intervalo prohibido cuyo rango de frecuencias no depende de la dirección de propagación en el cristal. Los cristales fotónicos que presentan esta característica poseen un *gap completo*. En caso de que el solapamiento no se produzca, el material presenta *pseudogaps*.

La determinación de las características que debía poseer un cristal fotónico tridimensional para poseer un gap completo fue una de las primeras tareas que se acometieron. En este sentido, los estudios teóricos han desempeñado un papel fundamental de guía para los grupos experimentales. Básicamente, los parámetros más importantes para determinar la interacción entre un cristal fotónico y la radiación son A) el tipo de estructura ordenada que posea, B) el contraste dieléctrico y C) el factor de llenado de cada uno de sus componentes. Este último se define para cada componente como el cociente entre el volumen ocupado por ese componente y el volumen total de la estructura.

De los primeros análisis se pudo concluir que la mayor parte de las estructuras cristalinas tridimensionales no presentaban un gap completo para ondas electromagnéticas,<sup>7,8</sup> contrariamente a lo que ocurría para ondas escalares.<sup>9,10</sup> Únicamente en la estructura de diamante, una geometría de muy alta simetría, se abría un gap completo entre las bandas más bajas siempre y cuando el contraste de índices de refracción fuera superior a 2 y el factor de llenado del componente de mayor índice de refracción del cristal fotónico fuera bajo.<sup>11</sup>

Sin embargo, análisis posteriores demostraron que otras estructuras periódicas presentaban un gap completo, aunque no entre las bandas más bajas, sino que éste se abría entre bandas de energía superior. En el año 1992, H.S. Sözüer *et al.* demostraron, mediante cálculos, que existía un gap completo entre la octava y novena bandas de una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) compacta. Ésta estaría formada por esferas de aire (factor de llenado  $f=74\%$ ) en un medio dieléctrico de índice de refracción  $n_m \approx 3$ .<sup>12</sup> La apertura de este gap completo en la estructura FCC tendrá especial importancia en nuestra investigación.

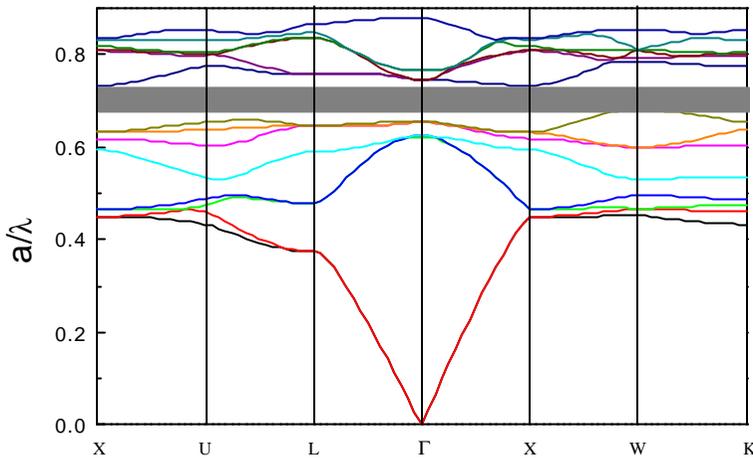


Figura I.2. Estructura de bandas de un cristal fotónico formado por esferas de aire ordenadas en una estructura FCC compacta en un medio de constante dieléctrica  $\epsilon=16$ . La banda gris señala la apertura de un gap completo entre la octava y novena bandas. En el eje Y se representa la unidad sin dimensiones  $a/\lambda$  en donde  $a$  es el parámetro de red y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación. Se representan únicamente direcciones de alta simetría. (Cortesía de J. Sánchez-Dehesa y F. López-Tejeira).

### I.3. Aplicaciones de los cristales fotónicos 3D en Vis-NIR.

En el rango del visible e infrarrojo cercano, tanto los cristales fotónicos 3D con gap completo como aquellos con pseudogap presentan propiedades interesantes desde el punto de vista tecnológico. Han sido los primeros, sin embargo, los que han acaparado principalmente la atención de teóricos y experimentales. De hecho, la mayor parte de las investigaciones han tenido como principal objetivo el diseño y la obtención de materiales con gap fotónico completo, puesto que esta propiedad ofrece la posibilidad de inhibir la emisión espontánea.

El mecanismo mediante el cual un cristal fotónico con gap completo es capaz de inhibir la emisión espontánea de un centro emisor se ilustra en la figura I.3. Básicamente, consiste en la eliminación de los estados fotónicos que el electrón excitado debe emitir para volver al nivel fundamental. De esta manera, modificando los estados del campo de radiación accesibles, es posible controlar la emisión espontánea.

La emisión espontánea tiene un efecto perjudicial sobre la eficiencia de numerosos dispositivos ópticos, electrónicos y electro-ópticos. En un láser, por ejemplo, existe siempre una competencia entre la emisión estimulada (coherente) y la espontánea (incoherente), siendo ésta la causa de que sean necesarias altas potencias de excitación para lograr su funcionamiento. Lo mismo sucede en la mayor parte de dispositivos que aprovechan la absorción de materiales

semiconductores, con la que también compite la emisión espontánea asociada a la recombinación entre el electrón y el hueco. Su supresión no sólo mejoraría este tipo de dispositivos, sino que también podría emplearse en otros campos. Sería posible, por ejemplo, aumentar la vida media de ciertos compuestos excitados interesantes en procesos catalíticos o en fotoquímica.

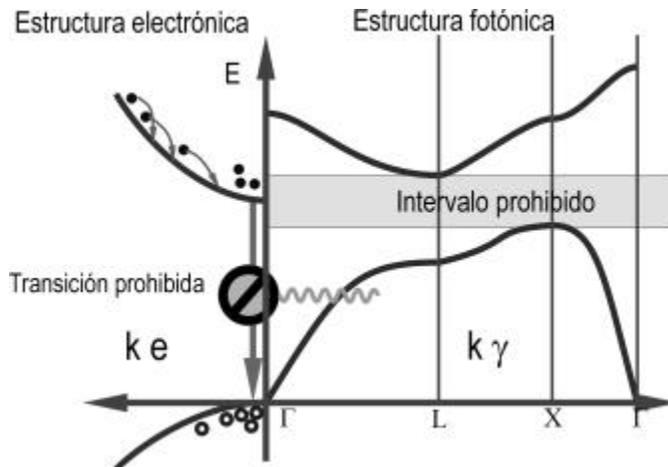


Figura I.3. Ejemplo del acoplamiento entre los estados fotónicos de un cristal fotónico (derecha) y los electrónicos de un semiconductor (izquierda). Al coincidir el gap fotónico con el borde del gap electrónico, los electrones excitados a la banda de conducción no pueden decaer espontáneamente, ya que el fotón que necesitan emitir para volver a la banda de valencia no existe como estado extendido.

Del mismo modo que sucede en los semiconductores, la introducción controlada de defectos en un cristal fotónico genera la aparición de modos accesibles en el gap. Así, se puede diseñar un material en el que la luz, ya sea incidente desde fuera o emitida desde dentro del cristal, pueda propagarse sólo de una determinada manera.<sup>13</sup> Relacionada con esta posibilidad, se ha propuesto la fabricación de guías de onda en cristales fotónicos 3D,<sup>14</sup> habiéndose demostrado ya su funcionamiento en el rango de microondas.<sup>15</sup>

Junto a estas importantes aplicaciones, se ha propuesto, y en algunos casos demostrado, la utilización de los cristales fotónicos como selectores de frecuencias tridimensionales, superprismas,<sup>16</sup> convertidores de sección de haz,<sup>17</sup> etc... evitándose las pérdidas asociadas a procesos de absorción electrónica, puesto que se opera en la zona de transparencia de los materiales que formen los cristales fotónicos.

Del desarrollo de las aplicaciones que aquí han sido brevemente expuestas depende en gran medida la sustitución completa de los electrones por fotones como portadores de información en los sistemas de comunicaciones. La obtención de cristales fotónicos en el visible e infrarrojo cercano, sobre todo con gaps alrededor de  $\lambda=1.5 \mu\text{m}$ , de especial importancia en comunicaciones, permitiría

desarrollar circuitos completamente ópticos en los que la transmisión de información sería ultra-rápida. La mayor anchura de banda de los fotones ( $\sim 1$  THz) con respecto a los electrones ( $\sim 100$  KHz) implica que la cantidad de información que puede transmitirse por segundo es muy superior si se emplean fotones como portadores.<sup>18</sup> Además, se reducirían enormemente las pérdidas de energía, puesto que los fotones interactúan más débilmente que los electrones.

#### 1.4. Estado del arte de los cristales fotónicos 3D en Vis-NIR.

La puesta en práctica de las numerosas aplicaciones previstas para los cristales fotónicos que operen en el visible e infrarrojo cercano implica la realización de una modulación periódica del índice de refracción en distancias del orden o por debajo de la micra. Esto supone un auténtico reto, ya que es una tarea difícilmente abordable con la tecnología actual.

Los primeros cristales fotónicos tridimensionales con gap completo se obtuvieron en el rango de microondas en 1990.<sup>19</sup> Este rango es fácilmente accesible tecnológicamente, puesto que la periodicidad dieléctrica requerida es del orden de milímetros. Desde aquel año en adelante se ha ido reduciendo el periodo de la constante dieléctrica, habiéndose observado gaps completos en el infrarrojo medio y lejano<sup>20,21</sup> y, muy recientemente, en el infrarrojo cercano.<sup>22,23</sup> Para esto, se han empleado sofisticadas y costosas técnicas litográficas con las que ha sido posible construir tan solo unas pocas celdas unidad.

Existen también cristales fotónicos en el visible e infrarrojo cercano cuya obtención es relativamente sencilla y económica. Son los cristales coloidales, que surgen de la auto-ordenación en suspensión de partículas esféricas de tamaño micrométrico, generalmente de látex o sílice. Estos cristales, bien conocidos desde hace tiempo,<sup>24</sup> han despertado el interés desde el punto de vista fundamental, ya que presentan pseudogaps fotónicos en un rango de frecuencias de muy difícil acceso.<sup>25,26</sup> El principal inconveniente es que su contraste dieléctrico es generalmente muy bajo, debido a la cercanía de los índices de refracción de las partículas y el medio en el que se encuentran, por lo que no presentan un gap completo. Por otra parte, no son fácilmente manejables y se desestabilizan con facilidad.

Sin embargo, otros materiales, estrechamente relacionados con los cristales coloidales, presentan ciertas características estructurales que los convierten en una alternativa interesante para desarrollar cristales fotónicos a partir de ellos, tanto con gap completo como con pseudogap. Estos materiales son los ópalos artificiales, que deben su nombre a la similitud estructural existente entre ellas y los ópalos naturales.

### 1.5. Ópalos naturales.

Los ópalos son gemas semipreciosas iridiscentes. En 1964, J.V. Sanders analizó la estructura interna de los ópalos naturales y descubrió que estaban formados por partículas esféricas de sílice amorfa que mostraban una tendencia clara a ordenarse en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC).<sup>27,28</sup> El diámetro de estas partículas es del orden de la longitud de onda de la luz visible y se encuentran embebidas en un medio, generalmente también de sílice, de un índice de refracción ligeramente distinto. Esta modulación dieléctrica periódica, junto con el parámetro de red de la estructura, determina la aparición de pseudogaps fotónicos en el rango visible, responsables de las reflexiones coloreadas que los ópalos presentan. Es esta propiedad, precisamente, la que confiere a los ópalos naturales su carácter semiprecioso.

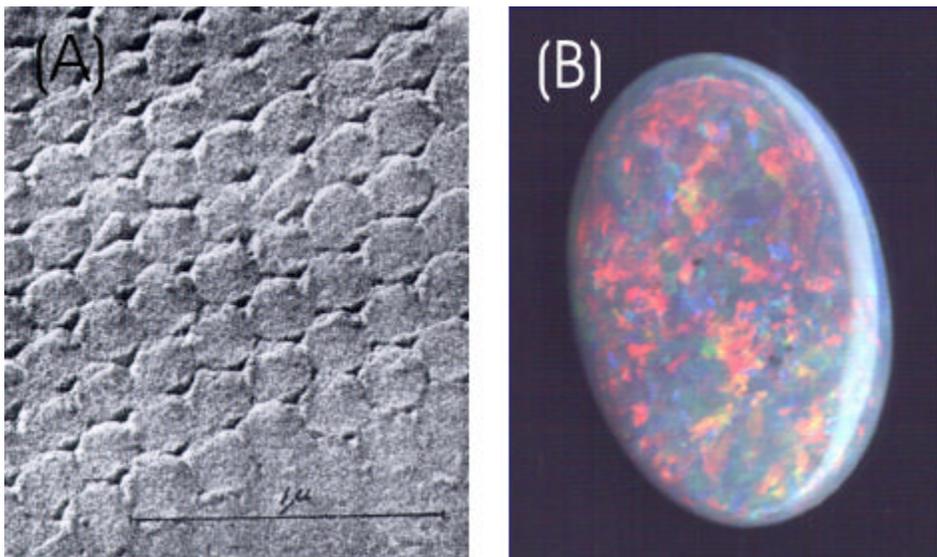


Figura I.4. (A) Imagen de la estructura interna de un ópalo natural al ser observada en un microscopio electrónico de barrido (SEM), extraída de la referencia [27] con permiso. (B) Fotografía de las reflexiones coloreadas que este tipo de microestructura genera.<sup>29</sup>

### 1.6. Nuestra aproximación al problema: los ópalos artificiales.

La posibilidad de sintetizar partículas esféricas de sílice, de tamaño submicrométrico controlado,<sup>30</sup> nos llevó a pensar en la posibilidad de obtener ordenaciones tridimensionales de las mismas cuya estructura y propiedades ópticas fueran similares a las de los ópalos naturales. Desde 1994, nuestro grupo ha dedicado sus esfuerzos a la fabricación de estos *ópalos artificiales*, así como al análisis de sus propiedades ópticas y en el desarrollo de nuevos cristales fotónicos a partir de ellos.

Por otra parte, estos cristales de esferas determinan una red de macroporos que pueden ser usados como moldes en los que infiltrar otros materiales e imponerles su orden tridimensional. En algunos casos, el ópalo de partida puede ser eliminado, obteniéndose un *ópalo inverso* (esferas de aire en un medio dieléctrico). Por tanto, aparte del interés que sus propiedades ópticas presentan en sí mismas, los ópalos artificiales pueden ser usados como moldes para obtener replicas de ellos con un comportamiento fotónico distinto. Nuestro grupo también ha desarrollado distintos trabajos en esta línea de investigación.

Simultáneamente, distintos grupos de investigación en todo el mundo han venido trabajando sobre ideas similares, lo que ha permitido en pocos años alcanzar un alto grado de conocimiento de la estructura y propiedades ópticas de distintos tipos de ópalos artificiales. Se intentará proporcionar, a lo largo de esta memoria, una bibliografía detallada de los trabajos realizados por otros grupos de investigación sobre ópalos artificiales y ópalos inversos. En cuanto a estos últimos, se han predicho nuevas e importantes aplicaciones tecnológicas que aprovechan sus especiales características ópticas y estructurales,<sup>31,32</sup> lo que ha provocado un enorme interés en su obtención.

### 1.7. Objetivos iniciales de la tesis doctoral.

En primer lugar, el desarrollo de un método para obtener ópalos artificiales de sílice que se comportaran como cristales fotónicos en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro. Sus propiedades ópticas debían ser controlables en todo ese rango de frecuencias.

El análisis de la relación entre las características tanto estructurales como fisico-químicas de los materiales fabricados y sus propiedades de cristal fotónico, con el objeto de lograr una modificación controlada de las segundas a partir de las primeras.

La fabricación de nuevos cristales fotónicos a partir de los inicialmente obtenidos, lo que implica el uso de estos últimos como matrices y el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis e infiltración de materiales en su interior. Para todos los materiales obtenidos, se realizaría un análisis de las propiedades en función de la estructura de bandas fotónicas, para lo que se colaboraría estrechamente con grupos teóricos expertos en el tema.

Por último, se buscaba obtener ópalos inversos de tal modo que se cumplieran las condiciones predichas para la observación de un gap fotónico completo.

En esta memoria de tesis doctoral se presentan los principales resultados del trabajo de investigación llevado a cabo con estos objetivos. En la primera parte de la memoria se muestran los métodos desarrollados y los logros alcanzados en la fabricación de ópalos artificiales. En la segunda, se expondrán distintas técnicas de infiltración de diversos materiales en la red porosa de ópalos artificiales, junto con la caracterización estructural y óptica de los ópalos inversos obtenidos.

## BIBLIOGRAFÍA.

- 
- [1] E. Yablonovitch. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).  
[2] S. John. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).  
[3] *Science* **282**, 2158 (1998); *Science* **286**, 2227 (1999).  
[4] Se puede encontrar una comparación entre cristales electrónicos y cristales fotónicos en: J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, “*Photonic Crystals: moulding the flow of light*”, Princeton University Press 1995.  
[5] L. Brillouin. “*Wave Propagation in Periodic Structures: Electric Filters and Crystal Lattices*”, Dover Publications, Inc. New York 1953.  
[6] A. Yariv, P. Yeh. “*Optical Waves in Crystals*”, John Wiley and Sons, New York 1984.  
[7] K.M. Leung, Y.F. Liu. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2646 (1990).  
[8] Z. Zhang, S. Satphaty. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2650 (1990).  
[9] S. Datta, C.T. Chan, K.M. Ho, C.M. Soukoulis. *Phys. Rev. B.* **46**, 10650 (1992).  
[10] E.N. Economou, M.M. Sigalas. *Phys. Rev. B.* **48**, 13434 (1993).  
[11] K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990).  
[12] H.S. Sözüer, J.W. Haus, and R. Inguva. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).  
[13] E. Yablonovitch *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3380 (1991).  
[14] A. Chutinan, S. Noda. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3739 (1999).  
[15] B. Temelkuran, E. Özbay. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 486 (1999).  
[16] H. Kosaka *et al.* *Phys. Rev. B* **58**, 10096 (1998).  
[17] H. Kosaka *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **76**, 268 (2000).  
[18] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, and S. Fan. *Nature* **386**, 143 (1997).  
[19] E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991).  
[20] C.C. Cheng, A. Scherer. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 13**, 2696 (1995).  
[21] S.Y. Lin *et al.* *Nature* **394**, 251 (1998).  
[22] J.G. Fleming, S.Y. Lin. *Optics Lett.* **24**, 49 (1999); J.G. Fleming, S.Y. Lin. *IEEE J. Lightwave Technol.* **17**, 1944 (1999).  
[23] S. Noda *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **75**, 905 (1999); S. Noda *et al.* *IEEE J. Lightwave Technol.* **17**, 1948 (1999).  
[24] P. A. Hiltner, I. M. Krieger. *J. Phys. Chem.* **73**, 2386 (1969).  
[25] I. I. Tarhan, G.H. Watson. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 315 (1996).  
[26] A. Imhof *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2942 (1999).  
[27] J.V. Sanders. *Nature* **204**, 1151 (1964).  
[28] Se puede encontrar un resumen de los numerosos estudios realizados sobre ópalo naturales y una revisión bibliográfica en: R.K. Iler. “*The Chemistry of Silica*”, John Wiley and Sons, New York 1979.  
[29] Extraída, con permiso, de: [www.australianblackopals.com](http://www.australianblackopals.com).  
[30] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62, (1968).  
[31] K. Busch, S. John. *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998).  
[32] E. Yablonovitch. *Nature* **401**, 539 (1999).

# **PARTE I**

## **FABRICACIÓN Y PROPIEDADES DE CRISTAL FOTÓNICO DE ÓPALOS ARTIFICIALES.**

## Capítulo II

### Síntesis de esferas de SiO<sub>2</sub>.

La obtención de ópalos artificiales consta de dos procesos bien diferenciados. En primer lugar, hay que sintetizar partículas esféricas de SiO<sub>2</sub> con una estrecha distribución de tamaños. En segundo, se deben ordenar en una estructura periódica tridimensional. La calidad del ópalo dependerá tanto de la esfericidad y de la uniformidad de tamaños de las partículas que la formen como de la adecuada ubicación de éstas en la estructura cristalina.

Actualmente, existen gran cantidad de métodos de síntesis de partículas coloidales de muy distintos materiales (óxidos, metales, semiconductores, polímeros,...).<sup>1</sup> Se mostrará aquí cómo obtener esferas coloidales de SiO<sub>2</sub> de diámetro controlado mediante el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB).<sup>2</sup> Este método, publicado en 1968, fue el primero que permitió sintetizar esferas submicrométricas de SiO<sub>2</sub> en un amplio rango de tamaños (desde 0.05 μm hasta 2 μm). A partir de él, se han realizado numerosos estudios acerca de la influencia de los parámetros de reacción y de los mecanismos de formación de las partículas.<sup>3,4,5,6,7,8,9,10,11</sup> Han surgido, además, numerosas variantes que han permitido estrechar la distribución de tamaños<sup>12</sup> y modificar las propiedades de las partículas sintetizadas.<sup>13</sup> Un compendio detallado de las propiedades de la sílice coloidal puede encontrarse en los clásicos textos de R.K. Iler<sup>14</sup> y H.E. Bergna.<sup>15</sup> Acerca del proceso de formación de las partículas se remite al lector al libro de C.J. Brinker and G.W. Scherer.<sup>16</sup>

#### II.1. Método de Stöber-Fink-Bohn.

El método SFB consiste, genéricamente, en la hidrólisis, catalizada básicamente y en un medio alcohólico, de un alcóxido de silicio Si(OR)<sub>4</sub>, en donde el radical OR es de la forma general OC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>. La hidrólisis se produce mediante un ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio del alcóxido. Esto da lugar a moléculas (RO)<sub>n</sub>Si(OH)<sub>4-n</sub>, que reaccionan con otras moléculas del mismo tipo, formándose enlaces siloxano ≡Si-O-Si≡ y condensándose alcohol o agua en la disolución.

Iler ha propuesto el siguiente mecanismo de formación de las partículas esféricas SFB.<sup>14</sup> La polimerización y el crecimiento de cadenas de sílice, como resultado de las reacciones de condensación, provocarían la aparición de pequeños núcleos (<5 nm), que se irán agregando hasta formar las partículas esféricas. Cuanto más externa sea la capa de agregados que van formando la esfera, menor es el tamaño de los mismos. Por tanto, la porosidad disminuye al alejarnos del centro de la esfera. Este modelo ha sido posteriormente corroborado mediante diversas técnicas.<sup>3,16</sup> En la figura II.1 se esquematizan los procesos de nucleación, agregación y formación de la partícula esférica.

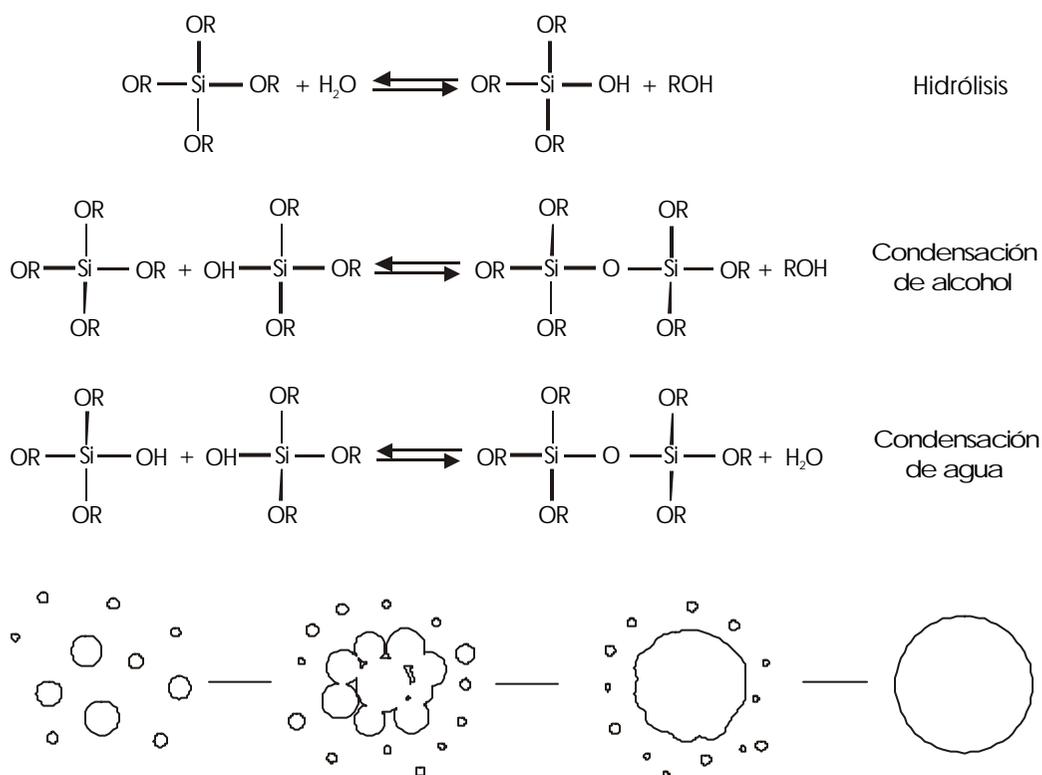


Figura II.1 Arriba: reacciones que intervienen en el método de Stöber-Fink-Bohn. Abajo: esquema de la formación de partículas esféricas a partir de pequeños agregados.

Para este trabajo, se empleó tetraóxido de silicio (TEOS,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ) como molécula precursora de silicio. Las reacciones se realizaron en alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) usando como catalizador amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Todas las síntesis se llevaron a cabo en un baño térmico que mantenía la temperatura constante en  $27^\circ\text{C}$ . La concentración de TEOS utilizada fue la misma en todos los casos, variándose únicamente las de agua y amoníaco con el objetivo de controlar el diámetro de las esferas ( $f$ ). Más adelante, en la tabla II-1, se muestran ejemplos de las condiciones de síntesis empleadas. El volumen total de la disolución empleada fue de 12 ml en todos los casos. En primer lugar, se preparan dos disoluciones en sendos tubos ensayo, una de agua doblemente destilada y amoníaco en alcohol etílico y otra de TEOS en el mismo medio, siendo los respectivos volúmenes de aproximadamente 6 ml. Ambos tubos se mantienen en el baño térmico a  $27^\circ\text{C}$  durante 1 hora, de tal modo que no existan diferencias de temperatura entre ellos. Transcurrido ese tiempo, se procede a la mezcla de los contenidos de ambos tubos en uno de ellos, agitándose éste fuertemente para homogeneizarla rápidamente e introduciéndose nuevamente en el baño térmico. Escasos minutos después de realizada la mezcla de

reactivos, la disolución se torna blanquecina. Este aumento de la dispersión incoherente de la luz indica que ya a ese tiempo se han formado partículas en suspensión. Se estimó suficiente una duración de cada síntesis de dos horas. Transcurrido ese tiempo, las suspensiones son centrifugadas y lavadas tres veces en alcohol y después otras tres en agua, para eliminar el  $\text{NH}_3$  remanente. Un análisis de la absorción atómica del líquido sobrenadante tras la primera centrifugación demostró la ausencia de silicio, lo que indica que todo el TEOS se hidroliza durante el tiempo de reacción empleado. Mediante este procedimiento se obtienen aproximadamente 190 mg de sílice, lo que supone entre  $10^{18}$ - $10^{20}$  esferas dependiendo del diámetro. En la figura II.2 se muestra una fotografía realizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM Phillips 300), en la que se puede observar la esfericidad y uniformidad de tamaños de las partículas sintetizadas, junto con la curva de distribución de tamaños resultante del análisis de imagen.

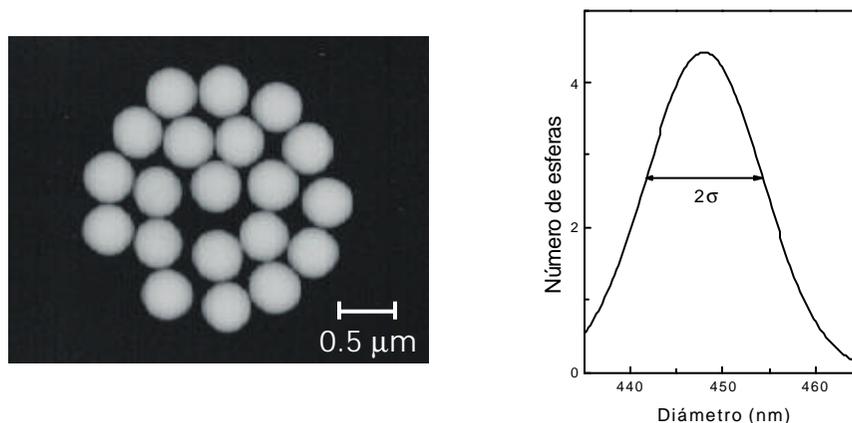


Figura II.2. Imagen de esferas SFB de diámetro promedio 450 nm y la correspondiente curva gaussiana que ajusta la distribución de tamaños. Recuérdese que el 70 % de las esferas presentan una desviación de tamaños menor de  $s$  y el 95% menor de  $2s$ .

## II.2. Control del tamaño de partícula.

La dependencia del tamaño final de las partículas con las condiciones de síntesis ha sido objeto de numerosos estudios tanto experimentales como teóricos. Si bien no existe una explicación exhaustiva del proceso, sí se han obtenido relaciones empíricas y se han desarrollado modelos que han permitido extraer algunas conclusiones.<sup>4,6,11</sup> En general, manteniendo constantes todos los parámetros de la reacción y variando la cantidad de agua, se observa que existe un máximo en el diámetro final de las partículas obtenidas para una determinada concentración  $[\text{H}_2\text{O}]_M$ . Alrededor de este valor, un incremento en la concentración de amoníaco implica un mayor tamaño de partícula. Este tamaño depende principalmente de la relación entre la velocidades de nucleación  $v_n$  y la de agregación  $v_a$ . Si  $v_n > v_a$  (valores

bajos de [NH<sub>3</sub>] y a [H<sub>2</sub>O] alejadas de [H<sub>2</sub>O]<sub>M</sub>) se formará un mayor número de núcleos y se obtendrán partículas de menor tamaño que en los casos en que  $v_a > v_n$  (altos valores de [NH<sub>3</sub>] y a [H<sub>2</sub>O]<sub>M</sub>).

Muestra	[TEOS] (M)	[NH <sub>3</sub> ] (M)	[H <sub>2</sub> O] (M)	$\phi$ (nm) $\pm \sigma$ (nm)
#1	0.266	1.45	3.6	220 $\pm$ 60
#2	0.266	1.45	4.6	361 $\pm$ 13
#3	0.266	1.45	5.6	426 $\pm$ 14
#4	0.266	1.45	7.6	448 $\pm$ 6
#5	0.266	1.45	9.6	485 $\pm$ 9
#6	0.266	1.45	11.6	555 $\pm$ 15
#7	0.266	1.45	13.6	581 $\pm$ 13
#8	0.266	1.45	15.6	502 $\pm$ 33
#9	0.266	1.45	17.6	431 $\pm$ 24
#10	0.266	1.45	19.6	332 $\pm$ 49
#11	0.266	1.45	21.6	313 $\pm$ 31
#12	0.266	1.45	23.6	272 $\pm$ 22
#62	0.266	2.9	7.25	564 $\pm$ 22
#63	0.266	2.9	8.8	627 $\pm$ 13
#64	0.266	2.9	12.25	564 $\pm$ 23
#65	0.266	2.9	15.7	376 $\pm$ 30
#66	0.266	2.9	19	313 $\pm$ 31
#67	0.266	2.9	24.3	251 $\pm$ 30

Tabla II.1. Concentración de reactivos y diámetros de algunas de las esferas SFB sintetizadas.

Para el objetivo perseguido en esta investigación, se necesitan esferas cuyo diámetro sea  $f \gtrsim 200$ nm. Para esto, sobre la base de los datos existentes en la literatura, se emplearon concentraciones altas de [NH<sub>3</sub>] (entre 1.5M y 3M) y se realizó un estudio de la dependencia de  $f$  con [H<sub>2</sub>O]. Los diámetros de las partículas obtenidas se midieron mediante TEM y se muestran en la tabla II.1 junto con la concentración de reactivos empleadas. Se obtuvieron suspensiones de partículas esféricas de diámetro uniforme en el rango de 0.25 $\mu$ m a 0.65 $\mu$ m, como se ve en la figura II.3, en donde se muestra la relación entre  $f$  y [H<sub>2</sub>O]. La dependencia observada presenta las características descritas, es decir, la existencia de un máximo de  $f$  para un determinado valor de [H<sub>2</sub>O] y el aumento del tamaño alrededor de [H<sub>2</sub>O]<sub>M</sub> al incrementar la concentración de NH<sub>3</sub>.

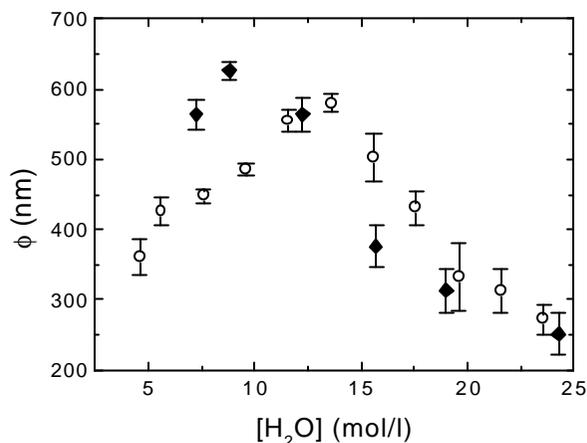


Figura II.3. Variación del diámetro de las esferas SFB con [H<sub>2</sub>O]. Rombos: [NH<sub>3</sub>]=2.9 M; círculos: [NH<sub>3</sub>]=1.45.

Para los estudios siguientes (cristalización, propiedades ópticas, infiltración) se emplearon las esferas de SiO<sub>2</sub> cuyas condiciones de síntesis se muestran en la tabla II.1, así como otras muchas crecidas en condiciones similares. Variantes posteriores del método descrito basadas en resultados publicados en la literatura científica,<sup>4</sup> desarrolladas en nuestro grupo por A. Cintas y M. Ibisate, permitieron ampliar el rango de tamaños hasta 1.3 μm.

### II.3. Estructura interna de las esferas SFB.

En este apartado y el siguiente se resumirán las características más relevantes de las esferas SFB en cuanto a su estructura y composición físico-química. Nos centraremos en aquellas propiedades que puedan influir sobre las propiedades ópticas de los materiales que se obtendrán a partir de estas partículas.

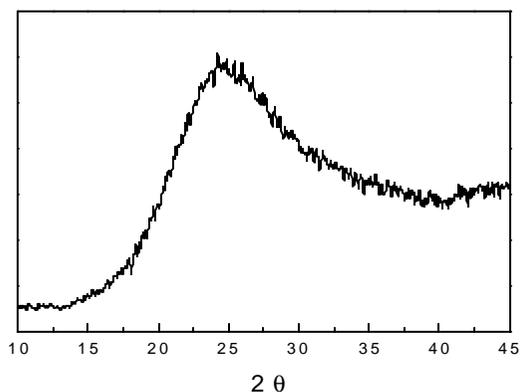


Figura II.4 Patrón de XRD de las esferas SFB sintetizadas. En él se observa una banda ancha correspondiente a la sílice en estado amorfo.

La sílice que forma las partículas obtenidas mediante el método SFB es amorfa, como demuestra su patrón de difracción de rayos X (XRD), que presenta una banda ancha alrededor de  $2\theta \approx 25^\circ$ . En esta característica reside la causa de la forma esférica de las partículas, ya que no existen direcciones preferentes de crecimiento. Las partículas coloidales de otros óxidos son generalmente cristalinas, presentando distintas velocidades de cristalización según la dirección cristalográfica de crecimiento. Esto da lugar a que estas adquieran formas poliédricas, generalmente irregulares,<sup>1</sup> lo que imposibilitaría su posterior ordenamiento en una estructura periódica, objetivo principal de nuestra investigación.

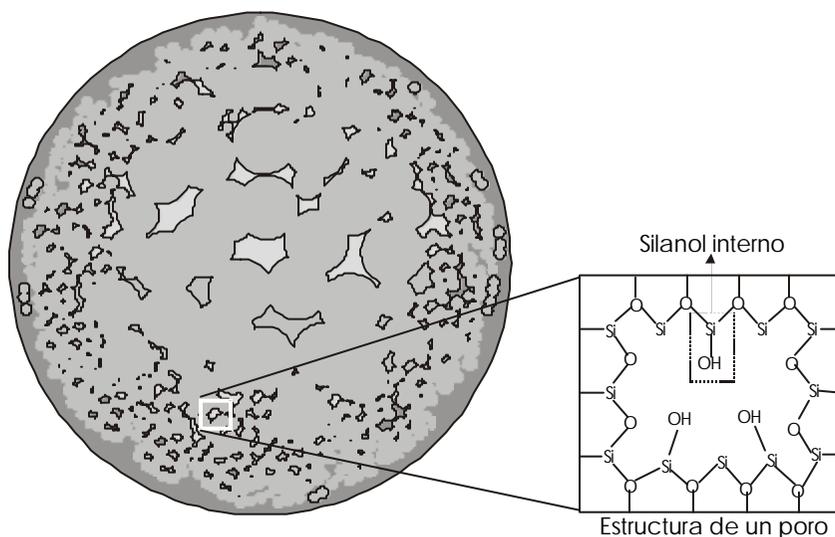


Figura II.5. Estructura interna de las esferas coloidales de sílice obtenidas mediante el método SFB. Su gran porosidad determina una densidad de masa y un índice de refracción menor que la sílice densa obtenida a partir de cuarzo fundido. La densidad de la esfera aumenta desde el centro hacia la superficie. Los poros internos presentan silanoles internos como el que se enseña en el recuadro, que pueden estar ligados mediante enlaces de hidrógeno a moléculas de agua (agua estructural).

Las esferas obtenidas mediante el método SFB presentan una gran porosidad, resultado del proceso de agregación que da lugar a la partícula.<sup>16</sup> Bien como consecuencia de las reacciones que tienen lugar durante la síntesis, bien debido a la presencia de agua que reacciona con los enlaces Si-O-Si formados, las paredes internas de estos poros pueden presentar grupos silanoles  $\equiv\text{Si-OH}$  y agua anclada a ellos mediante enlaces de hidrógeno. La presencia de silanoles internos da lugar, por tanto, a que queden atrapadas moléculas de agua en el interior de las esferas. Esta agua será muy difícil de eliminar de la estructura. El efecto de esta alta porosidad es una disminución de la densidad ( $\rho$ ) y del índice de refracción ( $n$ ) con respecto al de la sílice amorfa densa obtenida a partir de cuarzo fundido ( $\rho=2.2$

g/cm<sup>3</sup>,  $n=1.46$ ). Al no ser la porosidad homogénea, tampoco lo serán  $r$  y  $n$ , que aumentan desde el centro hasta la superficie de la muestra. En la figura II.5 se muestra un esquema de la estructura interna de las esferas junto con la de un poro interno. Asumimos que la densidad de masa promedio de las esferas sintetizadas es  $r=2.04$  g/cm<sup>3</sup>, valor extraído de la literatura sobre sílice coloidal.<sup>17</sup> El valor del índice de refracción, según lo descrito en la literatura, es de  $n=1.4$  en el centro y  $n=1.46$  en la superficie de las esferas.<sup>18</sup> Realizamos medidas del índice de refracción, que se comentarán más adelante en relación con su variación frente a la temperatura.

#### II. 4. Estructura superficial de las esferas SFB.

Las esferas de sílice SFB presentan una superficie externa extremadamente lisa. Esto se observa en la figura II.6, que se obtuvo empleando un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, microscopio Nanoscope III) operando en modo palpador.

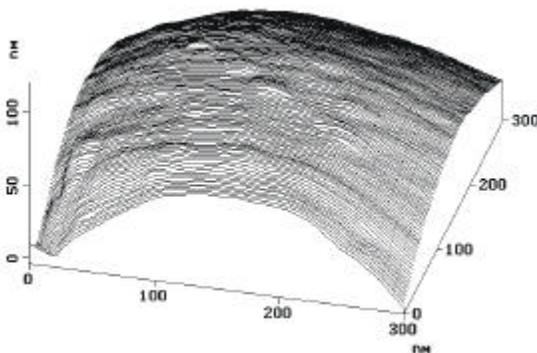


Figura II.6. Imagen de AFM de la superficie de las esferas SFB (rugosidad <5%).

Muchas de las propiedades (adhesión, reactividad, etc...) de las partículas coloidales de sílice dependen de las características físico-químicas de esta superficie. En este sentido, su propiedad más relevante es la presencia de gran cantidad de grupos silanoles  $\equiv\text{Si-OH}$  superficiales.<sup>19</sup> Su formación puede ser el resultado de dos procesos distintos. Por un lado, surgen durante la síntesis de las partículas como consecuencia de la hidrólisis de la molécula de TEOS. Por otro, los átomos de silicio superficiales tienden a adoptar una coordinación tetraédrica completa. A temperatura ambiente y en una atmósfera húmeda, la valencia residual de los átomos de silicio superficiales se satura formando un enlace con un grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). De esta manera, la superficie de las esferas se cubre de grupos silanoles  $\equiv\text{Si-OH}$ . Estudios realizados mediante técnicas sensibles únicamente a los silanoles externos en aproximadamente cien tipos distintos de sílice hidroxilada indican que la densidad superficial de silanoles es aproximadamente la misma en todas ellas, entre 4 y 5  $\text{OH}/\text{nm}^2$ .<sup>20</sup> Según este estudio, para una superficie completamente

hidroxilada, la densidad superficial promedio de silanoles resultante es una constante físico-química que no depende de manera significativa del tipo de sílice analizada. Esta constante, denominada constante de Kiselev-Zhuravlev, es  $a_{\text{OH}}=4.6$  OH/nm<sup>2</sup>. El grado de hidroxilación de la superficie puede entonces establecerse comparando la densidad superficial de átomos de silicio con la de grupos OH. Los numerosos modelos propuestos para estimar la densidad superficial de los átomos de silicio en la sílice coloidal amorfa consideran que estos se distribuyen del mismo modo que en determinadas caras de las sílices cristalinas cuyas propiedades (índice de refracción, densidad de masa) son similares (tales como cristobalita, tridimita).<sup>21</sup> Si bien los resultados obtenidos varían en función del modelo empleado, en todos los casos el cociente entre el número de grupos silanoles y el de átomos de silicio superficiales es altísimo, oscilando entre el 0.5 y 1.

Los silanoles superficiales pueden encontrarse de diversas maneras. Pueden estar rodeados de grupos siloxano  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  (silanoles aislados) o de otros grupos  $\equiv\text{Si-OH}$ , con los que puede ligarse mediante enlaces de hidrógeno (silanoles vecinales o adyacentes). Existen además átomos de silicio superficiales enlazados con dos grupos hidroxilo (silanoles geminales). La proporción de cada tipo de silanol presente en la superficie de partículas de sílice coloidal de distinto tipo ha sido estudiada por Armistead et al.,<sup>22</sup> encontrándose que el 70% se encuentran enlazados entre ellos mediante enlaces de hidrógeno y el 30% aislados, si bien esta relación puede diferir entre unas sílices y otras en función de su método de síntesis. Estos mismos autores observaron, por otra parte, la presencia de 1.6 OH/nm<sup>2</sup> ubicados en los poros internos de las esferas.

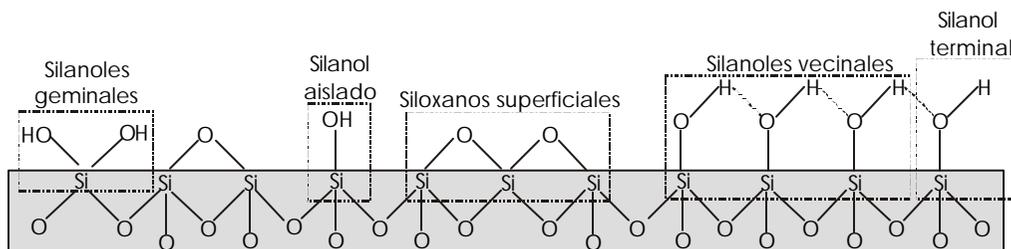


Figura II.7. Estructura superficial de las esferas SFB. Los distintos tipos de enlace determinarán el carácter hidrófobo o hidrófilo de cada zona de la superficie. Considerando todos estos enlaces en conjunto, las esferas SFB son fuertemente hidrófilas debido a la gran abundancia de *islas* de silanoles vecinales. Los enlaces representados por una línea discontinua corresponden a enlaces de hidrógeno entre silanoles adyacentes.

En el esquema de la figura II.7 se muestran los distintos tipos de enlaces que existen en la superficie de las esferas de sílice amorfa. Éstos determinan su reactividad y las interacciones de las partículas cuando se encuentran en suspensión. Mientras que las zonas cubiertas de enlaces siloxanos superficiales son intrínsecamente hidrófobas, aquellas en las que abundan silanoles, los grupos superficiales más abundantes, presentan un carácter hidrófilo. Esto confiere a las

esferas una marcada tendencia a hidratarse, debido a la capacidad de los grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  para formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. La entalpía de adsorción del agua a través de dos enlaces de hidrógeno es aproximadamente 44 kJ/mol, que corresponde a la entalpía de licuefacción del agua, por lo que las zonas de silanoles vecinales son altamente hidrófilas. Sin embargo, la entalpía de adsorción sobre silanoles aislados es aproximadamente 25 kJ/mol, por lo que éstos junto con los terminales, tienen una tendencia menor a adsorber agua y ésta se encontrará más débilmente ligada.<sup>23,24</sup> De hecho, una molécula de agua se adsorberá preferentemente sobre otras moléculas de agua ya enlazadas a los grupos silanoles superficiales antes que sobre un silanol aislado. El agua tiende a formar el enlace de hidrógeno con la superficie a través de su átomo de oxígeno, como se muestra en el esquema de la figura II.8. Se muestran además los enlaces de hidrógeno del agua con otras moléculas de agua. Como se verá más adelante, el grosor de la capa de agua enlazada alrededor de las esferas puede llegar a ser de alrededor de un 5% del diámetro de las partículas. La influencia de la hidratación tendrá que ser tenida en cuenta al realizar los estudios ópticos una vez ordenadas las esferas.

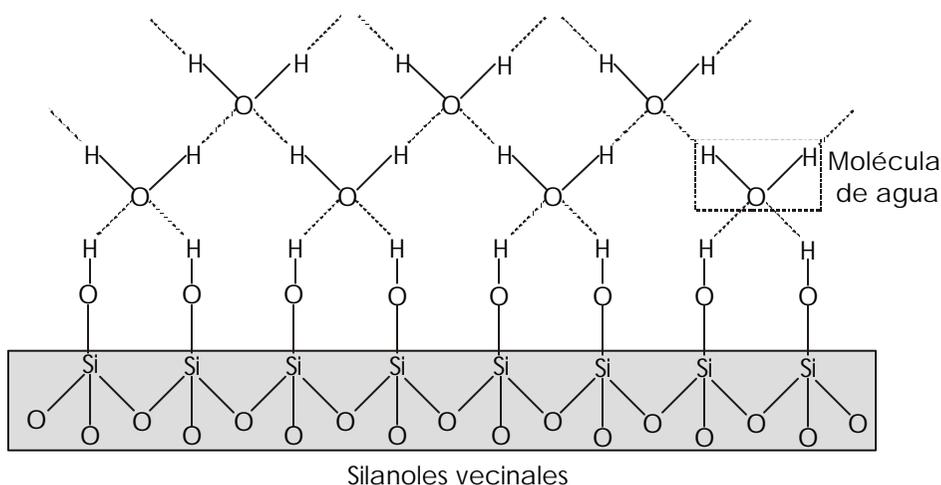


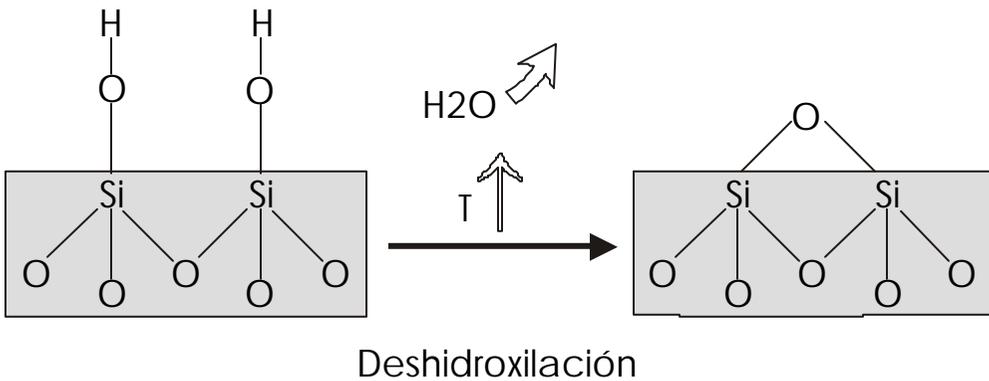
Figura II.8. Modelo bidimensional de la estructura de las capas de agua que se enlazan a la partícula en las zonas superficiales cubiertas de silanoles vecinales. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de la primera capa forman un enlace con el hidrógeno de los grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  (línea discontinua). Sobre esta primera capa, se adsorben más capas de agua.

## II. 5. Modificación térmica de la estructura de las esferas.

Las características internas y superficiales de las esferas SFB tienen una gran importancia en lo concerniente a la cristalización y propiedades ópticas de las muestras que se fabricarán a partir de ellas. El grado de hidratación, el número de

silanoles y la porosidad, y por tanto la densidad de masa  $\rho$  y el índice de refracción  $n$ , pueden modificarse a través de tratamientos térmicos.

La deshidratación y deshidroxilación mediante calcinaciones a vacío de distintos tipos de sílice ha sido exhaustivamente estudiada por L.T. Zhuravlev.<sup>25</sup> Por otra parte, M.D. Sacks and T.Y. Tseng<sup>17</sup> han realizado un análisis detallado de la evolución de la hidratación y densidad de esferas SFB con la temperatura de calcinación en aire. Ambos autores observan los mismos estadios en el proceso de modificación de la superficie y estructura interna, si bien en distintos rangos de temperatura debido a las diferencias de duración y atmósfera entre los tratamientos térmicos realizados. Como conclusión de estos trabajos se extrae que existe una primera fase de deshidratación, en la que se eliminan las capas de agua más externas, seguida de una segunda etapa de condensación de silanoles vecinales (deshidroxilación) en la que se genera agua. En la figura II.9 se muestra un modelo del proceso de deshidroxilación. Esto reduce el carácter hidrófilo de la superficie, hasta convertirla en hidrófoba ( $T \geq 650^\circ\text{C}$ ). A esta temperatura gran parte del agua atrapada en los poros internos de las esferas ha sido eliminada, siendo detectables con claridad distintos grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  aún sin condensar. De éstos, los aislados siguen presentes incluso a muy altas temperaturas ( $T=1100^\circ\text{C}$ ). M.D. Sacks and T.Y. Tseng observan un aumento lineal de la densidad de masa desde temperatura ambiente hasta  $T=800^\circ\text{C}$ , temperatura a la que se produce un aumento de la pendiente de la curva  $\rho$  vs.  $T$ . Esto parece indicar un descenso de la porosidad interna de las esferas asociada al proceso de deshidroxilación. Compararemos



nuestros resultados con los de estos autores.

Figura II.9. Modelo del proceso de deshidroxilación inducido térmicamente en las esferas SFB. Los silanoles vecinales o adyacentes condensan formándose un enlace siloxano.

## II. 6. Estudio de la deshidratación y la deshidroxilación.

Realizamos un estudio de los distintos grupos silanoles y de la hidratación de las esferas SFB sintetizadas, así como de su evolución con la temperatura, mediante espectroscopía de transmisión en el infrarrojo cercano. En este rango se detectan con claridad tanto las vibraciones asociadas al enlace O-H de los silanoles como las de las moléculas de agua ligadas a ellos. En la figura II.10 se muestran los espectros de transmisión obtenidos para las esferas SFB (a) a temperatura ambiente y calcinadas en aire durante tres horas a (b)  $T=400^\circ\text{C}$ , (c)  $T=600^\circ\text{C}$ , (d)  $T=650^\circ\text{C}$ , (e)  $T=700^\circ\text{C}$  y (f)  $T=950^\circ\text{C}$ . Las medidas se realizaron empleando un espectrofotómetro CARY5 operativo en el rango  $3000\text{ cm}^{-1} < \nu < 12500\text{ cm}^{-1}$  ( $3300\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ ). Los espectros corresponden a pastillas calcinadas obtenidas mediante el prensado de las esferas y posteriormente tratadas térmicamente. Las pastillas se prepararon sin añadir ninguno de los diluyentes sólidos típicamente empleados para estas medidas, como el KBr, ya que esto podría modificar su contenido en agua.

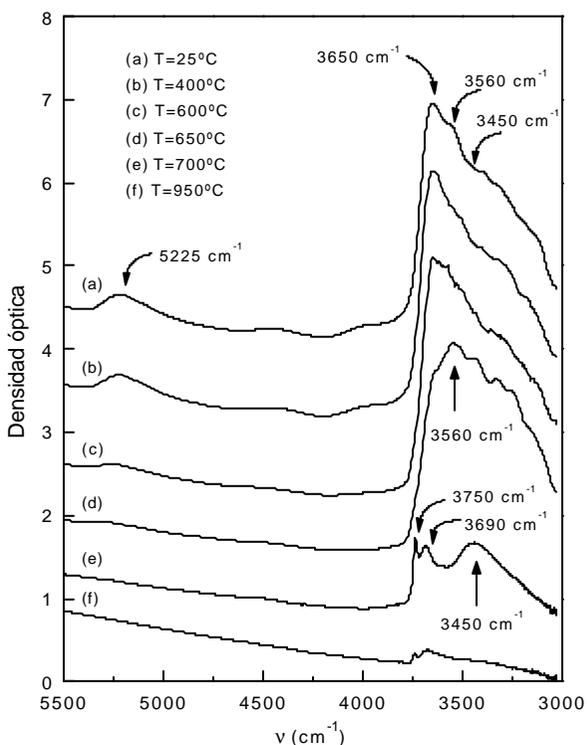


Figura II.10. Espectros de transmisión en la zona del infrarrojo cercano de esferas de sílice sometidas a distintos tratamientos térmicos. El efecto de los procesos de deshidratación y deshidroxilación se observa claramente en los espectros, que han sido desplazados verticalmente por claridad.

En la tabla II.2 se muestra una lista de los picos de absorción observados en nuestras esferas debidos a la presencia de grupos hidroxilo y agua, indicándose en cada caso el enlace al que lo hemos atribuido en función de lo descrito en la literatura científica al respecto.<sup>14,26,27</sup> Se indican únicamente los más relevantes, ya sea por su intensidad o por su posición en rangos de interés desde el punto de vista de las propiedades ópticas de la estructura ordenada que se obtendrá a partir de las esferas SFB.

Posición de la banda de absorción	Tipo de enlace
3450 cm <sup>-1</sup>	Moléculas de agua ligadas a los grupos ≡Si-OH mediante enlaces de hidrógeno.
3540-3560 cm <sup>-1</sup>	O-H de los grupos ≡Si-OH adyacentes ligados entre sí mediante un enlace fuerte de hidrógeno.
3650-3660 cm <sup>-1</sup>	O-H de los grupos ≡Si-OH adyacentes ligados entre sí mediante un enlace débil de hidrógeno. O-H de los grupos ≡Si-OH internos.
3690 cm <sup>-1</sup>	O-H de los grupos ≡Si-OH internos y adyacentes, ligados entre sí mediante un enlace de hidrógeno. *
3745-3750 cm <sup>-1</sup>	O-H de grupos ≡Si-OH aislados.
5225 cm <sup>-1</sup>	Moléculas de agua ligadas a los grupos ≡Si-OH mediante enlaces de hidrógeno.
7090 cm <sup>-1</sup>	O-H de los grupos ≡Si-OH adyacentes ligados entre sí mediante un enlace de hidrógeno.

Tabla II.2. Bandas de absorción observadas en los espectros de transmisión en el infrarrojo cercano y el enlace a cuya vibración se atribuyen. (\* Esta asignación no ha sido extraída de la literatura. La realizamos en función de la estabilidad del pico observado frente a la rehidratación y por su proximidad a los picos atribuidos a silanoles internos). (Ver Apéndice I)

Los procesos de deshidroxilación provocan modificaciones en la porosidad de la estructura, que se reflejan en variaciones de la densidad de masa y el índice de refracción. Por esto, además de los espectros de transmisión infrarroja, obtuvimos el valor del índice de refracción promedio ( $n$ ) midiendo la densidad óptica de suspensiones de esferas SFB dispersas en mezclas de agua y glicerina, de tal modo que se pudiera variar el índice de refracción del medio ( $n_m$ ). La intensidad de la luz transmitida será máxima cuando  $n=n_m$ . En la figura II.11 se muestran los resultados

de las medidas de ajuste de índices para esferas sin calcinar y calcinadas a 700°C y 950°C durante tres horas en aire.

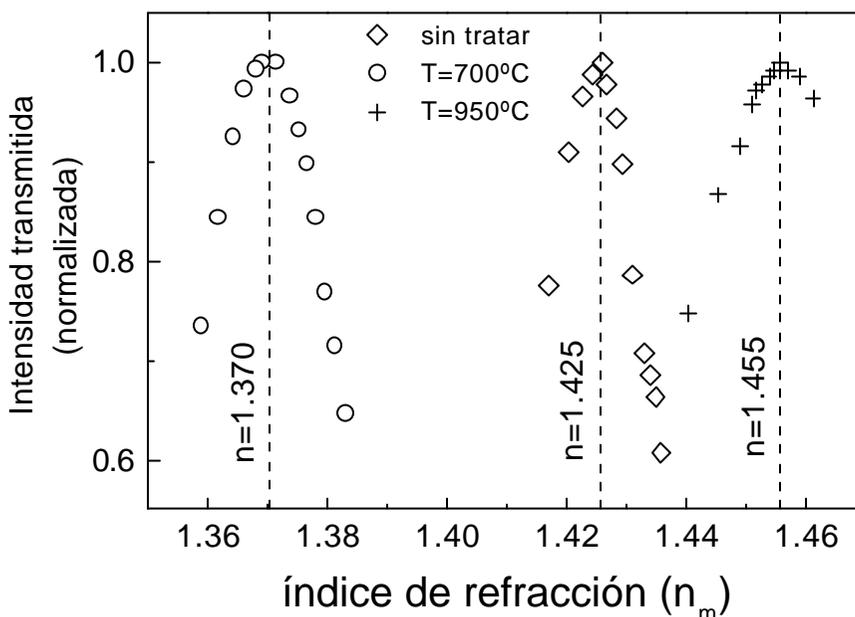


Figura II.11. Intensidad transmitida por distintas suspensiones de esferas sin tratar (diamantes) y calcinadas a T=700°C (círculos) y T=950°C (cruces). Cada punto en la gráfica corresponde a una composición distinta del medio (glicerina+agua) y por tanto a un valor distinto del índice de refracción  $n_m$ . Cuando el valor del índice de refracción del medio coincide con el de las esferas (ajuste de índices), la intensidad transmitida es máxima. *Experimento realizado por F. García-Santamaría.*

La presencia de microporos internos en las esferas, en los que puede haber agua atrapada, da lugar a que el índice de refracción de las partículas sea menor al de una sílice amorfa densa. De hecho, en las esferas sin tratar, el ajuste de índices se produce para  $n=n_m=1.425\pm 0.005$ . Este resultado es coherente con el promedio entre los valores obtenidos en la referencia [18] para el centro y la periferia de la esfera.

En el apéndice 1 se realiza un análisis en detalle de lo observado, estableciéndose una relación entre los espectros de transmisión infrarroja y las medidas de ajuste de índices. Señalaremos aquí únicamente las conclusiones de este estudio. En las condiciones en que realizamos nuestros tratamientos térmicos (en aire durante tres horas), entre 400°C y 700°C tiene lugar la deshidroxilación superficial y la deshidratación superficial e interna. Estos procesos van acompañados de un descenso del índice de refracción, debido posiblemente a un aumento de la porosidad interna de las esferas, lo que contradice lo descrito en la referencia [17]. A temperaturas superiores se produce la condensación de los silanoles internos y, aparentemente, un aumento de la densidad de las partículas debido a la oclusión de

los microporos, que se refleja en el aumento del índice de refracción. Como se verá en el capítulo IV, todas estas modificaciones físico-químicas y estructurales inducidas térmicamente, resumidas en la tabla II.3, permitirán variar de manera controlada las propiedades ópticas de las estructuras ordenadas obtenidas a partir de las esferas SFB. Por otra parte, las bandas de absorción observadas en las esferas sin tratar o tratadas a bajas temperaturas imponen una limitación para el uso de estas como componentes de una estructura ordenada con propiedades de cristal fotónico, ya que impedirán la propagación de la luz a través de las esferas en el rango del infrarrojo cercano. En este sentido, los tratamientos térmicos se presentan como una solución a este problema.

Temperatura de calcinación	Modificaciones inducidas	
25°C-700°C	Deshidroxilación superficial. Deshidratación superficial e interna	Descenso del índice de refracción
700°C-950°C	Deshidroxilación interna	Aumento del índice de refracción

Tabla II.3. Resumen de los procesos que tienen lugar al calentar las esferas SFB según los espectros de transmisión infrarroja y los experimentos de ajuste de índices.

## II.7. Conclusiones.

**Se han obtenido esferas de SiO<sub>2</sub> coloidal de tamaño controlado entre 200nm y 650 nm con una estrecha distribución de tamaños ( $\leq 5\%$ ) mediante el método de Stöber-Fink-Bohn.**

**Se ha demostrado como mediante tratamientos térmicos es posible modificar las características estructurales de las esferas sintetizadas, lo que permitirá controlar las propiedades de las estructuras obtenidas a partir de ellas.**

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Se puede encontrar una revisión de numerosos métodos para obtener partículas de distintos materiales y su caracterización estructural en: E. Matijevic. *Langmuir* **10**, 8 (1994)
- [2] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [3] A.K. Van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij. *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 354 (1981).
- [4] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski. *J. Non-crystalline Solids* **104**, 95 (1988).
- [5] M.T. Harris, R.R. Brunson, C.H. Byers. *J. Non-crystalline Solids* **121**, 397 (1990).
- [6] G.H. Bogush, C.F. Zukoski. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 1 (1991).
- [7] A. van Blaaderen, A.P.M. Kentgens. *J. Non-crystalline Solids* **149**, 161 (1992).
- [8] L. Jelinek *et al.* *Langmuir* **8**, 2152 (1992).
- [9] Ch. Kaiser *et al.* En “*Fine Particles Science and Technology*”. Editado por E. Pelizzetti. Kluwer Academic Press, Netherlands. pp.71-84 (1996).
- [10] S.L. Chen, P. Dong, G. H. Yang. *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 268 (1997).
- [11] K. Lee, A.N. Sathyagal, A.V. McCormick. *Colloids Surf.* **144**, 115 (1998).
- [12] Véase, por ejemplo: K. Osseo-Asare, F.J. Arriagada. *Colloids Surf.* **50**, 321 (1990).
- [13] A. van Blaaderen, A. Vrij. *Langmuir* **8**, 2921 (1992).
- [14] R.K. Iler. “*The Chemistry of Silica*”. John Wiley and Sons, New York 1979.
- [15] “*The Colloid Chemistry of Silica*”. Advances in Chemistry Series **234**. Editado por H.E. Bergna. American Chemical Society, Washington 1994.
- [16] C.J. Brinker and G.W. Scherer. “*The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processes*”. Academic Press Inc., New York 1990.
- [17] M.D. Sacks, T.Y. Tseng. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 526 (1984).
- [18] A.K. van Helden, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 418 (1980).
- [19] La existencia de grupos silanoles superficiales fue por primera vez postulada en el año 1934 por V. Hofman, K. Endell, D. Wilm. *Angewan Chem.* **30**, 539 (1934). Posteriormente su predicción fue corroborada mediante numerosas técnicas experimentales.
- [20] L.T. Zhuravlev. *Langmuir* **3**, 316 (1987).
- [21] Acerca de la determinación teórica del número de grupos silanoles superficiales, puede encontrarse una interesante discusión en el capítulo 6 de la referencia [14].
- [22] C.G. Armistead *et al.* *J. Phys. Chem.* **73**, 3947 (1969).
- [23] K. Klier, A.C. Zettlemoyer. *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 216 (1977).
- [24] V. Bolis *et al.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 497 (1991).
- [25] L.T. Zhuravlev. *Colloids Surf.* **74**, 71 (1993).
- [26] H.P. Bohem. *Adv. Catal.* **16**, 226 (1966).
- [27] M. Ocaña, V. Fornés, C.J. Serna. *J. Non-Crystalline Solids* **107**, 187 (1989).

## Capítulo III

### Cristalización.

En el capítulo anterior se describió el método de obtención de esferas de  $\text{SiO}_2$  de tamaño controlado. El siguiente paso en la consecución de un ópalo artificial es ordenar las esferas sintetizadas en una estructura periódica. En nuestro caso, se optó por emplear como método de cristalización la sedimentación natural en agua.<sup>1,2</sup> Las partículas coloidales dispersas en un líquido interactúan con mayor o menor fuerza dependiendo de las características del medio y de su entorno más inmediato. Éste se ve modificado por la presencia de cargas superficiales o de grupos hidrófobos o hidrófilos. En las condiciones adecuadas, de manera similar a los átomos pero a una escala  $10^4$  veces mayor, se puede producir un cambio de fase de un estado amorfo a otro cristalino. Este fenómeno ha sido, y es aún actualmente, objeto de numerosos estudios.

La cristalización depende fuertemente de la uniformidad de tamaños de las partículas. Por ello, para la mayor parte de los estudios experimentales se han utilizado esferas de sílice o látex de diámetro comprendido entre 100 nm y 1000 nm, rango en el que es posible obtener una estrecha distribución de tamaños. Los cristales coloidales pueden formarse tanto en la propia suspensión como en el sedimento. El primer caso se da cuando las partículas, confinadas en un recipiente, interactúan fuertemente a larga distancia,<sup>3,4</sup> mientras que la cristalización del sedimento es propia de esferas duras o débilmente cargadas.<sup>5,6,7,8,9,10,11</sup>

En el primer apartado de este capítulo se presentarán las características más relevantes de las dispersiones de partículas de sílice en agua y su sedimentación. En los siguientes, se mostrarán las características y los resultados del proceso de cristalización.

#### III. 1. Estabilidad de los coloides: teoría DLVO.

Cuando se dispersan partículas coloidales en un líquido tienen lugar una serie de fenómenos que determinan la obtención de una suspensión estable. Se entiende por suspensión estable aquella en la que no tienen lugar procesos de agregación de las partículas (coagulación o floculación). La estabilización de una suspensión de partículas coloidales depende de las características de su superficie y del medio en el que se encuentran.<sup>12</sup>

Dependiendo del pH del medio, las partículas presentarán una mayor o menor carga superficial. Ésta será compensada por los iones y moléculas del medio, dando lugar a una distribución de los mismos alrededor de las partículas. Se distinguen dos tipos de iones en el entorno de las partículas. Los *iones determinantes de carga*, que controlan la carga superficial de las partículas. Los *contraiones*, que se encuentran en disolución en la vecindad de las partículas contrarrestan la carga de los iones

determinantes de carga. Por otra parte, cuando una partícula se desplaza en un medio arrastra con ella una parte del líquido que se encuentra a su alrededor. El plano que separa el líquido que se mueve con la partícula del restante se denomina plano de deslizamiento, y el valor del potencial electrostático en ese punto, potencial zeta ( $\zeta$ ). El pH para el cual el valor de  $\kappa = 0$  se denomina punto isoeléctrico (IEP). Según la variación del potencial electrostático generado por estas cargas, se distinguen dos capas alrededor de las partículas. Existe una primera capa en la que el potencial varía linealmente con la distancia desde la superficie de las esferas, denominada capa de Stern. Cuando el potencial comienza decaer exponencialmente con la distancia, comienza la llamada capa difusa o capa de Gouy, en la que se encuentra el plano de deslizamiento. En la figura III.1 se muestra un esquema de la doble capa que se crea alrededor de las partículas.

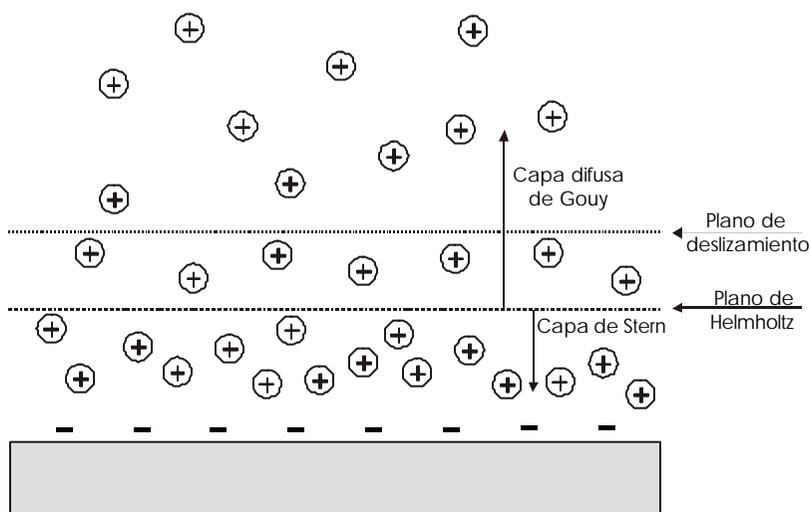


Figura III.1. Esquema de la doble capa que rodea a las partículas coloidales en suspensión. Suponemos una superficie (gris) cargada negativamente. Se representan únicamente los contraiones en la suspensión. El valor del potencial electrostático en el plano de deslizamiento es el denominado potencial *zeta*  $\zeta$ . La teoría DLVO explica la estabilidad de los coloides como el resultado de la repulsión entre las capas difusas de las partículas.

La teoría en la que se establecen los principios básicos de la estabilización de coloides basada en la interacción repulsiva entre las capas difusas o de Gouy de las partículas fue desarrollada inicialmente por Derjaguin y Landau<sup>13</sup> y posteriormente ampliada por Verwey y Overbeek,<sup>14</sup> por lo que comúnmente se denomina teoría DLVO. Según ésta, la fuerza neta entre partículas coloidales es el resultado de la suma de las interacciones repulsivas entre las capas de Gouy y las atractivas de tipo London-Van der Waals (o *dispersivas*) resultantes de las fluctuaciones de las nubes

electrónicas de los átomos que se encuentran en la superficie de las esferas. En el apéndice 1 se pueden encontrar las expresiones matemáticas de estas interacciones y más comentarios acerca de ellas.<sup>15</sup>

Teniendo en cuenta únicamente estas interacciones, se observa que las fuerzas atractivas siempre predominan sobre las repulsivas a distancias muy cercanas a la superficie de las partículas, existiendo un profundo pozo de potencial. Tras éste, aparece una barrera repulsiva tras la que puede o no haber un mínimo secundario. En la figura III.2 se muestra un ejemplo de una curva de energía potencial de interacción ( $E$ ) frente a la distancia entre las superficies de las partículas ( $r$ ).

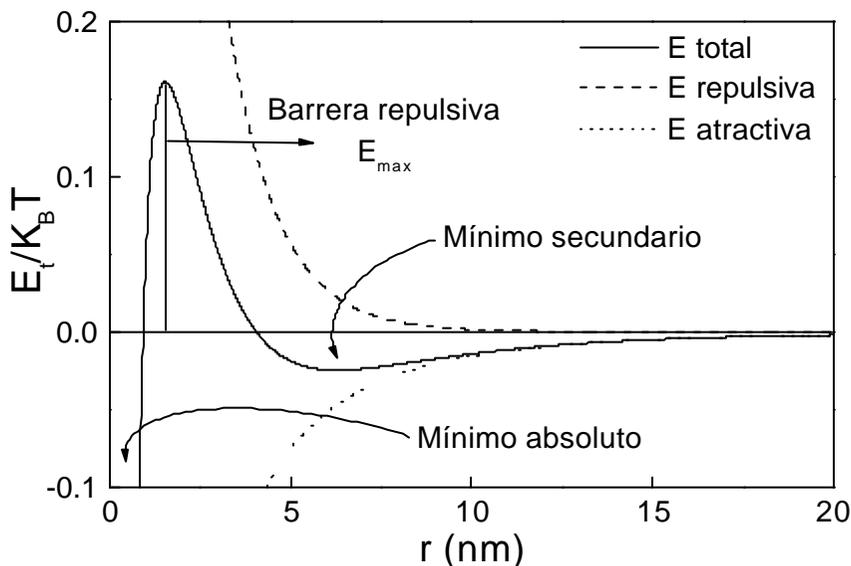


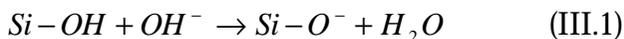
Figura III.2 Curva de la energía potencial entre dos partículas según la teoría DLVO. Los mínimos primario y secundario pueden provocar que las partículas se adhieran al chocar. En ausencia de otras interacciones, la pérdida de estabilidad de los coloides tendrá lugar cuando la energía térmica de las partículas no sea suficientemente alta como para superar estos pozos de potencial.

En este marco, la floculación o pérdida de estabilidad del coloide sucede cuando al chocar dos partículas éstas tienen una energía térmica suficiente como para superar la barrera repulsiva ( $E_{max}$ ) y caer en el pozo de potencial atractivo. En general, se considera que existe una alta probabilidad de agregación en una colisión si se cumple  $E_{max} \lesssim 10 \cdot k_B \cdot T$ . Por otra parte, si la barrera es tan alta que las partículas no pueden superarla, también pueden formarse agregados por la aparición de mínimos secundarios, de cuya profundidad dependerá que el coloide pierda la estabilidad o que las partículas permanezcan dispersas. Esta teoría ha permitido explicar la estabilidad o floculación/coagulación de las dispersiones coloidales de distintos materiales en función de los rangos de pH y de la concentración de sales en el medio. Sin embargo, no ha sido aplicada con éxito a la sílice coloidal, salvo en

condiciones muy determinadas, en las que ésta se comporta como un coloide “convencional”. Resumimos a continuación las características más relevantes descritas para las suspensiones acuosas de sílice<sup>16,17,18,19,20</sup>.

### III. 2. Dispersiones coloidales acuosas de sílice hidroxilada.

Una de las características más sorprendentes de los coloides acuosos de sílice hidroxilada es que son estables en ausencia de carga superficial, es decir, cuando los silanoles superficiales se encuentran sin ionizar, lo que sucede cuando la dispersión presenta un  $\text{pH} \approx 3$  ( $\zeta = 0$  punto isoelectrico). Este comportamiento se ha observado para partículas de pequeño tamaño ( $< 50\text{-}100$  nm) obtenidas mediante diversos métodos, incluido el SFB. En estas condiciones, la teoría DLVO predice la floculación provocada por la ausencia de fuerzas repulsivas electrostáticas, lo que está en desacuerdo con las observaciones experimentales. Por otra parte, son también estables cuando las superficies presentan una alta carga superficial, lo que ocurre a pH básico. En estas condiciones, los iones determinantes de carga son los  $\text{OH}^-$  del medio y la mayor parte de los silanoles se encuentran disociados:



Así, la estabilidad observada, según teoría DLVO, sería el resultado de la repulsión entre partículas debida a la elevada densidad de carga superficial. Sin embargo, la estabilidad se mantiene cuando hay una alta concentración de sales en el medio, lo que inhibe la interacción repulsiva y debería, según la teoría DLVO, provocar la floculación del sistema. Por tanto, la sílice coloidal también se comporta anómalamente a pH básico. A pHs intermedios, se observa una tendencia a la agregación, lo que tampoco explica la teoría DLVO.

Estos fenómenos demuestran que no es posible establecer una correlación directa entre la carga superficial de la sílice coloidal y su estabilidad, hecho en el que se sustenta la teoría DLVO. Sin embargo, es importante destacar que la mayor parte de las conclusiones expuestas en los párrafos anteriores ha sido obtenida de estudios realizados en dispersiones de partículas de tamaño muy inferior al de las esferas SFB sintetizadas por nosotros. De hecho, apenas existen, en la literatura científica, datos acerca de la estabilidad de suspensiones de esferas SFB en el rango de diámetros  $f > 200$  nm. R. D. Harding señala que las dispersiones de esferas SFB cuyo diámetro es del orden de algunas centenas de nanómetros presentan una tendencia a comportarse como un coloide tipo DLVO.<sup>19</sup> Este autor observa la floculación de partículas de diámetro promedio  $f = 320$  nm alrededor del punto isoelectrico, presentando un rango de estabilidad  $4.6 \leq \text{pH} \leq 8.6$ , consistente con las predicciones de la teoría DLVO. Sin embargo, observa que las dispersiones de partículas SFB de  $f = 100$  nm son estables incluso a pH muy ácido, lo que indica que a ese tamaño el comportamiento del coloide vuelve a ser anómalo.

En nuestro caso, observamos la floculación de partículas SFB con diámetros comprendidos entre 200-550 nm a  $\text{pH} \approx 4$ , coincidiendo con las observaciones de R. D. Harding. Comprobamos la estabilidad de las distintas dispersiones en el rango  $4 \approx \text{pH} \approx 11$ . A pH intermedio ( $\text{pH} \approx 5-6$ ), aunque las dispersiones eran estables, detectamos cierta tendencia de las partículas a adherirse cuando sedimentaban y permanecían en contacto, lo que no ocurría en el resto del rango de pH en el que el coloide era estable. Esto se refleja en la dificultad para volver a dispersar las partículas sedimentadas a  $\text{pH} \approx 5-6$ .

Existe aún una cierta controversia en cuanto a qué procesos concretos determinan el comportamiento anómalo de la sílice, así como su variación en función del tamaño de partícula. El modelo generalmente aceptado, propuesto por P. C. Carman<sup>21</sup> y posteriormente desarrollado por R. K. Iler<sup>22</sup> y otros autores,<sup>17,20</sup> explica los distintos rangos de estabilidad y floculación de la sílice en función de sus especiales características superficiales.

Según éste, la estabilidad en el punto isoelectrico tiene su origen en el carácter hidrófilo de las superficies de sílice hidroxilada. Como resultado de los enlaces de hidrógeno entre los abundantes grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  superficiales y las moléculas de agua del medio, las partículas se recubren de capas de agua. Surgen entonces fuerzas repulsivas de corto alcance entre las partículas que tienen un efecto estabilizador de las fuerzas atractivas, responsables de la pérdida de estabilidad del coloide según DLVO.

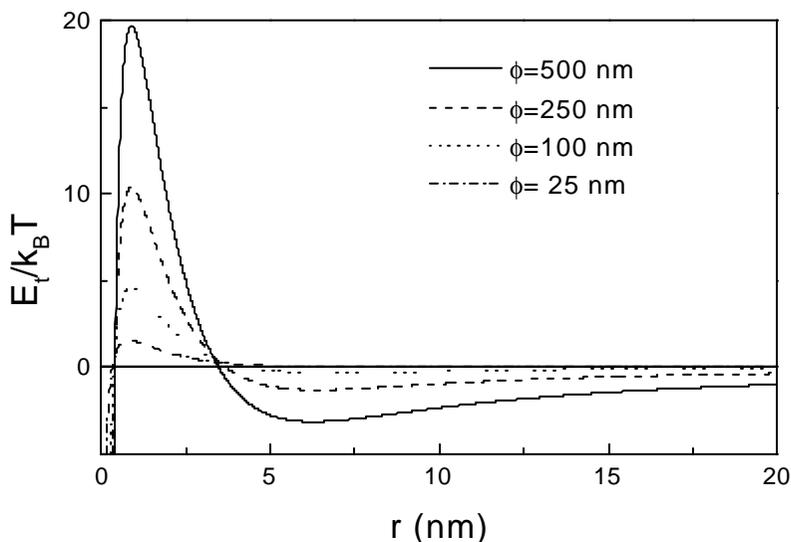


Figura III.3. Energía potencial entre dos esferas de  $\text{SiO}_2$  en agua frente la separación entre sus superficies. Suponemos un potencial  $z=20$  mV y una concentración 0.1M de KCl en el medio. Se observa que tanto la barrera repulsiva (dependiente de la carga superficial) como el mínimo secundario (de origen dispersivo) aumentan con el tamaño de partícula.

Este fenómeno está favorecido por la debilidad, con respecto a otros coloides, de las fuerzas atractivas entre partículas en el caso de la sílice (ver apéndice 2). Sin embargo, las energías de tipo DLVO, tanto atractivas como repulsivas, aumentan con el tamaño de partícula. Fijos el resto de parámetros, un incremento del tamaño provoca una mayor barrera repulsiva y un mínimo secundario más profundo. Ésto se muestra en la figura III.3, en donde se representa la energía total de interacción según DLVO para esferas de SiO<sub>2</sub> de distinto diámetro. Si bien no ofrecen una descripción realista del sistema (en la que habría que incluir el efecto de la hidratación superficial, el apantallamiento, etc...), las curvas de la figura III.3 indican que la inhibición de las fuerzas DLVO será tanto más difícil cuanto mayor sea el diámetro de las partículas dispersas. Ésta puede ser la razón de la tendencia observada de las partículas SFB de  $f > 200$  nm a presentar un comportamiento más acorde con la teoría DLVO que las de tamaño inferior.

El modelo de Carman-Iler explica la inestabilidad de los coloides de sílice a pHs intermedios ( $4 \lesssim \text{pH} \lesssim 6.5$ ). En estas condiciones, coexisten sobre la superficie de las esferas grupos silanoles ionizados  $\equiv \text{Si-O}^-$  y sin disociar  $\equiv \text{Si-OH}$ . Esto da lugar a que, al producirse una colisión entre partículas, éstas se adhieran como resultado de la reacción entre ambos tipos de grupo, lo que da lugar a la formación de enlaces siloxano.



La fuerza de adhesión entre partículas de sílice de 25 nm en este rango de pH ha sido recientemente medida, corroborando la formación de este tipo de enlaces.<sup>23</sup>

En nuestro caso, observamos que, al contrario que la sílice de menor tamaño, las esferas SFB de diámetro superior a 200 nm son estables en este rango intermedio de pH. Esto puede atribuirse, en parte, a la aparición de nuevas fuerzas repulsivas (de mayor intensidad que en las partículas pequeñas) debido a la presencia de carga superficial. Además, en este rango aún hay que tener en cuenta el posible efecto de pantalla de las fuerzas de hidratación, ya que parte de los silanoles sin disociar pueden encontrarse ligados a moléculas de agua. Además, la capacidad de hidratación de las esferas SFB es superior al de otros tipos de sílice, por su elevada densidad de grupos  $\equiv \text{Si-OH}$  superficiales. La adherencia observada entre partículas en el sedimento puede entenderse como el resultado de la formación de enlaces siloxano entre ellas, favorecida por el contacto durante un tiempo prolongado.<sup>20</sup>

A pHs superiores ( $\text{pH} \gtrsim 6.5$ ), tanto los coloides de pequeño tamaño de partícula como las dispersiones de esferas SFB son estables. A pH básico, la mayoría de los silanoles se encuentran disociados (ver ecuación III.1). El modelo Carman-Iler explica la estabilidad en este rango por la imposibilidad de formación de enlaces siloxano entre partículas. Sin embargo, el comportamiento frente a la concentración de sales en el medio es aún objeto de debate y ha dado lugar a varios modelos alternativos.<sup>24</sup> En el caso que nos interesa, las esferas SFB de diámetro

$200 < f < 550 \text{ nm}$ , la teoría DLVO predice la aparición de intensas fuerzas repulsivas de largo alcance en este rango de pHs. Si bien esto explicaría la estabilidad de las dispersiones, implicaría a la vez la formación de cristales coloidales en la propia suspensión, si la concentración fuera muy alta, o en el sedimento, con enormes parámetros de red,<sup>3</sup> lo que no se observa experimentalmente.

Rango de pH	Dispersión de esferas SFB ( $\phi > 200 \text{ nm}$ )
Ácido ( $\approx$ punto isoelectrico)	Inestable
Intermedio ( $4 \lesssim \text{pH} \lesssim 6.5$ )	Estable en suspensión. Tendencia a la adhesión en el sedimento.
Básico ( $6.5 \lesssim \text{pH} \lesssim 11$ )	Estable

Tabla III.1. Comportamiento de las dispersiones de esferas SFB sintetizadas en los distintos rangos de pH.

Estas observaciones, resumidas en la tabla III.1, apuntan hacia un modelo para la estabilidad de las dispersiones de esferas SFB grandes que combine las fuerzas presentes en la teoría DLVO, las características de la superficie (modelo de Carman-Iler) y la presencia de capas, ya sean de agua o de origen más complejo (como la propuesta en la referencia [24]) que disminuirían la carga superficial y darían lugar a otro tipo de fuerzas de repulsión. Parecen indicar, además, que las esferas SFB presentan un comportamiento efectivo de tipo esfera dura a pH básico, lo que tiene importantes consecuencias en el mecanismo de cristalización.

### III. 3. Evolución de la sedimentación.

La sedimentación de esferas SFB se llevó a cabo a partir de dispersiones estables ( $7 \lesssim \text{pH} \lesssim 9$ ) muy diluidas empleando como medio agua bidestilada. Los valores de pH a los que se realiza el proceso se obtienen como consecuencia de la presencia de moléculas  $\text{NH}_3$  remanentes del proceso de síntesis, que permanecen pese a los numerosos lavados a los que se someten las partículas. Los substratos sobre los que se depositaron las partículas estaban compuestos de polimetilmetacrilato (PMMA) pulido, presentando una rugosidad inferior a  $50 \text{ nm}$ , como se comprobó con un perfilómetro. El grosor final del sedimento depende de la cantidad de esferas dispersadas y del área del sustrato. En general, se dispersaron  $125 \text{ mg}$  de esferas en aproximadamente  $180 \text{ cm}^3$  de agua y se emplearon substratos circulares con un diámetro de alrededor de  $2 \text{ cm}$ . En todos los casos, la concentración inicial en volumen (relación entre el volumen ocupado por las partículas y el volumen total de la suspensión empleada) fue  $\Phi_0 \approx 0.0025$  ( $\sim 10^{10}$  esferas/ $\text{cm}^3$ ).

La sedimentación natural ( $g=9.8 \text{ m/s}^2$ ) da lugar a un gradiente de la densidad de partículas en la suspensión. Estas se van acumulando en la parte inferior del tubo, pudiéndose distinguir, de abajo arriba, el sedimento en formación, la suspensión de partículas y el líquido sobrenadante.

Debido a la compensación entre las fuerza de gravedad, por una parte, y la de flotación y viscosa (Fuerza de Stokes), por otra, las esferas SFB en la zona de la suspensión caen a una velocidad constante, cuya expresión es:

$$V_0 = \frac{\Delta r \cdot g \cdot f^2}{18 \cdot h} \quad \text{(III.3)}$$

en donde  $\Delta r$  es la diferencia de densidad de masa entre las partículas y el medio,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $h$  la viscosidad del medio y  $f$  el diámetro de las partículas. Una esquema del proceso de sedimentación junto con las curvas que hemos obtenido experimentalmente para la altura de la zona de suspensión frente al tiempo se muestran en la figura III.3. De su pendiente se extrae el valor de  $V_0$ , que coincide con el valor predicho por la ecuación (III.3). El cumplimiento de la ley de Stokes indica, por un lado, que los valores del número de Reynolds (cociente entre efectos inerciales y viscosidad) en la suspensión son muy bajos y, por otro, que las esferas no presentan interacciones a larga distancia.

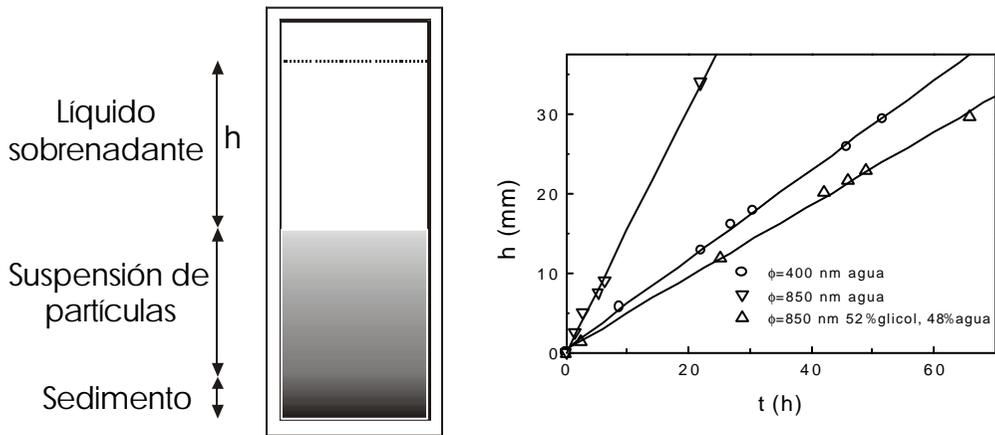


Figura III.4 Esquema del proceso de sedimentación y curvas de la evolución de la altura del líquido sobrenadante ( $h$ ) frente al tiempo ( $t$ ). De la pendiente de las rectas que ajustan  $h$  vs.  $t$  se extrae la velocidad de caída de las partículas, que coincide con lo predicho por la ley de Stokes. Se muestran resultados para esferas de distintos diámetros y en distintos medios. Variando la viscosidad del medio es posible obtener la misma velocidad de sedimentación para distintas partículas.

Una vez depositadas, lo que sucede transcurridos de 5 a 21 días desde el comienzo de la sedimentación, dependiendo del diámetro de las esferas, retiramos

una parte del líquido sobrenadante y se introduce el tubo de sedimentación en una estufa a 60°C. De esta manera se completa el proceso de cristalización y secado del sedimento. Después de esto, es retirado cuidadosamente del sustrato, ya que su estabilidad mecánica es baja, lo que provoca que se rompa en pequeños trozos de alrededor de 1 cm<sup>2</sup>. Su grosor se varió entre 0.25 y 1 mm, si bien para algunas pruebas posteriores se obtuvieron sedimentos más finos. El hecho de que el sedimento permanezca suficientemente estable como para permitir su manejo, sin desmoronarse, indica la presencia de fuerzas que ligan unas partículas con otras, y que serán analizadas en los apartados y capítulos posteriores.

Aquellos sedimentos formados por esferas de diámetro comprendido entre 200 nm y 300 nm presentaban fuertes colores al retirarlos del sustrato, mientras los de esferas de mayor tamaño eran algo menos iridiscentes. Esto es un indicio de la existencia de orden en la estructura, que da lugar a difracción Bragg de la luz visible como ocurre para los ópalos naturales.

#### III.4. Análisis estructural del sedimento.

La existencia de orden en el sedimento seco se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy JEOL 6300) y espectroscopía óptica de transmisión (espectrofotómetro CARY5) en la región del visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Analizamos un gran número de sedimentos, formados por esferas de distintos tamaños depositadas en agua.

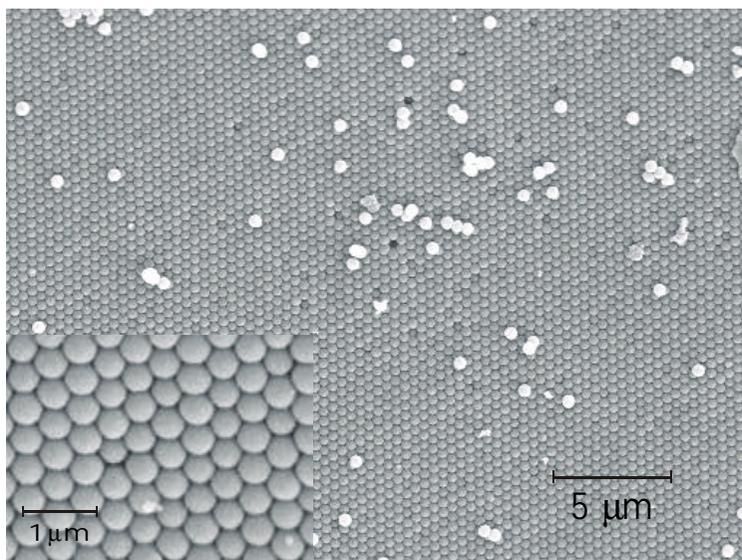


Figura III.5. Imagen SEM de la superficie externa superior del sedimento. Se observa la disposición en una red triangular con orden a largo alcance de las esferas de SiO<sub>2</sub> (426±14 nm).

Al estudiar al microscopio la superficie externa de las muestras formadas por esferas de diámetro  $200 \text{ nm} < f < 550 \text{ nm}$ , sedimentadas y secadas en agua pura, se observa que presentan una distribución compacta triangular de esferas con orden a largo alcance, como el que se observa en la figura III.5, correspondiente a esferas de diámetro promedio  $f=426 \text{ nm}$ . De esta cara cristalina no es posible extraer información del orden tridimensional, ya que en principio puede corresponder a cualquiera de las formas posibles para un empaquetado compacto de esferas. Una vez que se han apilado dos capas de esferas (secuencia AB), las esferas de la tercera pueden colocarse en los huecos tipo 'A' o en los tipo 'C' de la segunda capa (ver figura III.6). Así, el sucesivo apilado de las capas de esferas puede dar lugar bien a una secuencia 'ABABAB...', lo que correspondería a una estructura hexagonal compacta (HCP), bien a una 'ABCABC...', correspondiente a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), o, lo que *a priori* parece más probable, a diferentes mezclas de ambas o a un sistema aleatorio. La superficie ordenada que se muestra en la figura III.6 puede, por tanto, etiquetarse como la cara (111) de una estructura FCC compacta, la (0001) de una HCP o, simplemente, como la cara externa de una mezcla de ambas estructuras o incluso de un apilado aleatorio.

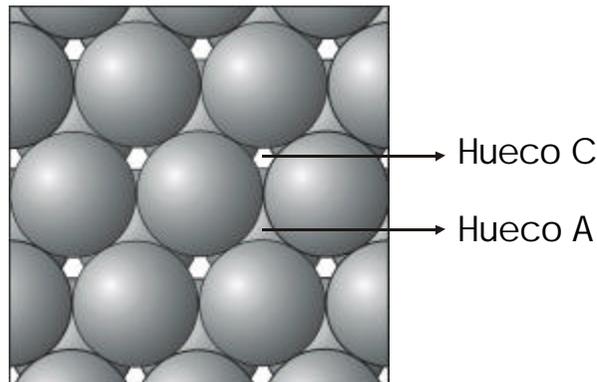


Figura III.6. Esquema del apilado de dos capas de esferas y de los distintos tipos de huecos en los que puede asentarse una tercera. Según el tipo de hueco ocupado por las esferas de la siguiente capa se obtendrá una estructura HCP (secuencia ABABAB...), FCC (ABCABC...) o un apilado desordenado (mezcla de ambas o aleatorio).

La información acerca de la estructura tridimensional se obtuvo mediante la observación de las superficies internas resultantes de fracturar las muestras. Al hacer esto, se pudieron observar distintos tipos de caras cristalinas. Todas ellas eran compatibles exclusivamente con una estructura FCC. En la figura III.7(A), se muestra una imagen frontal de una superficie interna que presenta una red cuadrada, que puede únicamente corresponder a una cara de la familia  $\{100\}$  de una estructura FCC, ya que no existen superficies con esa clase de periodicidad en una HCP. La figura III.7(B) muestra una superficie interna en la que las esferas del

plano superior se disponen en una red de tipo rectangular. En ésta, las partículas están separadas por una distancia igual a un diámetro de esfera ( $f$ ) en una dirección y  $\sqrt{2}f$  en la perpendicular (medido en las imágenes). En este caso, si existen ordenamientos similares en una estructura HCP, pero el cociente entre ambos lados del rectángulo es  $\sqrt{8/3}$ . La relación de  $\sqrt{2}$  observada permite asignar las superficies rectangulares observadas a caras tipo  $\{110\}$  de una estructura FCC, en concordancia con el resto de planos cristalinos observados. Los planos  $\{110\}$  se encuentran con poca frecuencia, contrariamente a lo que ocurre con los  $\{111\}$  o  $\{100\}$ , debido a su menor densidad lo que disminuye la probabilidad de que se cree una superficie libre de ese tipo al fracturar la muestra. La figura III.7(C) muestra una superficie interna en la que las esferas están dispuestas en una red triangular. Esta cara es morfológicamente equivalente a la superficie de crecimiento pero está orientada en una dirección que forma un ángulo de  $70.5^\circ$  con la cara  $\{111\}$  externa. Nuevamente, no es posible encontrar en una estructura HCP, una vez determinada su dirección (0001), superficies con este ordenamiento. Por tanto, las redes triangulares observadas corresponden a las distintas caras de la familia  $\{111\}$  de un sistema FCC. En la figura III.7(D) se muestra una imagen típica del interior del sedimento, en la que se pueden observar distintas caras cristalinas. En la imagen, se ve un vértice formado por dos planos de tipo  $\{111\}$  (red triangular) y un plano de tipo  $\{100\}$  (red cuadrada).

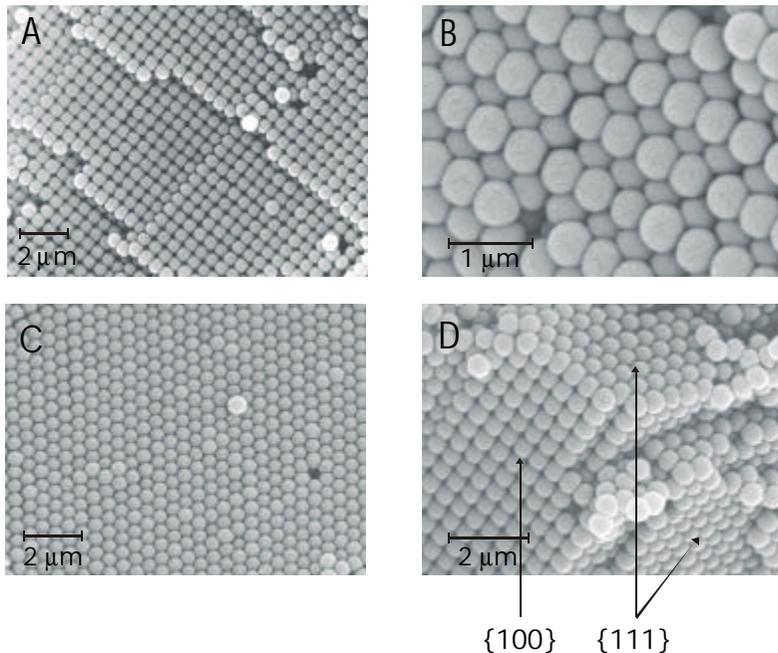


Figura III.7. Imágenes SEM de distintas caras cristalinas observadas en las superficies internas de las muestras obtenidas al fracturarlas. Todas ellas son únicamente compatibles con una estructura FCC. (A)  $\{100\}$ , (B)  $\{110\}$ , (C)  $\{111\}$ , (D) Orientación relativa de algunos de los planos observados. (426±14)

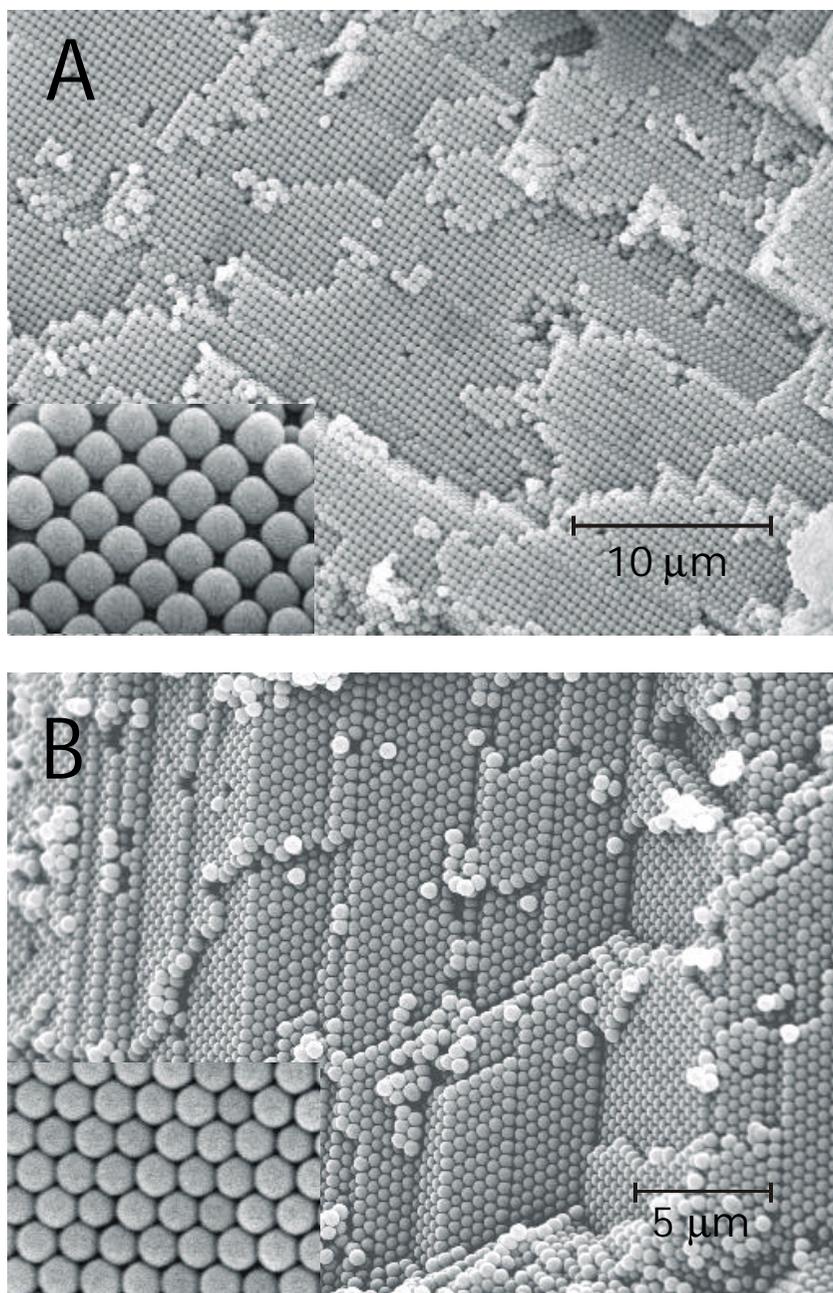


Figura III.8. Dominios (A)  $\{100\}$  y (B)  $\{111\}$  observados en las superficies internas de un sedimento cristalino formado por esferas de  $426 \pm 14$  nm. La coherencia en la ordenación se mantiene a lo largo de todo el campo mostrado, en el que también se aprecian terrazas entre distintos planos cristalinos.

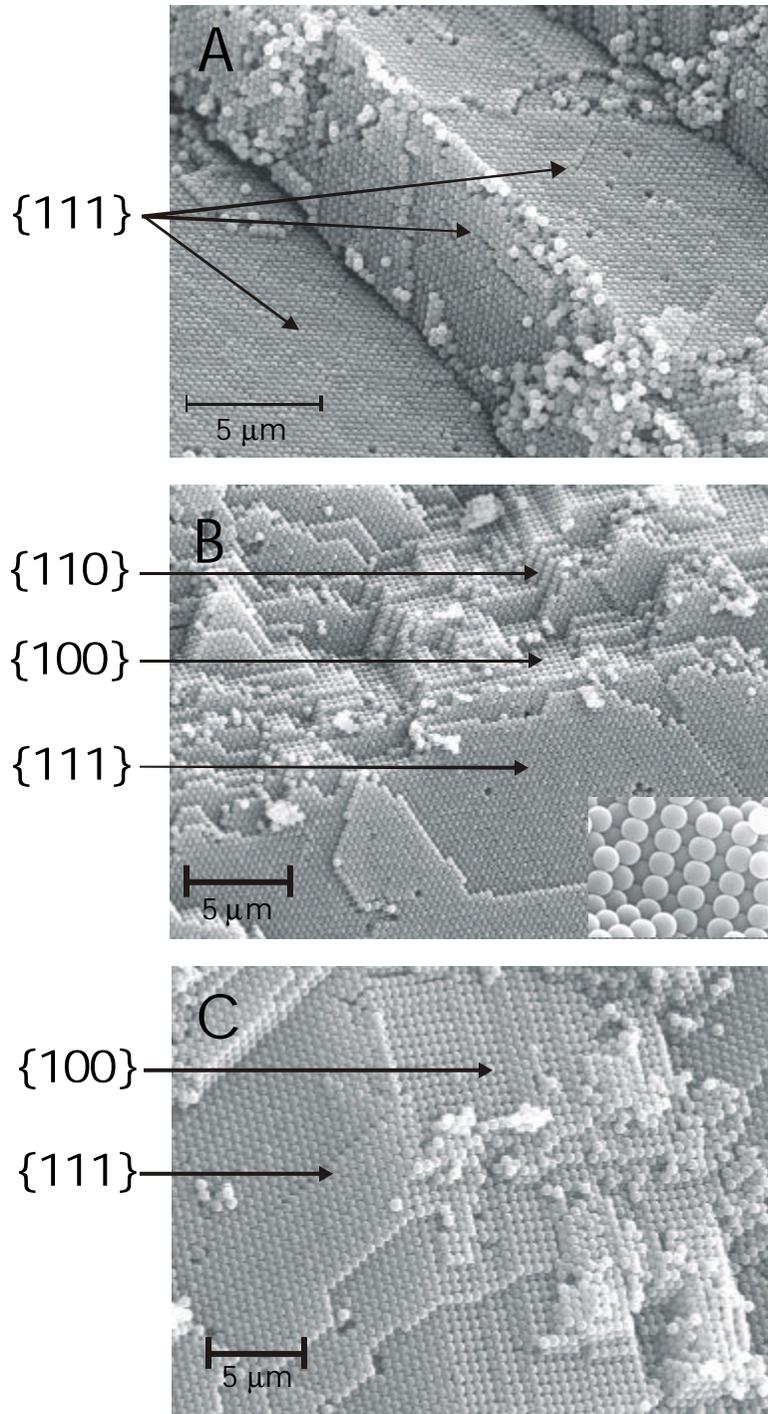


Figura III.9. Aspecto de las superficies internas tras la fractura de sedimentos obtenidos a partir de suspensiones de esferas de distintos tamaños ( $\phi=282$  nm, 448 nm, 480 nm). Se observan, en todas las imágenes, distintos planos cristalinos de tipo FCC.

Análogamente a lo que sucede al fracturar un cristal formado por átomos, es posible observar terrazas entre los distintos planos cristalinos. Por otra parte, la presencia de vastos dominios, en algunos casos de hasta cientos de micras, demostró que el orden observado a largo alcance en la superficie externa se mantiene en la estructura tridimensional. En la figura III.8(A) se muestra una vista frontal obtenida a bajos aumentos de una superficie interna de tipo  $\{100\}$ , en donde la coherencia de la red se extiende todo a lo largo de la imagen y más allá. En estos planos, cada esfera de un plano se sitúa entre cuatro del plano inmediatamente inferior. Esto confirma, una vez más, el ordenamiento en una estructura FCC. En la figura III.8(B) se enseña una amplia zona en la que se pueden ver distintas terrazas  $\{111\}$ . En ambos casos, se pueden observar vacantes o dislocaciones, como ocurre en los sólidos cristalinos atómicos.

La cristalización FCC se confirmó para distintos sedimentos formados por esferas de entre 200 nm y 500 nm depositadas en agua pura y secadas a una temperatura de 60°C. Se realizó un estudio exhaustivo de las superficies internas de cada uno de ellos, similar al presentado aquí para esferas de  $426 \pm 14$  nm. En la figura III.9 se muestran distintas imágenes a bajos aumentos de las fracturas de sedimentos formados por esferas de distintos tamaños. En todas ellas se observan extensos dominios cristalinos FCC.

El relieve irregular de las caras internas resultantes de la fractura de la muestra impide realizar una estimación fiable de la distribución de tamaños de los dominios tridimensionales a partir de medidas directas sobre las imágenes de SEM. Esto sí es posible, sin embargo, en el caso de las superficies externas (ver figura III.5). De su análisis obtenemos que el tamaño promedio de dominio  $(111)$  es de  $100 \times 100$  esferas para sedimentos formados por esferas de diámetro comprendido en el rango  $250 \lesssim f \lesssim 500$  nm. Las imágenes del interior de las muestras demuestran que este orden a largo alcance se propaga también en la tercera dimensión. A la vista de estas observaciones, parece, por tanto, razonable extender las estimaciones realizadas en dos dimensiones a la tercera, lo que implica que el dominio promedio FCC está formado por  $10^6$  esferas.

Fuera de ese rango de diámetros, el tamaño promedio de dominios es menor y su distribución más ancha. Para esferas de diámetro  $f \lesssim 250$  nm, la distribución de tamaños de esfera es ancha, lo que favorece la presencia de defectos de apilado y dificulta la propagación del orden, provocando la disminución del tamaño de dominio. El caso de las esferas de diámetro  $f \gtrsim 500$  nm es más complejo, no siendo atribuible el menor tamaño de dominio observado a la distribución de tamaños de esferas, ya que ésta es estrecha. La razón de la pérdida de orden reside en las características concretas del proceso de cristalización.

Por encima de 500 nm, se observa un rápido decrecimiento del tamaño de dominio a medida que aumenta el diámetro de esfera y, por tanto, aumenta la velocidad de sedimentación. Para esferas de diámetro  $f \gtrsim 550$  nm, la cristalinidad ya

es muy baja, obteniéndose sedimentos principalmente vítreos. Esto es patente en la figura III.10, en donde se muestran imágenes de las superficies (A) superior externa y (B) interna de un sedimento formado por esferas de diámetro  $850\pm 17$  nm. Se observa claramente la estabilización del sistema en un estado amorfo.

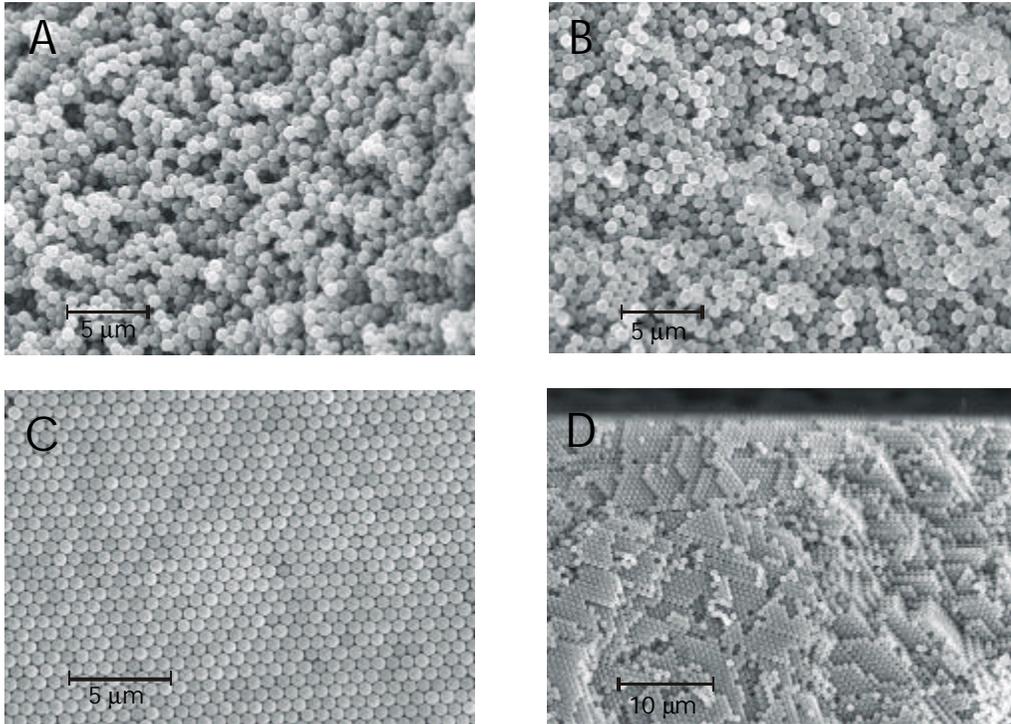


Figura III.10. Arriba, imágenes de las superficies (A) superior externa y (B) interna de un sedimento obtenido tras depositar esferas de  $\phi=850$  nm en agua y secar a  $60^{\circ}\text{C}$ . Abajo, las mismas esferas tras sedimentarlas en etilenglicol y secarlas a  $90^{\circ}\text{C}$ . Se observa, en este último caso, el excelente orden tanto en (C) la cara superior  $\{111\}$  como en (D) la superficie interna del sedimento resultante. En (D) se muestran distintos planos cristalinos FCC desde el borde de la muestra hacia su interior.

Recientemente, hemos encontrado una solución a este problema. Ésta consiste en la sedimentación de esferas de diámetro mayor de 550 nm en mezclas de etilenglicol y agua, en las que se dispersan con facilidad. La variación del medio estuvo motivada, en un principio, por la posibilidad que ofrecen estos líquidos de controlar la velocidad de sedimentación mediante la concentración relativa de la mezcla. En la figura III.10 se muestran las superficies (C) superior externa y (D) interna del sedimento de esferas de diámetro  $850\pm 17$  nm depositadas en una mezcla de 52% de etilenglicol y 48% de agua. La temperatura de secado es, en este caso, de  $90^{\circ}\text{C}$ , debido a la mayor temperatura de evaporación del solvente. Se observa como los resultados obtenidos son muy diferentes a los que se obtienen en agua pura para el mismo tamaño de esfera. Existen extensos dominios FCC similares a los

mostrados para esferas de diámetro  $250 \lesssim f \lesssim 500$  nm sedimentadas en agua pura y secadas a  $60^\circ\text{C}$ . La obtención de ópalos formados por esferas de gran tamaño mediante el uso de medios no acuosos de sedimentación se encuentra en sus primeros estadios, pero los resultados preliminares, aquí mostrados, demuestran que el método es adecuado. Esto amplía extraordinariamente las posibilidades de aplicación de las estructuras obtenidas en óptica, ya que el rango del espectro electromagnético en el que tendrán aplicación dependerá directamente del tamaño de las partículas que las formen.

Todo lo expuesto permite afirmar que, en las condiciones adecuadas, podemos obtener cristales coloidales con estructura FCC, similares a los ópalos naturales,<sup>25</sup> formados por esferas de diámetro comprendido en un amplio rango  $200 \lesssim f \lesssim 850$  nm. Los denominaremos, consecuentemente, *ópalos artificiales*.

Desde el punto de vista de su potencial aplicación como cristal fotónico, son varias las características que los hacen interesantes. Por un lado, el contraste dieléctrico existente entre el índice de refracción de las esferas de sílice SFB ordenadas y el aire de los intersticios permite suponer que las estructuras obtenidas difractarán la radiación que incida sobre ellas. Esta modulación periódica tridimensional tiene lugar en distancias similares o inferiores a la micra, lo que supone uno de los retos principales en el campo de los cristales fotónicos. Además, sus propiedades ópticas serán controlables a través de la elección adecuada del diámetro de las partículas.

### III. 5. Mecanismo de cristalización.

En este apartado se discutirán los distintos fenómenos que intervienen en el proceso de cristalización. Nos basaremos en los resultados teóricos más recientes concernientes a la estabilidad relativa de las distintas fases posibles, las investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo y lo reportado para otros sistemas coloidales en la literatura científica.

La cristalización de partículas coloidales de sílice en una estructura FCC exclusivamente es un resultado un tanto sorprendente. Tanto el empaquetado cúbico como el hexagonal son igualmente compactos y, en principio, igualmente favorables energéticamente, por lo que uno esperaría encontrar o una mezcla de ambas estructuras o un apilado aleatorio de capas de esferas. Sin embargo, de cálculos recientes realizados para esferas duras mediante simulación por L.V. Woodcock, se extrae como conclusión que la fase cúbica es la más estable de todas las posibles.<sup>26</sup> La diferencia de energía libre de Gibbs entre la estructura FCC y la HCP es únicamente de  $DG=0.005 \cdot R \cdot T/\text{mol}$ , lo que corresponde a 0.13 meV/partícula, a favor de la primera. Cálculos más recientes, realizados por el mismo autor, demuestran que este valor es aproximadamente  $-0.2$  meV/partícula.<sup>27</sup>

Por otra parte, la tendencia al ordenamiento en una estructura FCC, en condiciones de velocidad de deposición lenta, ha sido observada también experimentalmente tanto para esferas duras (latex estabilizado estéricamente)<sup>5</sup> como para esferas duras efectivas, representadas por la suma de un potencial de esfera dura y un potencial repulsivo electrostático de corto alcance.<sup>9</sup> Para estas últimas se ha calculado recientemente el diagrama de fases completo, y se ha encontrado que las otras fases estables posibles son la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o la amorfa, nunca la HCP.<sup>28</sup> Por tanto, la obtención de una estructura FCC es compatible con distintos tipos de interacción entre las esferas, lo que implica distintas distribuciones y valores de la carga superficial.

El primer obstáculo que se presenta a la hora de crear un modelo plausible del proceso de cristalización es el desconocimiento de las interacciones entre las esferas SFB. Esta dificultad está estrechamente relacionada con el comportamiento anómalo de la sílice coloidal, descrito en el apartado III.1.2 de este capítulo. Al pH al que se realiza la sedimentación ( $7 < \text{pH} < 9$ ), los silanoles superficiales de las esferas SFB deben encontrarse en su mayor parte ionizados. En estas condiciones, las fuerzas entre partículas, calculadas según la teoría DLVO, son repulsivas a muy larga distancia. Sin embargo, no observamos la formación de cristales cuando la concentración de partículas en ciertas zonas de la suspensión es ya muy alta, como ocurre en otros coloides con esas características. Tampoco se observaron desviaciones con respecto a la ley de Stokes, más allá de las predichas para partículas no interactuantes al aumentar la concentración en la suspensión inicial (Ley de Batchelor).<sup>29</sup> Ambas observaciones son consistentes con un sistema sin interacciones a largo alcance (esferas duras o esferas duras efectivas).<sup>30,9</sup> Este comportamiento podría tener su origen en la formación de una capa inerte como la descrita en la referencia [24].

En un intento de comprender la cristalización observada, R. Salvarezza y L. Vázquez, en colaboración con nuestro grupo, estudiaron la rugosidad de la superficie superior externa (111) de ópalos artificiales de distinto grosor formados por esferas de  $448 \pm 6$  nm. La motivación de esta investigación reside en que la dinámica y la estructura de esta superficie de crecimiento están determinadas por el mecanismo de ordenamiento de las partículas que la forman.<sup>31</sup> Mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se obtuvieron imágenes y perfiles de distintas áreas para cada grosor de muestra. El análisis de los datos obtenidos se realizó utilizando los resultados de la teoría de escalamiento dinámico y se encontró que el crecimiento de los ópalos artificiales podía describirse mediante la ecuación continua de Edwards-Wilkinson.<sup>32</sup> La validez de esta ecuación para explicar el proceso de cristalización de las esferas SFB supuso la primera comprobación experimental de ese modelo.<sup>33,34</sup> Implica, por un lado, la ausencia de interacciones entre las partículas durante su ordenación y, por otro, que el crecimiento ocurre muy cerca del equilibrio, de tal modo que las partículas se depositan de una manera aleatoria y difunden en el sedimento hasta encontrar su posición de mínima energía,

proceso al que se denomina relajación superficial. Esto es posible únicamente si la velocidad de las partículas debida a la agitación térmica es mayor que la velocidad a la cual se depositan, lo que les permite rastrear distintas posiciones hasta encontrar la más favorable energéticamente.

Todas las observaciones indican, por un lado, la ausencia de interacciones a largo alcance entre las esferas SFB y, por otro, un crecimiento muy cercano al equilibrio. Por tanto, no sólo la estructura final de los ópalos obtenidos es consistente con las conclusiones que se extraen del modelo de Woodcock, sino que también las premisas en que se asienta parecen cumplirse en las condiciones en las que realizamos la sedimentación. Esto nos permite, al menos como aproximación, emplear otros modelos desarrollados para explicar la cristalización de esferas duras, que nos ayuden a comprender los resultados obtenidos.

K.E. Davis *et al.*<sup>7</sup> han realizado un estudio detallado de la cristalización mediante sedimentación natural en ciclohexano de esferas duras, obtenidas tras la esterificación (recubrimiento de una capa orgánica) de esferas SFB, lo que inhibe sus interacciones de tipo DLVO. Sus observaciones y conclusiones en cuanto a los rangos de partículas en los que se observa cristalización (esferas de diámetro promedio  $f \lesssim 350$  nm) coinciden aproximadamente con los obtenidos por nosotros (buena cristalización para  $f \lesssim 500$  nm). Estos autores observaron cómo la zona cristalina se extendía desde el fondo del sedimento, en contacto con el substrato, hacia arriba hasta encontrarse con una zona desordenada. Esta última desaparecía a medida que transcurría el tiempo hasta que, finalmente, todas las partículas habían pasado a formar parte de la fase cristalina. En un tiempo en el que coexistían ambas fases, midieron la densidad de partículas por unidad de volumen ( $F$ ). Observaron que ésta aumentaba gradualmente desde el fondo del sedimento ( $F=0.68$ ) hasta el límite con la región amorfa. En esta frontera, se observó un abrupto salto desde  $F=0.60$  (zona cristalina) hasta  $F=0.53$  (zona líquida), indicativo de una transición de fase orden-desorden a una cierta concentración crítica comprendida en ese rango ( $F_c \approx 0.54$ , según otros autores<sup>5,7</sup>). En experimentos realizados con partículas de mayor tamaño ( $f \approx 430$  nm) no se observó cristalización en el sedimento, aunque sí nuevamente un abrupto cambio de densidad entre el empaquetado aleatorio ( $F=0.63$ ) y la zona líquida inmediatamente superior ( $F=0.50$ ). Estos abruptos cambios de densidad en los sedimentos fueron predichos en un trabajo, hoy clásico, de G. J. Kynch publicado en 1952.<sup>35</sup>

A partir de sus observaciones, establecieron que la condición general para la obtención de un sistema cristalino es que la velocidad de cristalización  $v_c$  sea superior a la de formación de un sedimento amorfo  $v_a$ .<sup>36</sup> Éstas dependen, respectivamente, del coeficiente de difusión  $D(F)$  y la velocidad de sedimentación de las partículas  $V$ . La velocidad de crecimiento cristalino de un sistema de esferas duras puede aproximarse mediante la ecuación:

$$v_c = \frac{2 \cdot \tau \cdot D(\Phi)}{f} \left(1 - e^{\frac{\Delta m}{k_B \cdot T}}\right) \quad (\text{III.4})$$

en donde  $\Delta m$  es la diferencia de potencial químico entre la fase ordenada y la desordenada,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura de la sedimentación y se incluye una constante de proporcionalidad  $\tau < 1$  que da cuenta de las colisiones no efectivas para la cristalización. En nuestro caso  $T=20^\circ\text{C}$  inicialmente, aumentándose hasta  $T=60^\circ\text{C}$  cuando ya se han depositado las partículas. El incremento en la concentración de partículas en el sedimento en formación  $F$  da lugar a una disminución del coeficiente de difusión  $D(F)$ . Esto es consecuencia de la pérdida de movilidad de las partículas debida al aumento de la probabilidad de choques entre ellas.  $D(F)$  se expresa mediante la ecuación:

$$D(\Phi) = D_0 \cdot \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_p}\right)^2 = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot p \cdot h \cdot f} \cdot \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_p}\right)^2 \quad (\text{III.5})$$

en donde  $F_p$  es la concentración del apilado compacto aleatorio y  $D_0$  el coeficiente de difusión en el límite diluido, en el que  $F$  tiende a cero. La ecuación refleja, por tanto, la desaparición total de la movilidad al compactar. La capacidad de las partículas de difundir a través del sedimento en formación tendrá un papel determinante en la cristalización del material, ya que de ello depende que puedan encontrar su posición de mínima energía.

Al mismo tiempo, el aumento de la concentración de partículas en el sedimento también disminuye su velocidad de sedimentación y por consiguiente la velocidad de formación de un sistema amorfo. Ésta, para altas concentraciones, puede aproximarse por la expresión empírica:<sup>37</sup>

$$V(\Phi) = V_0 \cdot (1 - \Phi)^n \quad (\text{III.6})$$

en donde  $V_0$  es la velocidad definida en la ecuación (III.1), y  $n$  es un parámetro cuyo valor teórico para esferas duras es 6.55 y que experimentalmente se ha obtenido entre 4.7 y 6.6, según las características del sistema.

A medida que en cada franja transversal del sedimento se alcanza la concentración crítica como consecuencia de la caída de las partículas, se produce la transición de fase cristalina. Esto sucede siempre y cuando la velocidad de cristalización (ecuación III.4) sea mayor que la de sedimentación (ecuación III.6). Si esto no se cumple, el sistema se estabiliza en un amorfo. Esta propagación gradual del ordenamiento en la dirección perpendicular a los planos (111) descrita por K.E. Davis *et al.* casa con la aplicabilidad del modelo de Edwards-Wilkinson. Según ambos modelos, la cristalización se produce lentamente desde el substrato hacia arriba sólo cuando la velocidad de sedimentación es baja (crecimiento cercano al equilibrio, ecuación III.6) y la energía térmica de las partículas es suficientemente

alta como para permitir su difusión por el sedimento (relajación superficial, ecuaciones III.4 y III.5).

Análogamente a K.E. Davis *et al.*, introducimos los valores de los distintos parámetros contenidos en las ecuaciones III.4-6 para nuestro sistema, excepto  $\tau$ , que dejamos como parámetro a ajustar. Imponiendo la condición de que la velocidad de cristalización y la de sedimentación sean iguales ( $v_c = V$ ) para  $f \approx 500$  nm, diámetro al que observamos que el sistema comienza perder su tendencia a cristalizar, obtenemos un valor de  $\tau = 0.093$ . Este resultado está en excelente acuerdo con el valor  $\tau = 0.1$  obtenido por K.E. Davis *et al.* para esferas SFB esterificadas en ciclohexano. Además, encontramos un acuerdo razonable con los resultados obtenidos para la cristalización de líquidos a través de simulaciones de dinámica molecular ( $\tau = 0.27$ ).<sup>38</sup> En la figura III.11 se muestra el cociente  $v_c/V$ .

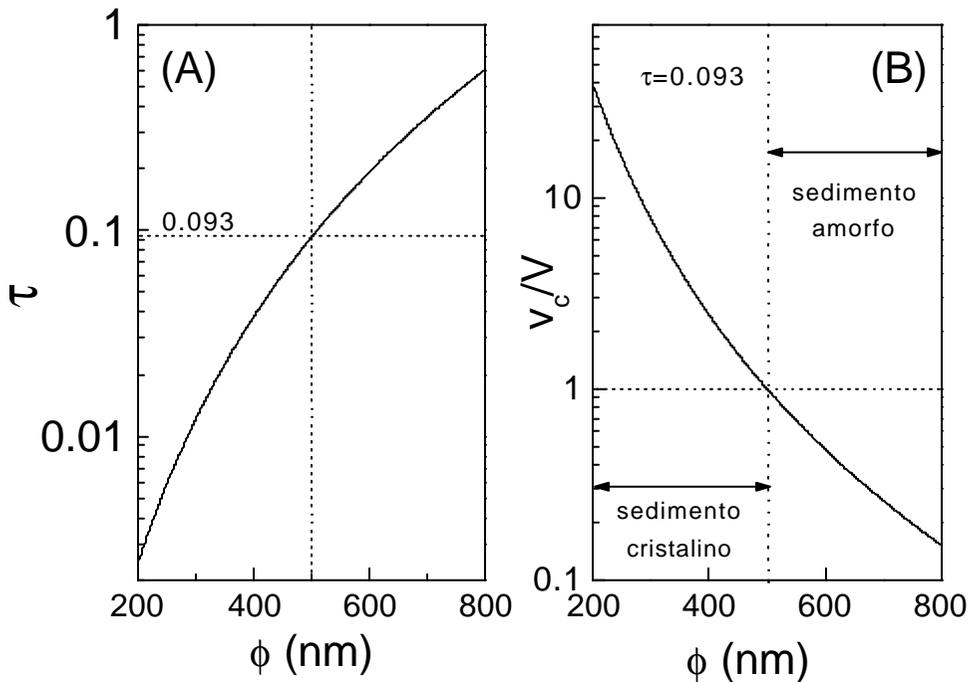


Figura III.11. (A) Valores del factor de proporcionalidad  $\tau$  que igualan las velocidades de sedimentación y cristalización para cada tamaño de esfera. (B) Cociente entre la velocidad de cristalización (ecuación III.4) y la de sedimentación para una dispersión de esferas de  $\text{SiO}_2$  en agua (ecuación III.6). Sobre la base de las observaciones de los sedimentos obtenidos para distintos tamaños de esferas, suponemos  $v_c = V$  (líneas discontinuas) para  $f \approx 500$  nm en nuestro caso, de donde obtenemos  $\tau = 0.093$ , en excelente acuerdo con las observaciones para esferas duras de la referencia [7].

La estabilización en una estructura completamente amorfa observada para esferas de diámetro  $f > 550$  nm (ver figura III.10) sería por tanto la consecuencia de su

mayor velocidad de sedimentación (proporcional a  $\phi^2$ ) y menor capacidad de difusión (proporcional a  $\phi^{-2}$ ). Sin embargo, la excelente cristalización observada en los recientes experimentos realizados en mezclas de etilenglicol y agua no pueden ser comprendidos empleando las ecuaciones III.4-6. Introduciendo los nuevos valores de viscosidad, temperatura y densidad del medio, se obtiene que el cociente  $v/V$  apenas varía, lo que no se corresponde con el espectacular orden logrado en estos ópalos. Este fenómeno es aún objeto de estudio.

### III.6. Conclusiones.

**Hemos demostrado que la sedimentación natural en agua de esferas de sílice de diámetros comprendidos en el rango  $200 < f < 550$  nm da lugar a un sedimento cristalino en el que la única fase observable es la cúbica centrada en las caras (FCC).**

**Hemos demostrado también que es posible cristalizar esferas de hasta 850 nm de diámetro variando el medio de sedimentación.**

**Por tanto, hemos podido obtener estructuras en las que existe una modulación periódica tridimensional del índice de refracción en distancias similares o inferiores a la micra. De esta manera cumplimos uno de los objetivos principales de nuestra investigación.**

### Bibliografía

- 
- [1] H. Míguez *et al.* *Langmuir* **13**, 6009 (1997).
  - [2] C. López *et al.* *Superlattices Microstruct.* **22**, 399 (1997).
  - [3] P. A. Hiltner, I. M. Krieger. *J. Phys. Chem.* **73**, 2386 (1969).
  - [4] R. Williams, R.S. Crandal. *Phys. Lett.* **48A**, 225 (1974).
  - [5] M.D. Sacks, T.Y. Tseng. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 526 (1984).
  - [6] P.N. Pusey, W. Van Meegen. *Nature* **320**, 340 (1986).
  - [7] K.E. Davis, W.B. Russel, W.J. Glantschnig. *Science* **245**, 507 (1989).
  - [8] P.N. Pusey *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2753 (1989).
  - [9] S. Emmet, S.D. Lubetkin, B. Vincent. *Colloids and Surfaces* **42**, 139 (1989).
  - [10] S.D. Lubetkin, D.J. Wedlock, C.F. Edser. *Colloids and Surfaces* **44**, 139 (1990).
  - [11] J.S. van Duijneveldt, J.K.G. Dhont, H.N.W. Lekkerkerker. *J. Chem. Phys.* **99**, 6941 (1993).
  - [12] R.H. Ottewill. *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 357 (1977).
  - [13] B.V. Derjaguin, L. Landau. *Acta Physicochim. URSS* **14**, 633 (1941).
  - [14] E.J. Verwey, J.T.G. Overbeek. "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam 1948.

- [15] Un análisis detallado de las fuerzas entre partículas coloidales en suspensión puede encontrarse en: J. Israelachvili. “*Intermolecular and Surface Forces*”. Academic Press, London 1985.
- [16] R.K. Iler. “*The Chemistry of Silica*”. John Wiley and Sons, New York 1979.
- [17] L. H. Allen, E. Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 287 (1969).
- [18] L. H. Allen, E. Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 420 (1970).
- [19] R.D. Harding. *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 172 (1971).
- [20] J. Depasse, A. Watillon. *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 430 (1970).
- [21] P.C. Carman. *Trans. Faraday Soc.* **36**, 964 (1940).
- [22] R.K. Iler, “*Colloid Chemistry of Silica and Silicates*” Cornell University Press, Ithaca, New York, 1955.
- [23] D. Atkins, P. Kekicheff, O. Spalla. *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 234 (1997).
- [24] T. W. Healy en “*The Colloid Chemistry of Silica*”, Capítulo 7. Advances in Chemistry Series, editado por H.E. Bergna, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [25] J.V. Sanders. *Nature* **204**, 1151 (1964).
- [26] L.V. Woodcock, *Nature* **385**, 141 (1997).
- [27] L.V. Woodcock, comunicación privada.
- [28] E. Velasco, L. Mederos, G. Navascués. *Langmuir* **14**, 5652 (1998).
- [29] R. Mayoral, “*Nanoestructuras ópticas y electrónicas*”, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1997.
- [30] T. Okubo. *Langmuir* **10**, 3529 (1994).
- [31] A.L. Barabási, H.E. Stanley. “*Fractal Concepts in Surface Growth*”. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [32] S.F. Edwards, D.R. Wilkinson, *Proc. Royal Soc. London A* **381**, 17 (1982).
- [33] R. C. Salvarezza *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4572 (1996).
- [34] H. Míguez. Tesina de Licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid 1996.
- [35] G.J. Kynch. *Trans. Faraday Soc.* **48**, 166 (1952).
- [36] K.E. Davis, W.B. Russel. *Adv. Ceramics* **21**, 573 (1987).
- [37] Para una descripción detallada de las distintas fórmulas propuestas, tanto de origen empírico como teórico, véase: R.H. Davis en “*Sedimentation of Small Particles in a Viscous Fluid*”, Capítulo 6. Advances in Fluid Mechanics, editado por E.M. Tory. Computational Mechanics Publications, Southampton, 1996.
- [38] J.Q. Broughton, G.H. Gilmer, K.A. Jackson. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1496 (1982).

## Capítulo IV

### Propiedades ópticas de los ópalos artificiales y su variación con la temperatura.

Los ópalos artificiales presentan una modulación periódica del índice de refracción entre la sílice de las esferas y el aire de los intersticios. Esta variación se produce en distancias inferiores o similares a una micra. Demostraremos aquí que estas características dan lugar a bandas de frecuencias en la región del visible e infrarrojo cercano del espectro cuya propagación está prohibida a través del ópalo, es decir, a gaps fotónicos. Esto confirma su comportamiento como cristales fotónicos. A través de la elección adecuada del diámetro de las partículas será posible determinar con exactitud el parámetro de red de la estructura y, de este modo, el rango de frecuencias prohibidas.<sup>1</sup>

Se demostrará también que existe una estrecha relación entre las características físico-químicas y estructurales de las propias esferas SFB y de las propiedades ópticas de los ópalos artificiales, lo que llevará a una nueva manera de controlar estas últimas. Asimismo, se probará que es posible controlar el factor de llenado, una característica relevante de los cristales fotónicos, mediante la sinterización de la estructura.<sup>2,3</sup>

Tanto los ópalos artificiales como los nuevos materiales formados a partir de ellos (Capítulos VI, VII y VIII) se analizaron ópticamente mediante distintas técnicas espectroscópicas de carácter estándar, dependiendo de la información que se deseara obtener en cada momento. Se puede encontrar una descripción detallada de las distintas técnicas utilizadas y de la información que se extrae con cada una de ellas en el apéndice 3 “*Técnicas de caracterización óptica*”. En este capítulo se mostrarán únicamente medidas de transmisión óptica en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro.

Existen en la actualidad diversos grupos de investigación en el mundo dedicados al estudio de las propiedades ópticas de ópalos artificiales fabricados por distintos métodos.<sup>4,5,6,7,8,9,10,11,12</sup> Se han observado ya, además, el efecto de los gaps fotónicos sobre la emisión espontánea de distintos compuestos infiltrados en su interior.<sup>13,14,15,16,17</sup>

#### IV.1. Aspecto de los ópalos artificiales.

El efecto de la modulación dieléctrica periódica es inmediatamente observable en los sedimentos cristalinos obtenidos. La aparición de intervalos de energías que no pueden propagarse a través de los ópalos da lugar a fuertes reflexiones coloreadas al ser iluminados con luz blanca. La posición de este intervalo prohibido depende del diámetro de las esferas y del ángulo de observación.

En las figuras IV.1 y IV.2 se muestran varias fotografías obtenidas con un microscopio óptico en la que puede verse el aspecto que presentan los distintos sedimentos cristalinos obtenidos mediante el procedimiento descrito en el capítulo III. El fino control del tamaño de esfera logrado (capítulo II) permite modificar con precisión el parámetro de red de los ópalos y, de esta manera, el intervalo de frecuencias prohibidas. De esta manera, podemos obtener distintos ópalos cuyas reflexiones coloreadas cubren todo el rango del espectro visible, como en el caso que se muestra en la figura IV.1. En la figura IV.2 se compara el aspecto de un ópalo en transmisión con el que ofrece en reflexión, mostrando colores complementarios.

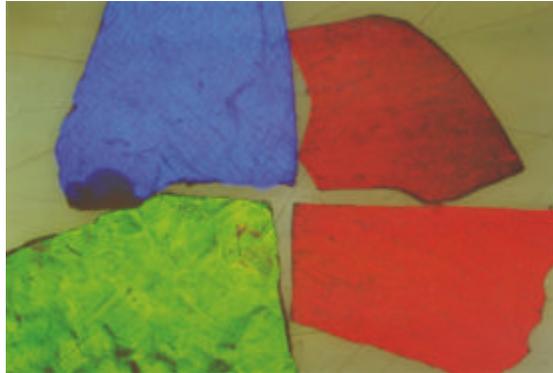


Figura IV.1. Fotografía ( $2 \times 1.36 \text{ mm}^2$ ) de la reflexión especular de distintos ópalos artificiales obtenida con un microscopio óptico. Las muestras fueron iluminadas con luz blanca a incidencia normal con respecto a la superficie externa (111). El tamaño de partícula aumenta en el sentido contrario al de las agujas del reloj, siendo 210 nm, 230 nm, 245 nm y 280 nm.

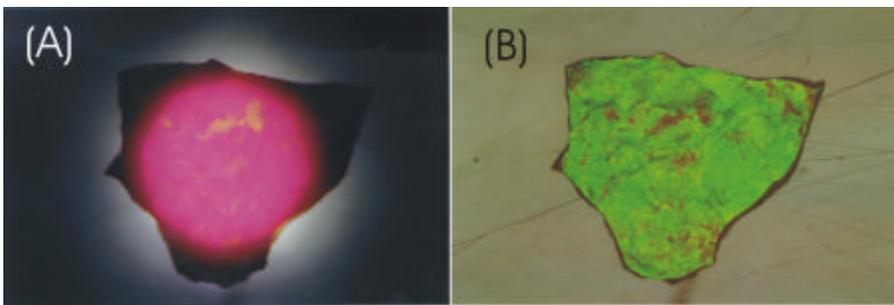


Figura IV.2. Fotografías ( $2 \times 1.36 \text{ mm}^2$ ) de (A) la luz transmitida y (B) reflejada por un ópalo formado por esferas de 230 nm de diámetro. La intensidad de luz transmitida es relativamente débil puesto que atraviesa todo el grosor de la muestra y, por tanto, mayor número de defectos. La dispersión incoherente por ellos causada nos obliga a focalizar el haz para realizar la fotografía.

#### IV. 2. Espectroscopia de transmisión.

Se realizaron sistemáticamente medidas de transmisión óptica en el rango UV-Vis-NIR a incidencia normal ( $q=0^\circ$ ) con respecto a la superficie superior (111) de todos los ópalos artificiales obtenidos. Los espectros de transmisión obtenidos para ópalos formados por esferas de distinto diámetro  $f$  se muestran en la figura IV.3. La superficie analizada fue siempre de  $3 \text{ mm}^2$  y el grosor promedio de las muestras de  $0.5 \text{ mm}$ , por lo que la luz transmitida contiene información sobre numerosos dominios monocristalinos.

Se observan un cierto número de picos de atenuación en cada muestra, así como una fuerte dependencia de la posición de todos ellos con el diámetro de esfera. Estos picos son el resultado de la aparición de gaps fotónicos provocada por la presencia de una modulación tridimensional del índice de refracción en los ópalos, lo que confirma su comportamiento como cristales fotónicos. Aunque no se muestra en la figura, se observa siempre un fondo de luz dispersada incoherentemente por la muestra, resultado de la presencia de defectos tales como vacantes, fracturas, dislocaciones y, principalmente, pequeñas áreas desordenadas. Este efecto se corrigió de la medida comparando los espectros obtenidos con los de un prensado desordenado de esferas de  $\text{SiO}_2$ . No se observaron diferencias entre los espectros obtenidos con luz polarizada y despolarizada.

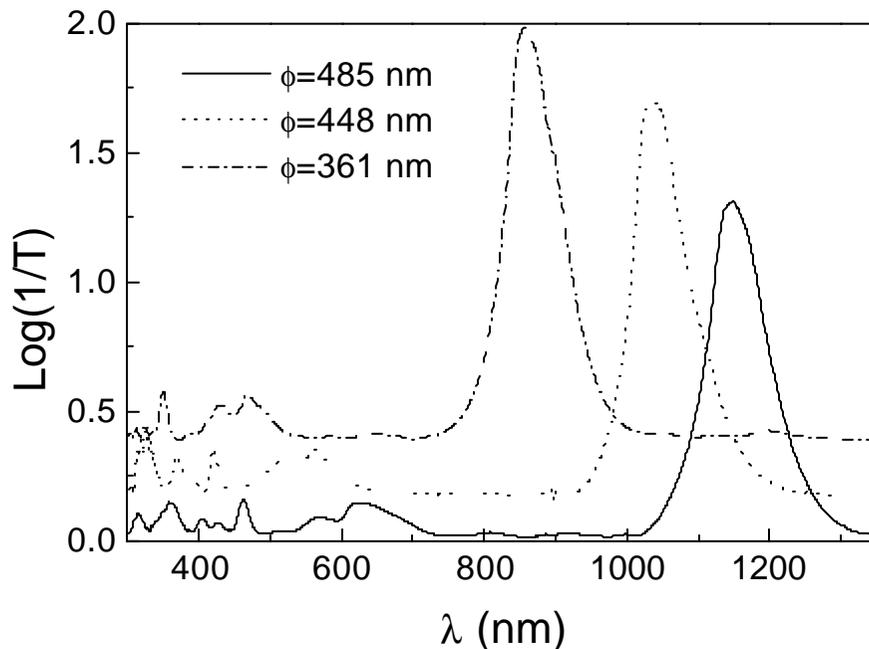


Figura IV.3. Espectros de transmisión a  $\theta=0^\circ$  de distintos ópalos artificiales. Para una mayor claridad, los espectros han sido desplazados verticalmente.

Centraremos nuestra atención, en primer lugar, en el máximo de atenuación más intenso, el que se observa siempre a mayor longitud de onda. Realizaremos un análisis de este pico utilizando una primera y sencilla aproximación basada en la ley de Bragg, lo que nos permitirá analizar numerosas características de los ópalos sin tener que recurrir a cálculos más largos y complejos. Los picos detectados a mayor energía se analizarán en el próximo capítulo mediante cálculos completos de la estructura de bandas fotónicas.

### IV. 3. Ley de Bragg.

Sobre la base de los resultados de la caracterización estructural, se realizó un análisis del pico de atenuación más intenso empleando la ley de Bragg para una estructura FCC, combinada con la ley de Snell para dar cuenta de la refracción del haz incidente al penetrar en el material:<sup>18</sup>

$$I_{c(hkl)} = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \mathbf{q}} \quad (\text{IV.1})$$

en donde  $I_{c(hkl)}$  es la longitud de onda del máximo de difracción proveniente de los planos cristalinos cuyos índices de Miller son  $(hkl)$ ,  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre esos planos en una estructura cúbica,  $\mathbf{q}$  el ángulo externo de incidencia con respecto a los planos identificados por  $(hkl)$  y  $\langle \epsilon \rangle$  la constante dieléctrica promedio, que aproximamos mediante la expresión:

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_i f_i \cdot \epsilon_i \quad (\text{IV.2})$$

en la que se pondera el valor de la constante dieléctrica de cada componente  $i$  del sistema con su correspondiente factor de llenado  $f_i$ , que se define como el cociente entre el volumen ocupado por el componente  $i$  y el volumen total de la estructura ( $\sum_i f_i = 1$ ). Definimos la distancia entre planos cristalinos  $d_{(hkl)}$  en función del diámetro de esfera  $f$  introduciendo una constante de proporcionalidad  $\mathbf{d}_{(hkl)}$ :

$$d_{(hkl)} = \mathbf{d}_{(hkl)} \cdot f \quad (\text{IV.3})$$

Sustituyendo IV.3 en IV.1, obtenemos:

$$I_{c(hkl)} = 2 \cdot \mathbf{d}_{(hkl)} \cdot f \cdot \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \mathbf{q}} \quad (\text{IV.4})$$

Al utilizar la aproximación (IV.4) estamos suponiendo que la difracción observada es el resultado de la dispersión coherente provocada por centros puntuales situados en las posiciones de red de las esferas. El ópalo se representa, por tanto, como un medio homogéneo de constante dieléctrica promedio  $\langle \epsilon \rangle$  en el cual se impone la existencia de una difracción similar a la que tiene lugar para rayos X en redes atómicas. La validez de esta aproximación se discutirá en el capítulo siguiente en el que se comparará con los resultados de cálculos completos de la estructura de bandas fotónicas de ópalos artificiales.

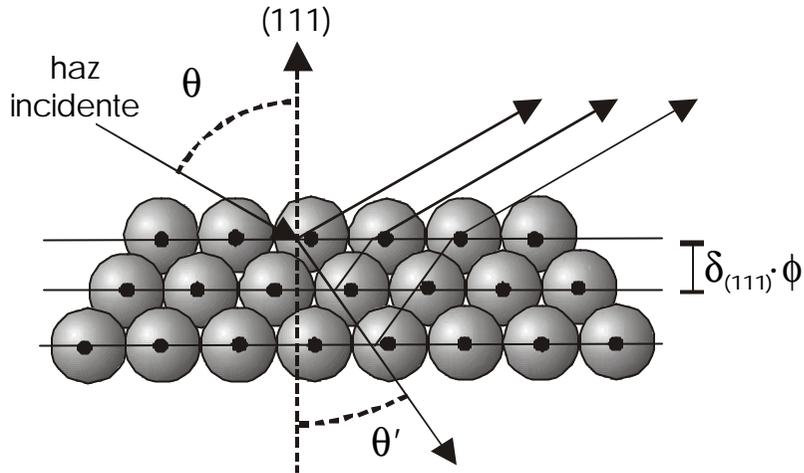


Figura IV.4 Esquema de una vista lateral del apilado FCC de esferas. La superficie externa del ópalo, de tipo (111), se extiende en la dirección perpendicular a la página. Las líneas rectas paralelas representan a los planos (111), cuya distancia interplanar es  $d_{(111)} = \mathbf{d}_{(111)} \cdot \mathbf{f}$ . En la aproximación de la ecuación IV.4, se considera la refracción del haz incidente al penetrar en la estructura, pasando el ángulo de propagación de  $\mathbf{q}$  a  $\mathbf{q}'$ .

#### IV. 4. Contenido de agua del ópalo artificial.

El análisis de los espectros de transmisión requiere el conocimiento preciso de cuáles son y qué volumen ocupan los distintos componentes del ópalo. Como se vio en capítulo II, las características fisico-químicas de la superficie de las esferas de sílice favorecen su hidratación, ya que la presencia de Si-OH superficiales les confiere un fuerte carácter hidrófilo. Por consiguiente, el contenido de agua en el ópalo debe ser tenido en cuenta junto con el de sílice y aire en las ecuaciones IV.2-4.

Medidas directas de la cantidad de agua presente en los ópalos, realizadas mediante termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA) indican la presencia de un 12% de la misma en peso. En la figura IV.5 se presentan los diagramas de TG y DTA obtenidos en uno de nuestros ópalos (Termobalanza Netzsch STA-409). La abrupta pérdida de masa (9% en peso) que tiene lugar entre 0 y 100°C corresponde al proceso endotérmico de desorción de las capas más externas de agua ancladas a la superficie, como indica el claro mínimo observado alrededor de 57°C en la gráfica de ATD. El descenso gradual posterior (3%) es debido a la eliminación del agua superficial más fuertemente ligada, de la estructural (ubicada en los poros internos de las esferas) y de la resultante de la condensación de silanoles. Del diagrama de TG, podemos estimar que la cantidad de agua total ligada a la superficie es, en peso,  $P_{H_2O} \approx 10\%$  (13.5% en volumen).

Se concluye de estas medidas que el efecto de la hidratación se encuentra lejos de ser marginal en los ópalos y debe influir de una manera clara en sus propiedades ópticas.

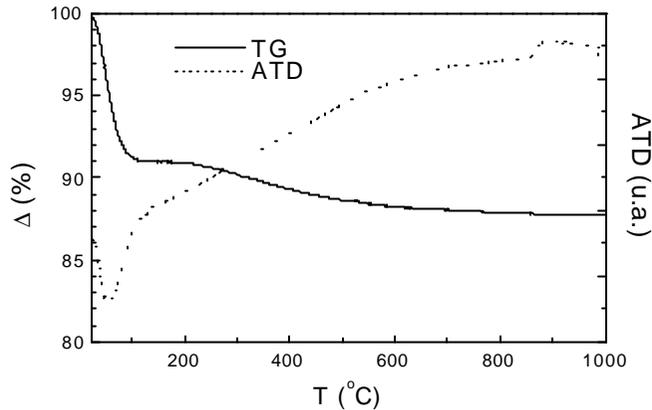


Figura IV.5. Termogravimetría y análisis térmico diferencial de un ópalo artificial. La gráfica de ATD muestra un claro mínimo correspondiente al proceso endotérmico de desorción de agua. El hecho de que la mayor parte de agua se libere a baja temperatura refleja que el agua en los ópalos se encuentra principalmente en la superficie de las esferas.

#### IV. 5. Análisis de las propiedades ópticas: efecto de la hidratación.

Según la ley de Bragg, el pico observado a mayor longitud de onda debe corresponder a la difracción [111] de la red FCC. Si se estudia la variación de la posición de este pico  $I_{d(111)}$  con respecto a  $f$  (medido mediante TEM) se encuentra una dependencia lineal entre ambos. Esto se muestra en la figura IV.6, junto con el ajuste realizado empleando la ecuación IV.4, en la cual se considera  $f_{H_2O}=0.13$  (de las medidas de TG) y como único parámetro libre  $f_{SiO_2}$ , ya que tanto  $d_{(111)}$  como  $f_{aire}$  dependen únicamente de éste. No realizamos ninguna suposición a priori de la manera en que el agua se distribuye en los intersticios del ópalo. El valor de  $e_{SiO_2}=(n_{SiO_2})^2=2.03$  fue obtenido mediante experimentos de ajuste índices (ver capítulo II), mientras que  $e_{H_2O}=(n_{H_2O})^2=1.769$  y  $e_{aire}=1$ .

Sólo fue posible realizar este ajuste considerando que las superficies de  $SiO_2$  de las esferas no están en contacto. El mejor ajuste se obtuvo para  $f_{SiO_2}=0.61\pm 0.01$ , lo que implica  $f_{aire}=0.26\pm 0.01$  y  $d_{(111)}=0.87\pm 0.01$ . La separación estimada experimentalmente entre los planos cristalinos (111),  $d_{(111)}=0.87$ , es considerablemente mayor que la que se esperaría para una estructura cúbica compacta de esferas, en la que  $d_{(111)}=\sqrt{2/3}=0.8165$ . Esto implica que las esferas hidratadas presentan un diámetro efectivo  $f_{ef}\approx 1.07\cdot f$ , mayor que el medido en microscopía electrónica de transmisión. También el factor de llenado  $f_{SiO_2}=0.61$  es

menor que  $f_0 = p / (3 \cdot \sqrt{2}) \approx 0.74$ , el máximo volumen que pueden ocupar las esferas en una estructura compacta.

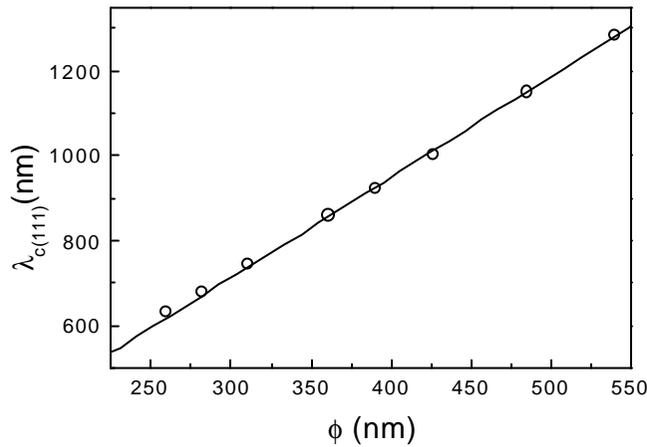


Figura IV.6. Posición de la difracción [111] (círculos) frente al diámetro promedio de esfera  $\phi$  y La línea continua es el resultado del ajuste según la ley de Bragg (ecuación IV.4), en la que se tiene en cuenta la presencia de agua en el sedimento cristalino.

Proponemos que estas observaciones son una consecuencia directa de la hidratación del ópalo. La formación de una gruesa capa de agua alrededor de las partículas explicaría el aumento del diámetro de las esferas, así como con la disminución del factor de llenado de la sílice, ya que aumenta también el volumen total de la estructura. Esta representación del ópalo es consistente con las medidas de TG, en las que se observa que la mayor parte del agua está débilmente ligada a la estructura. Asumiendo una capa uniforme de agua sobre cada esfera, es posible estimar el diámetro efectivo  $f_{eff}$  de las esferas hidratadas a partir de la medida del peso del agua desorbida  $P_{H_2O}$ . A través de simples consideraciones geométricas, se obtiene:

$$\frac{f_{eff}}{f} = \sqrt[3]{\frac{r_{SiO_2} \cdot P_{H_2O}}{r_{H_2O} \cdot (1 - P_{H_2O})}} + 1 \quad (IV.5)$$

en donde  $r_{SiO_2}$  y  $r_{H_2O}$  son las densidades de masa de la sílice y el agua respectivamente. De la ecuación IV.5 se obtiene  $f_{eff} \approx 1.07 \cdot f$  y, por tanto,  $d_{(111)} \approx 0.874$  y  $f_{SiO_2} \approx 0.605$ , en excelente acuerdo con el ajuste de los resultados ópticos obtenidos empleando la ecuación IV.4.

En la figura IV.7 se muestra un modelo de una cara tipo  $\{100\}$  en el que se muestra como se distribuye el agua en el ópalo según las conclusiones extraídas de las medidas ópticas y termogravimétricas. Esta actúa cementando la estructura, a la vez que aumentando su parámetro de red. Así se explicaría la cohesión del

sedimento cristalino por la adhesión de las partículas contiguas, como resultado de la formación de cuellos líquidos entre las capas de agua que las rodean. En esta figura se indican también las relaciones existentes entre el parámetro efectivo y las distintas separaciones entre planos cristalinos en la red FCC.

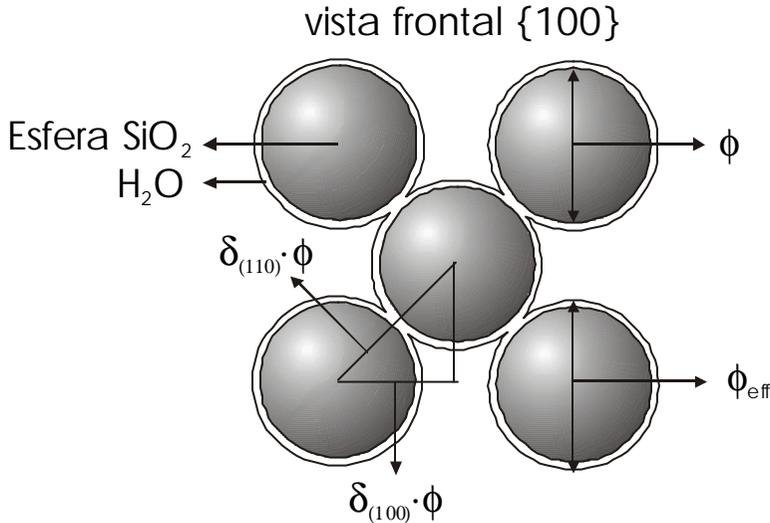


Figura IV.7. Modelo de la ubicación del agua en la estructura opalina según se concluye del análisis de sus propiedades ópticas y de las medidas de termogravimetría. Se observa que el diámetro efectivo es  $f_{ef} = d_{(110)} \cdot f$  y, por tanto, el parámetro de red es  $2 \cdot d_{(100)} \cdot f = \sqrt{2} \cdot d_{(110)} \cdot f = \sqrt{2} \cdot f_{ef}$ .

#### IV.6. Modificaciones ópticas inducidas por la temperatura.

De todo lo expuesto en el apartado anterior, se concluye que el comportamiento como cristal fotónico de los ópalos depende no sólo del ordenamiento de las esferas, sino también de las características internas (porosidad) y superficiales (hidratación) de éstas. Esto permite suponer que la modificación controlada de estos rasgos debe provocar una variación controlada de las propiedades ópticas de los ópalos.

Esto se estudió para varios ópalos formados por esferas de distinto diámetro. Se sometieron a tratamientos térmicos a distintas temperaturas, con el objetivo de reducir tanto la cantidad de agua como la presencia de los distintos grupos silanoles superficiales. Los tratamientos consistieron en el calentamiento en presencia de aire desde temperatura ambiente hasta distintas temperaturas finales, que se mantuvieron constantes durante tres horas para después enfriar hasta volver a temperatura ambiente. La rampa de calentamiento empleada fue de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , deteniendo el proceso a  $70^\circ\text{C}$  durante tres horas para favorecer una lenta eliminación del agua de tal modo que ésta no perturbara bruscamente la estructura interna de las muestras. Las temperaturas finales se fueron variando en un intervalo comprendido entre  $T=60^\circ\text{C}$  (temperatura de secado del sedimento) y  $T=1050^\circ\text{C}$ .

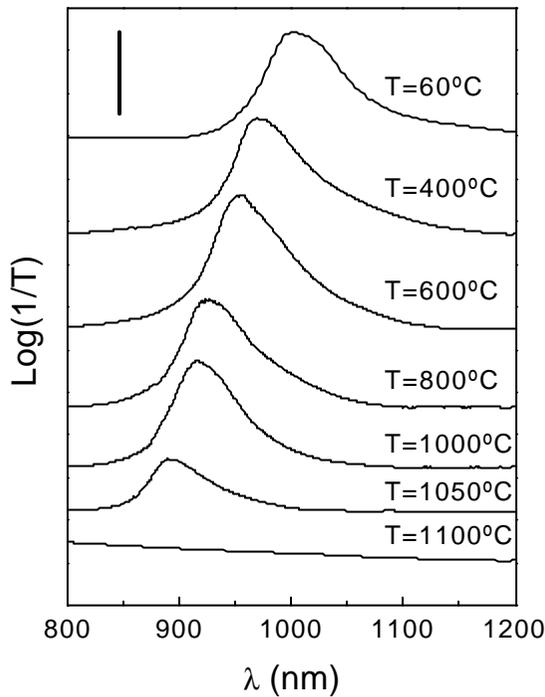


Figura IV.8. Espectros de transmisión a  $\theta=0^\circ$  para un ópalo formado por esferas de  $426\pm 14$  nm. La longitud de la barra vertical corresponde a un orden de magnitud en la atenuación. Por claridad, los espectros han sido desplazados verticalmente.

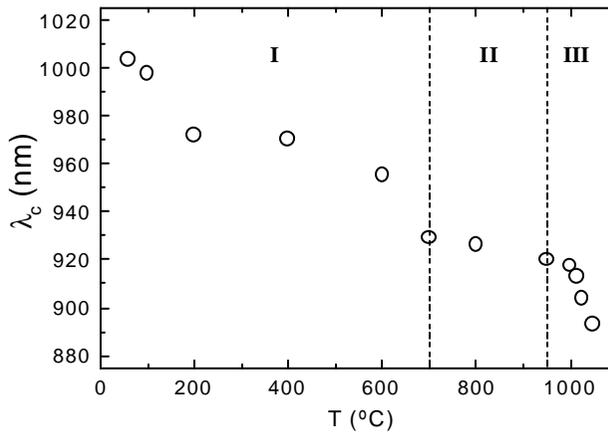


Figura IV.9. Posición de la difracción [111] frente a la temperatura de tratamiento. Las distintas variaciones observadas corresponden a distintas modificaciones del ópalo. I: deshidratación superficial e interna y deshidroxilación superficial; II: deshidroxilación interna y sinterización incipiente; III: sinterización fuerte (interpenetración de las partículas).

Se observó una fuerte variación en las propiedades ópticas en función de la temperatura final de tratamiento. Los espectros de transmisión óptica a incidencia normal ( $\theta=0^\circ$ ) obtenidos para una ópalo de esferas de  $426\pm 14$  nm se muestran en la figura IV.8. Estas medidas fueron realizadas inmediatamente después de ser retiradas del horno en el que se efectuó el tratamiento térmico. Los espectros muestran una clara variación de la difracción [111]. Ésta se desplaza hacia menor longitud de onda a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, observándose un brusco descenso de la intensidad en aquellos ópalos tratados a  $T>1000^\circ\text{C}$ , desapareciendo totalmente a  $T=1100^\circ\text{C}$ .

La variación de la posición de la difracción [111],  $I_{c(111)}$  frente a  $T$  se muestra en la figura IV.9, en la que se observa como este cambio se produce con mayor rapidez en ciertos rangos de temperatura que en otros. Realizaremos un análisis de estos resultados en función, por un lado, de la deshidratación y deshidroxilación del ópalo (región I) y, por otro, de la sinterización incipiente (región II) y fuerte (región III) de las partículas.

#### IV. 7. Región I: Deshidratación y deshidroxilación superficial ( $60^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ ).

Se puede establecer una clara relación entre las variaciones observadas ópticamente en el rango  $60^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$  y los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación descritos en el capítulo II. En este rango de temperaturas no se aprecia ninguna modificación en la cristalinidad del ópalo, así como tampoco en la morfología ni en la estructura amorfa de las esferas, como se comprobó mediante SEM y XRD respectivamente.

En la zona de baja temperatura ( $60^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$ ) de la región I (ver figura IV.9), tiene lugar el primer descenso de  $I_{c(111)}$  ( $\sim 3\%$  de su valor inicial). A estas temperaturas tiene lugar la principal deshidratación de los ópalos como resultado de la desorción de las capas de moléculas de agua más externas, sin verse afectadas las más fuertemente ligadas a la superficie. Cuanto más alta es la temperatura de tratamiento, mayor es la cantidad de agua desorbida de la estructura. Esta pérdida afecta a dos de los parámetros que determinan la posición del pico de difracción. Por un lado, disminuye la constante dieléctrica promedio de la estructura, lo que supone un descenso de  $I_{c(111)}$ . Por otro, al cumplir el agua una función estructural, la deshidratación superficial supone un acercamiento de las esferas y por tanto una contracción del parámetro de red, lo que implica una bajada de  $I_{c(111)}$ .

En el rango intermedio de temperaturas de la región I ( $200^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$ ) se produce una estabilización de  $I_{c(111)}$ . Ésta indica que, en nuestras condiciones (calcinações en presencia de aire y durante 3 horas), aún no han comenzado los procesos de deshidroxilación, lo que implicaría un descenso en la cantidad de agua ligada a la superficie y consecuentemente de  $I_{c(111)}$ .

En el rango  $400^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$ , se observa un nuevo descenso de  $I_{c(111)}$  (~5%). Este es debido a la condensación paulatina de los grupos silanoles vecinales, lo más abundantes en la superficie de la sílice coloidal. Al producirse esta deshidroxilación, disminuye la capacidad de hidratación superficial, lo que implica nuevamente un descenso en el promedio de la constante dieléctrica y del parámetro de red y, consecuentemente, en  $I_{c(111)}$ . Sin embargo, este descenso es demasiado grande para atribuírselo únicamente a estos factores. De hecho, los procesos de deshidroxilación suelen ir acompañados de un aumento de la porosidad interna, lo que en nuestro caso provoca un descenso del índice de refracción hasta  $n=1.37\pm 0.01$  (ver capítulo II). La suma de todos estos fenómenos da lugar al considerable decaimiento de  $I_{c(111)}$  en el rango  $400^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$ .

La modificación de la distancia entre los centros de las esferas  $d_{(110)}$  se comprobó mediante SEM, en donde se observó una reducción de alrededor del 5.5% entre los ópalos originales y los tratados a  $700^{\circ}\text{C}$ . Si bien las condiciones de vacío requeridas para esta observación pueden modificar el grado de hidratación de las muestras y distorsionar la medida, este resultado es coherente con las conclusiones derivadas de los análisis ópticos y termogravimétricos.

Por encima de  $T=700^{\circ}\text{C}$ , se observa un leve descenso de  $I_{c(111)}$  hasta  $T=950^{\circ}\text{C}$  (región II), bajando bruscamente a partir de esta temperatura hasta ~11% de su valor original a  $T=1050^{\circ}\text{C}$  (región III). Por último, la difracción desaparece totalmente a  $T=1100^{\circ}\text{C}$ . La evolución de la difracción [111] en el rango  $700^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$  es el resultado de la sinterización de las esferas SFB, que se comenta en los siguientes apartados.

#### IV. 8. Región II: Sinterización incipiente. La estructura FCC compacta ( $700^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$ ).

La sinterización de un material consiste en su densificación provocada por su calentamiento y reblandecimiento, de tal modo que tiene lugar un flujo de masa entre las partículas que lo forman. Se produce así una penetración entre ellas, reduciéndose la porosidad del material y obteniéndose un gran incremento de su estabilidad mecánica. Los materiales amorfos, como la sílice de las esferas SFB, sinterizan mediante un proceso de flujo de masa viscoso,<sup>19,20</sup> mediante el cual se forma una unión entre las esferas que produce una contracción de la distancia entre sus centros, y por tanto de toda la estructura, así como una reducción del volumen de las cavidades entre partículas, que finalmente desaparecen.<sup>21,3</sup>

En la región II ( $700^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$ ) tiene lugar un proceso de sinterización incipiente, suave, por el que se forma un nexo entre las esferas en su punto de contacto, sin apenas producirse interpenetración entre ellas. En este rango, por otra parte, tiene lugar un incremento del índice de refracción, que aumenta desde  $n=1.37\pm 0.01$  en las esferas tratadas a  $T=700^{\circ}\text{C}$  hasta  $n=1.456\pm 0.005$  en las

sinterizadas a  $T=950^{\circ}\text{C}$ . Éste es el resultado de la disminución de la porosidad interna de las esferas, que atribuimos a la deshidroxilación interna que tiene lugar en este rango de temperaturas. Al mismo tiempo, este aumento de la densidad provoca una ligera contracción de las partículas. De hecho, en este rango de temperaturas de sinterización, la distancia entre primeros vecinos se reduce en un pequeño porcentaje. Mediante SEM se observó una contracción del 1% en la distancia entre esferas entre  $700^{\circ}\text{C}$  y  $950^{\circ}\text{C}$ . Estos dos fenómenos, aumento del índice y contracción, tienen efectos opuestos y de magnitud similar sobre  $I_{c(111)}$ , por lo que la estabilización observada en esta región puede interpretarse como la compensación de uno por el otro.

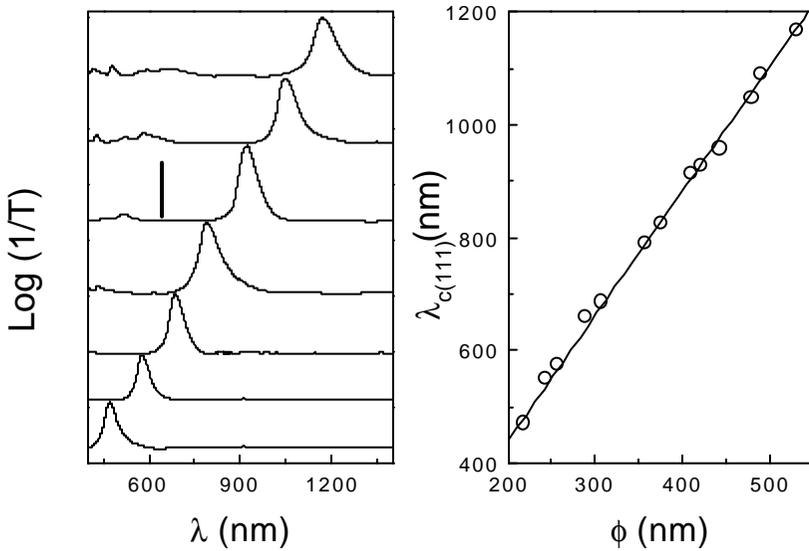


Figura IV.10. Izquierda: Espectros de absorción de ópalos sinterizados a  $T=950^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas y formados por esferas de diámetro promedio (de arriba abajo)  $\bar{f}=535$  nm, 485 nm, 448 nm, 426 nm, 361 nm, 311 nm, 260 nm, 219 nm. Todos los espectros medidos a  $\theta=0^{\circ}$  con respecto a los planos (111). La línea vertical indica un orden de magnitud. Derecha: Posición de la difracción [111] frente al diámetro de esfera (círculos) para distintos ópalos sinterizados a  $T=950^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. La línea continua es el resultado del ajuste de los datos experimentales según la ley de Bragg (ecuación IV.4).

Un análisis de la posición del pico de atenuación [111] a incidencia normal de distintos ópalos sinterizados a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas frente al diámetro de esfera indica que puede considerárseles estructuras FCC compactas de esferas. En la figura IV.10 se muestra la relación  $I_{c(111)}$  vs.  $f$ , junto con el ajuste empleando la ecuación IV.4. El promedio de la constante dieléctrica se realiza ahora para un sistema formado exclusivamente por  $\text{SiO}_2$  ( $n=1.426\pm 0.005$ ) y aire. El ajuste es, nuevamente, a un solo parámetro, y utilizamos la relación:

$$f_{SiO_2} = \frac{f_0}{d_{(110)}^3} = \frac{2 \cdot p}{9 \cdot \sqrt{3} \cdot d_{(111)}^3} \quad (IV.6)$$

en donde se expresa la separación entre los centros de las esferas  $d_{(100)}$  en función de  $d_{(111)}$ , la separación entre planos (111) ( $d_{(110)} \cdot f = d_{(111)} \cdot \sqrt{(3/2)} \cdot f$ ). Los valores obtenidos del ajuste son  $f_{SiO_2} = 0.75 \pm 0.01$  y  $d_{(111)} = 0.81 \pm 0.01$  ( $d_{(110)} = 0.99 \pm 0.01$ ), similares a los esperados para una ordenación compacta de esferas  $f_{SiO_2} = 0.74$  y  $d_{(111)} = 0.816$  ( $d_{(110)} = 1$ ).

Por tanto, podemos considerar las muestras sinterizadas a  $T = 950^\circ\text{C}$  como estructuras FCC compactas de esferas de sílice en aire, lo que usaremos como punto de partida para explicar los resultados obtenidos en ópalos tratados a  $T > 950^\circ\text{C}$ . El análisis de sus propiedades ópticas es mucho más simple que el de los ópalos tratados a menor temperatura. Por esta razón, consideraremos estos ópalos como modelos para realizar un estudio detallado de sus características de cristal fotónico, lo que se mostrará al final de este capítulo.

#### IV. 9. Región III: Sinterización fuerte. Control del factor de llenado ( $950^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$ ).

En la región III, por encima de  $950^\circ\text{C}$ , las imágenes de SEM demuestran que comienza a producirse una fuerte interpenetración de las partículas, que pierden su forma esférica. Esta fuerte contracción estructural es la causa de la abrupta disminución tanto de la posición como de la intensidad de la difracción [111]. La interpenetración provoca que, al partir las muestras, las esferas se rompan.

Esto se observa en la figura IV.11, en donde se muestran imágenes obtenidas mediante SEM de superficies internas del mismo ópalo tratado a  $950^\circ\text{C}$  y  $1050^\circ\text{C}$ . En la imagen de IV.11.B, correspondiente a una superficie lateral externa, se observa claramente la interpenetración de las esferas, lo que reduce el volumen de la red de cavidades del ópalo con respecto al ópalo sinterizado a  $950^\circ\text{C}$  (figura IV.11.A). La imagen IV.11.C, muestra las fracturas de las esferas de una superficie interna en los puntos de contacto con el plano complementario. En la imagen IV.11.D se muestra otro tipo de fractura interna, en donde se aprecian, en este caso, los restos de esferas que permanecen ligadas al plano observado.

Estas imágenes demuestran que es posible controlar el factor de llenado de la sílice a través de la temperatura de sinterizado. Por tanto, los tratamientos térmicos no sólo permiten controlar las propiedades ópticas, sino también determinar el volumen accesible en el interior del ópalo. El control térmico es poco preciso en cuanto que la interpenetración de las esferas tiene lugar muy rápidamente, como demuestra la abrupta variación de las propiedades ópticas en la región III de la figura IV.8. Con el objetivo de lograr un ajuste fino del factor de llenado, se estudiaron las modificaciones estructurales y ópticas provocadas a una temperatura

fija y variando el tiempo de sinterización. La temperatura elegida para este estudio fue  $T=1000^{\circ}\text{C}$  y se emplearon tres tiempos distintos  $t=3, 6$  y  $12$  horas (h).

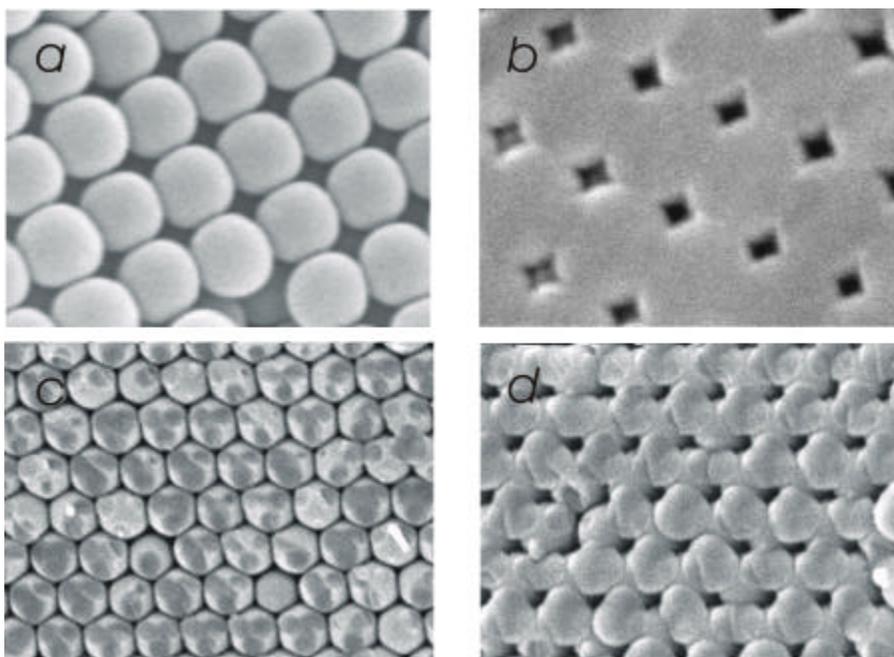


Figura IV.11. Imágenes (SEM) de planos cristalinis  $\{100\}$  y  $\{111\}$  de un ópalo sinterizado a  $T=950^{\circ}\text{C}$  (a) y a  $T=1050^{\circ}\text{C}$  (b, c y d). Tanto la caracterización estructural mediante SEM como los datos ópticos muestran la evolución del factor de llenado.

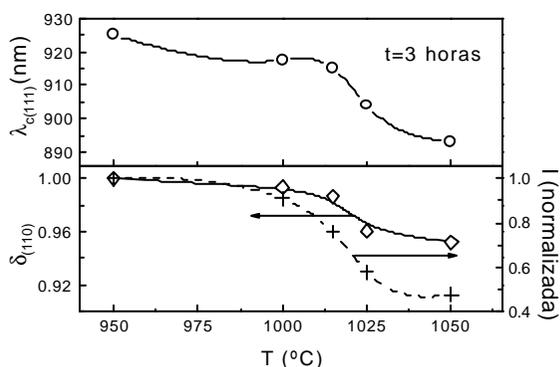


Figura IV.12. Gráfica superior: posición de la difracción [111] (círculos) vs temperatura de sinterización ( $T$ ) manteniendo constante el tiempo  $t=3$  horas. Gráfica inferior: contracción de la estructura  $\delta_{(100)}$  (rombos) e intensidad de la difracción [111] (cruces) vs  $T$ .

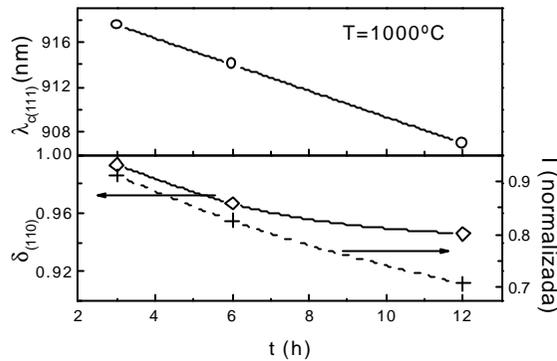


Figura IV.13. Gráfica superior: posición de la difracción [111] (círculos) vs tiempo de sinterización ( $t$ ) manteniendo constante la temperatura a  $T=1000^\circ\text{C}$ . Gráfica inferior: contracción de la estructura  $\delta_{(110)}$  (rombos) e intensidad de la difracción [111] (cruces) vs  $t$ .

En las figuras IV.12 y IV.13 se muestran la dependencia con las distintas condiciones de tratamiento (temperatura y tiempo, respectivamente) de la contracción de la distancia entre centros de esfera  $d_{(110)}$ , así como de la intensidad de la difracción [111] y su posición  $I_{c(111)}$ . La medida de  $d_{(110)}$  se realizó midiendo la separación entre centros de esfera en las imágenes de SEM. Los resultados obtenidos para ópalos tratados a  $T > 950^\circ\text{C}$  se compararon con el obtenido para uno sinterizado a  $T=950^\circ\text{C}$  durante 3 horas, en el que suponemos una estructura FCC compacta ( $d_{(110)} \approx 1$ ). Del mismo modo, la intensidad de los picos se normalizó a su valor para  $T=950^\circ\text{C}$  y  $t=3$  h. Se observa en ambos casos una correlación muy clara entre las contracciones de la distancia entre esferas y las variaciones de posición e intensidad de la difracción [111].

Las contracciones de la estructura son similares en magnitud en ambas gráficas. Si se comparan, se observa que se consigue un control más preciso de las modificaciones de la estructura empleando una temperatura fija y distintos tiempos de sinterizado. Los abruptos cambios observados frente a la temperatura indican que, a las temperaturas más altas empleadas, están teniendo lugar otros procesos. De hecho, aunque no fue detectado mediante rayos X, a estas temperaturas puede comenzar a tener lugar un cambio de fase en la estructura de las propias esferas, lo que implica un aumento de la densidad de masa. Esto supone, a su vez, una contracción del diámetro de las partículas que, sumada a la contracción entre centros de esfera provocada por la sinterización, explicaría la pendiente observada en la figura IV.12. En la figura IV.14 se muestra la variación observada experimentalmente entre  $I_{c(111)}$  a distintas temperaturas y tiempos de sinterizado frente a  $d_{(110)}$ . La posición de la difracción [111] ha sido normalizada a su valor para el ópalo tratado a  $T=950^\circ\text{C}$  durante 3 horas ( $I_0$ ). La línea sólida corresponde a la variación esperada si la densidad de masa de las partículas ( $r_{\text{SiO}_2}$ ) se mantuviera

constante durante el calentamiento. Realizamos el cálculo empleando las ecuaciones IV.4 y IV.6, obteniéndose la expresión:

$$\frac{I_{c(111)}}{I_0} = \sqrt{\frac{0.4493}{d_{(110)}^2} + 0.5507 \cdot d_{(110)}^2} \quad (IV.7)$$

Se observa que, a medida que aumenta la temperatura, la posición relativa de la difracción se aleja del comportamiento predicho por la ecuación IV.7. Por otra parte, los resultados para ópalos sinterizados manteniendo la temperatura constante a  $T=1000^\circ\text{C}$  variando el tiempo se acercan a lo esperado. Esto indica que a temperaturas comprendidas entre  $950^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$  es posible controlar con precisión el factor de llenado del ópalo a través del uso de distintos tiempos de sinterización.

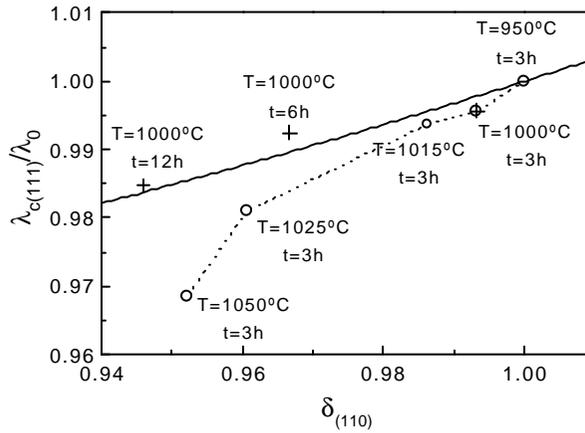


Figura IV.14. Posición de la difracción [111] (relativa a su posición a  $T=950^\circ\text{C}$   $t=3$  h,  $I_0$ ) en ópalos sinterizados a  $T > 950^\circ\text{C}$  durante  $t=3$  horas (círculos) y a distintos tiempos a  $T=1000^\circ\text{C}$  (cruces) frente a la contracción de la estructura en cada caso. La línea sólida representa el comportamiento esperado en ausencia de cambios de fase de las propias esferas (ecuación IV.7).

En cuanto a la intensidad de la difracción, su descenso al aumentar la contracción de la estructura se debe a que disminuye de esta manera la *fuerza fotónica* ( $\hat{I}_r$ ) del material.<sup>22</sup> La expresión de  $\hat{I}_r$  es función del promedio de la constante dieléctrica en el medio, de la magnitud de su fluctuación y del factor de llenado de los medios que componen el cristal fotónico, independientemente de la estructura en la que se dispongan (ver apéndice 4). El valor de  $\hat{I}_r$  de un cristal fotónico es un indicador de la eficiencia de la estructura ordenada para dispersar coherentemente la luz que se propaga a su través. Tiene la forma:

$$\epsilon_r = \sqrt{\frac{\langle e^2 \rangle}{\langle e \rangle^2}} - 1 \quad (IV.9)$$

en donde los promedios de  $\epsilon$  y  $\epsilon^2$  se obtienen como en la ecuación IV.2. Introduciendo los valores de  $\epsilon$  para la sílice y el aire, se observa que  $\bar{I}_r$  es una función decreciente con el factor de llenado para  $f_{SiO_2} > 0.7405$ , es decir, cuando comienza la interpenetración de las esferas ( $T > 950^\circ\text{C}$ ). Esto explica el descenso de la intensidad frente a  $T$  observado en los espectros de transmisión.

Se puede encontrar un estudio teórico detallado de la evolución de las propiedades ópticas de ópalos artificiales sinterizados en el trabajo de Reynolds *et al.*<sup>23</sup> En él se estudian las modificaciones de la posición de los picos de difracción [111] en función de las estructuras de bandas de redes FCC de esferas dieléctricas con distintos grados de penetración, encontrándose un excelente acuerdo con los resultados aquí presentados.

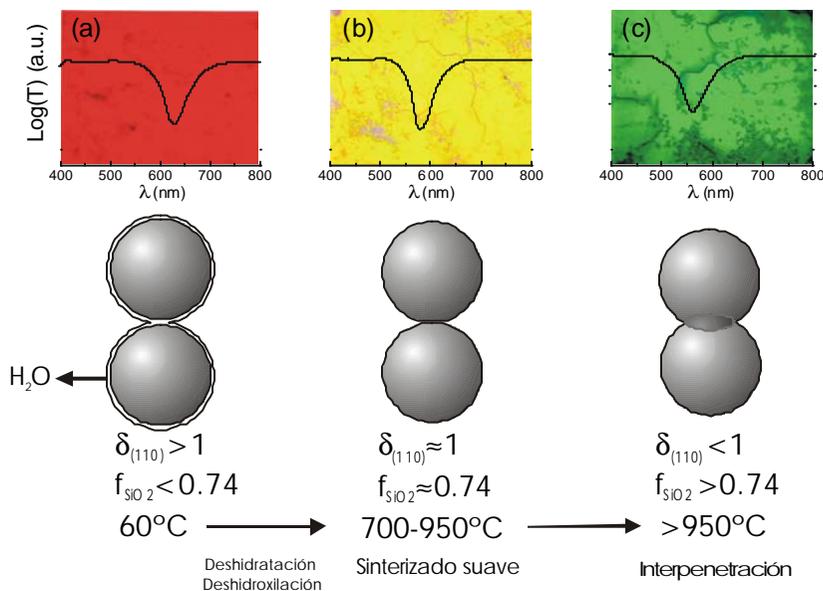


Figura IV.16. Ejemplo de la evolución de las propiedades ópticas de los ópalos artificiales con la temperatura de tratamiento. En el panel superior, se muestran las propiedades ópticas de un ópalo ( $\phi=260$  nm) tratado a distintas temperaturas (de izquierda a derecha,  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  y  $1050^\circ\text{C}$ ). Se muestra como fondo de cada espectro de transmisión la correspondiente imagen obtenida en reflexión con un microscopio óptico. Se emplea un modelo de dos esferas para representar los procesos que tienen lugar en cada rango de temperatura.

De todo lo expuesto, podemos concluir que las distintas modificaciones observadas en el rango  $25^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$  permiten variar de forma controlada las propiedades de cristal fotónico de los ópalos. En la figura IV.16 se resumen los distintos tipos de modificaciones inducidas térmicamente. Se muestran los espectros de transmisión óptica junto con las correspondientes fotografías, realizadas con un microscopio óptico, de la reflexión especular de la cara superior (111) de un ópalo formado por esferas de  $f=260$  nm sin tratar (a), sinterizado a  $950^\circ\text{C}$  (b) y a  $1050^\circ\text{C}$

(c). Los ópalos fueron iluminados con luz blanca en la dirección  $q=0^\circ$ . Se muestra, además, un esquema de los distintos procesos que tienen lugar entre cada dos esferas en la estructura del ópalo a medida que aumenta la temperatura. Se ha demostrado también que es posible controlar el factor de llenado de la estructura tanto a través de la variación de temperatura como, de una manera precisa, empleando  $T \approx 1000^\circ\text{C}$  y distintos tiempos de sinterización. Este control del volumen accesible en el interior de los ópalos no sólo nos permite modificar las propiedades ópticas, sino que también tiene importantes consecuencias en sus futuras aplicaciones como matrices para otros materiales.

#### IV.10. Conclusiones.

**Hemos demostrado, mediante experimentos de transmisión óptica, que los ópalos artificiales se comportan como cristales fotónicos en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro como consecuencia del contraste dieléctrico periódico existente en la estructura.**

**Hemos demostrado que el intervalo de energías para el que se manifiestan estos efectos puede determinarse con precisión a través del diámetro de las esferas que forman el cristal fotónico.**

**Se ha demostrado también que existe una fuerte dependencia entre las propiedades ópticas y las características internas y superficiales de las esferas SFB sintetizadas, mostrando los sedimentos cristalinos un fuerte efecto de la hidratación. Esta dependencia permite modificar las propiedades ópticas mediante tratamientos térmicos.**

**Se ha conseguido mediante tratamientos de sinterizado aumentar la estabilidad mecánica de los ópalos, así como modificar de manera controlada su factor de llenado. De esta manera se controla tanto el volumen accesible en el interior de las muestras como las propiedades ópticas.**

## Bibliografía

- 
- [1] H. Míguez *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1148 (1997).
  - [2] R. Mayoral *et al.* *Adv. Mater.* **9**, 257 (1997).
  - [3] H. Míguez *et al.* *Adv. Mater.* **10**, 480 (1998).
  - [4] V.N. Bogomolov *et al.* *JEPT* **63**, 520 (1996).
  - [5] W.L. Vos *et al.* *Phys. Rev. B* **53**, 16231 (1996).
  - [6] V.N. Astratov *et al.* *Superlatt. and Microstruc.* **22**, 393 (1997).
  - [7] Tsunekawa *et al.* *Microporous Materials* **8**, 275 (1997).
  - [8] S.G. Romanov *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2091 (1997).
  - [9] Yu.A. Vlasov *et al.* *Phys. Rev. B* **55**, 13357 (1997).
  - [10] D. Mei *et al.* *Phys. Rev. B* **58**, 35 (1998).
  - [11] V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev, A.I. Shelykh. *Phys. Solid State* **40**, 594 (1998).
  - [12] J.F. Bertone *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1999).
  - [13] Yu.A. Vlasov *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1616 (1997).
  - [14] S.G. Romanov *et al.* *Phys. Stat. Sol.* **164**, 169 (1997).
  - [15] E.P. Petrov *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **81**, 77 (1998).
  - [16] A. Blanco *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1781 (1998).
  - [17] C. López *et al.* *Opt. Mater.* **13**, 187 (1999).
  - [18] Esta expresión ha sido derivada de manera similar a como se deriva la interferencia provocada por una lámina delgada. Ver: M. Born and E. Wolf. "Principles of Optics", 6ª edición. Pergamon Press Ltd., Oxford 1986.
  - [19] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" (capítulo 11). Academic Press, Inc. 1990.
  - [20] J.S. Moya, C. Baudín, P. Miranzo. "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Vol. **15**, pp. 263-277. Academic Press, New York 1992.
  - [21] M.D. Sacks, T.Y. Tseng. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 526 (1984).
  - [22] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).
  - [23] A. Reynolds *et al.* *Phys. Rev. B* **60**, 11422 (1999).

## Capítulo V

### Análisis de la estructura FCC compacta de esferas dieléctricas.

Tanto de la caracterización estructural mediante SEM como de los resultados ópticos, se concluye que los ópalos sinterizados a  $T=950^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas presentan una estructura FCC compacta ( $f_{\text{SiO}_2}=0.74$ ,  $d_{(110)}=1$ ) que podemos considerar como modelo para realizar un estudio detallado de las características de cristal fotónico de los ópalos artificiales. Se sinterizaron en las condiciones mencionadas numerosos ópalos con el objeto de cubrir un amplio rango de la región visible e infrarroja cercana del espectro electromagnético. Los espectros de absorción de algunos de ellos se han mostrado ya en la figura IV.11.

Apenas se han publicado análisis comparativos entre teoría y experimento de ópalos artificiales que permitan estudiar su calidad óptica en función de su estructura de bandas,<sup>1</sup> debido a que su contraste dieléctrico es bajo y su topología no es adecuada para observar efectos intensos de cristal fotónico. Esto contrasta, sin embargo, con el interés que en la actualidad despiertan en numerosos grupos experimentales debido a la posibilidad de emplearlos como moldes para obtener ópalos inversos.

Mostraremos en este capítulo un análisis de la estructura FCC compacta de esferas dieléctricas comparando nuestros resultados experimentales con los obtenidos mediante distintos tipos de cálculos. Empleamos, principalmente, cálculos de estructuras de bandas expresamente realizados para explicar nuestras observaciones por J. Sánchez-Dehesa *et al.* Para esto, se emplearon programas de cálculo desarrollados por el grupo de J.D. Joannopoulos.<sup>2</sup> En el apéndice 4 se indican brevemente los fundamentos y principales características del cálculo.<sup>3</sup> El cálculo se basa en una expansión del campo electromagnético en una base de ondas planas de tal modo que éste posea la periodicidad de la constante dieléctrica en el cristal fotónico.<sup>4,5,6,7</sup> Este método ha sido utilizado con éxito para determinar la estructura de bandas de numerosos tipos de cristales fotónicos.<sup>8</sup>

#### V.1. Estructura de bandas fotónicas del ópalo artificial.

Se calculó la relación entre la frecuencia y el vector de onda de la luz en un cristal de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon=2.1$  ordenadas en una estructura FCC compacta ( $f_{\text{SiO}_2}=0.7405$ ,  $d_{(110)}=1$ ) en medio aire  $\epsilon=1$ . Se obtuvo así la estructura de bandas fotónicas del ópalo artificial. En la figura V.1 se muestra la primera zona de Brillouin de una estructura FCC y se señalan los puntos de alta simetría en el borde de zona.

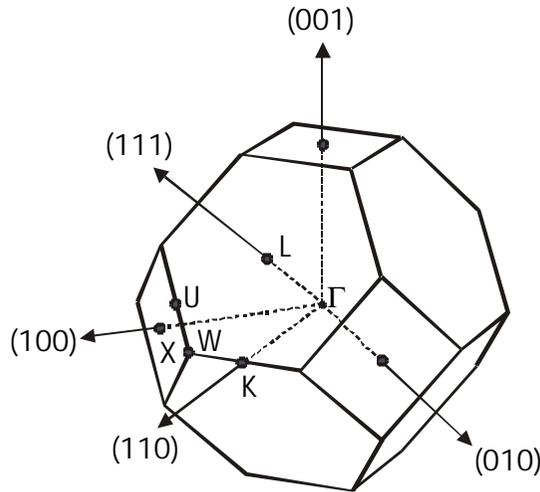


Figura V.1. Primera zona de Brillouin de la estructura FCC. El punto  $\Gamma$ , en el centro del cubooctaedro, indica el origen de coordenadas en el espacio recíproco. Los puntos en el borde de zona X, K, L, W y U determinan direcciones de alta simetría en el cristal. Se muestra la correspondencia entre las direcciones en el espacio recíproco y en el real.

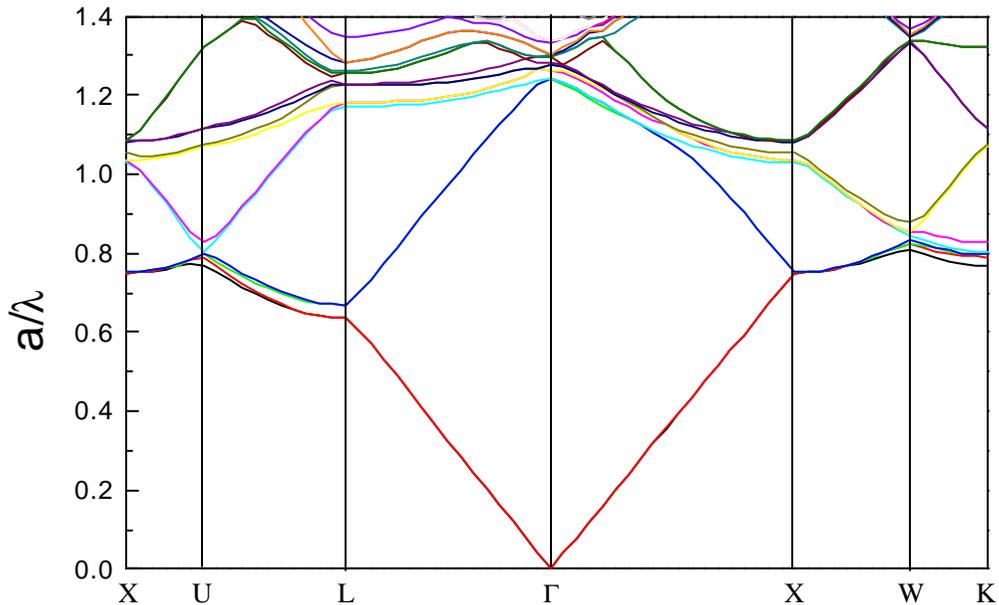


Figura V.2. Estructura de bandas fotónicas de un material formado por esferas dieléctricas ( $\epsilon=2.1$ ) ordenadas en una estructura FCC compacta en medio aire ( $\epsilon=1$ ). En el eje Y se representa la unidad adimensional  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{f} c = a/\lambda$  en donde  $a$  es el parámetro de red  $a = \sqrt{2}r$  y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Se representan únicamente direcciones de alta simetría. (Cortesía de J. Sánchez-Dehesa y F. López-Tejeira).

En la figura V.2 se representa el diagrama de las bandas fotónicas del ópalo en algunas de las direcciones determinadas por estos puntos especiales. En la estructura de bandas se observa que en los bordes de zona se abren gaps fotónicos. Los fotones cuya energía se encuentre comprendida en una de esos gaps no encontrarán estados disponibles en ciertas direcciones en el ópalo. Por ejemplo, el gap que se abre en el punto L entre la primera y segunda bandas de la figura V.2, es el responsable del intenso pico de atenuación observado en los espectros de transmisión obtenidos a incidencia normal ( $\mathbf{q}=0^0$ ) con respecto a los planos (111). El vector de onda de la radiación incidente se encuentra, en ese caso, en la dirección  $\Gamma$ -L (ver figura V.1). Para una cierta frecuencia, el vector de onda alcanza el borde de zona (punto L). Se abre ahí un intervalo de energías para el cual la densidad de estados fotónicos es nula, por lo que la radiación incidente no puede propagar a través del material y es reflejada. Esto sucede para un valor del vector de onda incidente,  $\mathbf{k}_i$  que cumple:

$$\vec{k}_i = \frac{\mathbf{G}_{(111)}}{2} \Rightarrow \mathbf{l} = 2 \cdot d_{(111)} \cdot n_{av} \quad (\text{V.1})$$

siendo  $\mathbf{k}_i$  el vector de onda incidente ya en el interior del cristal cuyo modulo es  $k_i = 2 \cdot \mathbf{p} n_{av} / \lambda$ ,  $n_{av}$  el índice de refracción promedio del cristal fotónico y  $\mathbf{G}_{(111)}$  el vector (111) de la red recíproca de modulo  $G_{(111)} = 2 \cdot \mathbf{p} / d_{(111)}$ . La expresión V.1 permite calcular la posición de la frecuencia central del gap fotónico y es similar a la IV.4 (Ley de Bragg) en condiciones de incidencia normal. Como se demostró en el capítulo IV, esta sencilla aproximación permite obtener una gran cantidad de información de las características del cristal fotónico. Sin embargo, el modelo en el que se basa (figura IV.5) no tiene en cuenta el contraste dieléctrico del material, del que depende la intensidad de la interacción entre el cristal y la luz. Así, las anchuras de los intervalos de frecuencias prohibidas o la propagación en distintas direcciones cristalinas solo pueden ser descritas de manera precisa mediante un cálculo completo de la estructura de bandas o aproximaciones más sofisticadas.

## V.2. Propagación en la dirección $\Gamma$ -L.

Compararemos los resultados experimentales presentados en el capítulo IV con las estructuras de bandas calculadas. En la figura V.3.A se muestra el espectro de transmisión a incidencia normal ( $\mathbf{q}=0^0$ ) de un ópalo artificial (sinterizado a 950°C durante 3 horas) formado por esferas de diámetro promedio  $f=480$  nm (SEM), elegida como ejemplo ilustrativo. Conjuntamente, en la figura V.3.B, se enseña la correspondiente estructura de bandas fotónicas en la dirección  $\Gamma$ -L, obtenida para un cristal FCC de esferas dieléctricas de ese mismo diámetro en estructura compacta. Se observa que el acuerdo entre el cálculo y el experimento para el primer gap, delimitado por las dos primeras bandas, es excelente tanto en posición como en anchura.

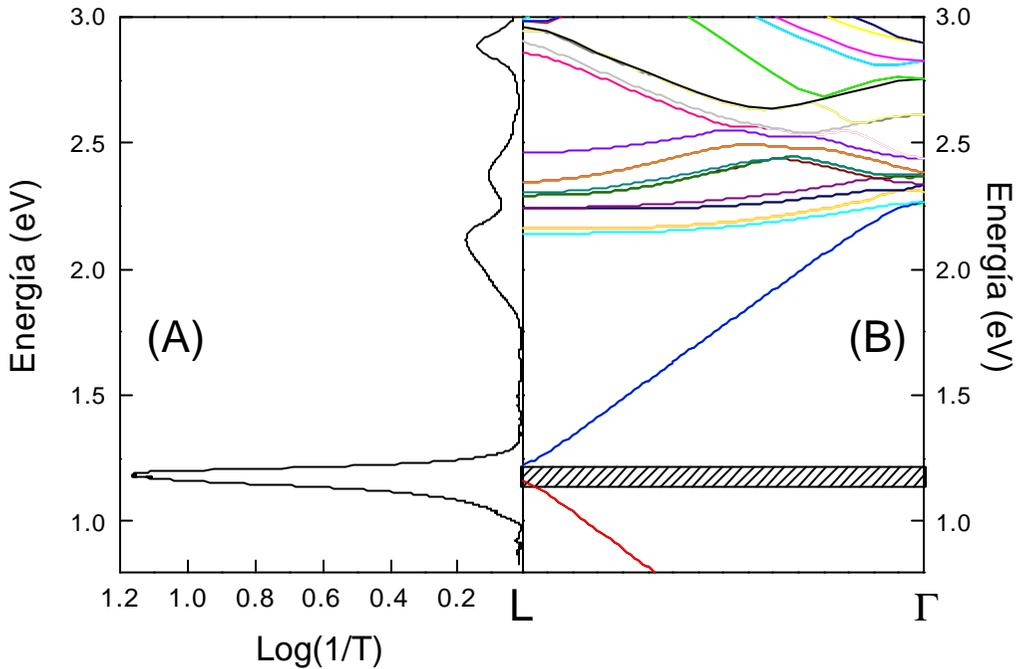


Figura V.3. (A) Espectro de transmisión a incidencia normal ( $\mathbf{q}=0^{\circ}$ ) con respecto a los planos (111) de un ópalo artificial formado por esferas de 480 nm de diámetro. (B) Estructura de bandas en la dirección  $\Gamma$ -L para un cristal formado por esferas de sílice del mismo tamaño ordenadas en una estructura FCC compacta. La franja rayada indica la posición y anchura del primer intervalo de energías prohibidas en esa dirección, y que da origen al intenso pico de atenuación detectado.

Por otra parte, la comparación de la estructura de bandas con los picos de atenuación observados a mayor energía ofrece un resultado a primera vista sorprendente: las atenuaciones no se corresponden con intervalos de energía para los que haya una ausencia de estados en el cristal. Sin embargo, coinciden con los extremos de las bandas superiores en el borde de zona. Estos picos se observan sistemáticamente en todas las muestras obtenidas y presentan una dependencia lineal con el diámetro de esfera (ver figura V.4), como ocurre también para el primer pseudogap. Esto concuerda con lo esperado de las propiedades de escala de las ecuaciones de Maxwell,<sup>8</sup> que implican que una contracción o aumento del parámetro de red por un factor  $s$  ( $\mathbf{r}'=s\mathbf{r}$ ) debe provocar un desplazamiento similar de la posición, expresada en longitud de onda, de las bandas fotónicas ( $\lambda'=s\lambda$ ). En todos los casos se observa el mismo número de picos y, aproximadamente, la misma intensidad relativa. Si bien aún no hemos resuelto el origen de estas débiles atenuaciones, expondremos aquí las dos hipótesis, compatibles, que parecen, a nuestro juicio, las más probables.

Por un lado, alguna de las bandas representadas puede no ser accesibles por razones de simetría, lo que impide el acoplamiento entre los modos electromagnéticos fuera y dentro del cristal en esas frecuencias. En este caso, la luz incidente, al no poder excitar los modos internos, se refleja. La existencia de estas bandas inactivas se ha observado ya en cristales fotónicos bidimensionales,<sup>9</sup> y se ha comprobado teóricamente en sistemas tridimensionales.<sup>10,11</sup> La determinación de la presencia de estas bandas requiere el cálculo de los autoestados asociados a cada banda mostrada en la figura de tal modo que se pueda determinar su simetría, tarea que está siendo realizada en la actualidad.

Por otro, el hecho de que los picos detectados coincidan con las zonas de energía en las cuales las bandas son más planas nos indica que puede estar teniendo lugar otro fenómeno. La velocidad de una onda es la pendiente de la relación de dispersión  $\omega$  vs  $\mathbf{k}$ , por lo que será nula para aquellas representadas por bandas planas, ya que en esos casos  $\nabla_{\mathbf{k}}\omega=0$ . Por tanto, el tiempo de residencia de los fotones en el interior del ópalo aumenta para estas energías, lo que incrementa la probabilidad de dispersión debida a defectos y puede dar lugar a disminuciones en la transmisión.<sup>12</sup>

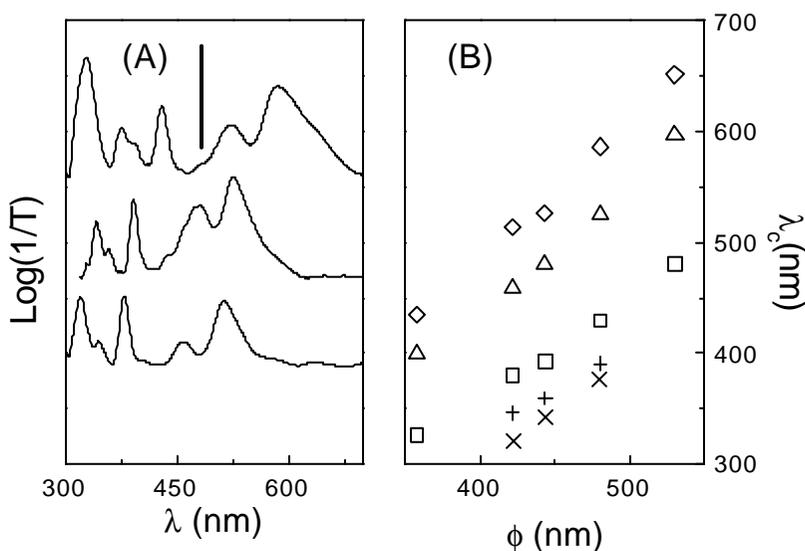


Figura V.4. (A) Picos de atenuación observados en la zona de alta energía de los espectros de transmisión de distintos ópalos a incidencia  $\theta=0^\circ$ . De arriba abajo:  $\phi=485$  nm, 448 nm, 426 nm, 361 nm. La barra vertical indica 0.2 unidades en la escala logarítmica. Los espectros han sido desplazados por claridad. (B) Variación de la posición del máximo de los picos identificados,  $\lambda_0$ , frente al diámetro promedio de esfera para varios ópalos. Se observa una dependencia lineal en todos los casos.

V. 3. Propagación de la luz en distintas direcciones cristalinias.

Como se vio en el capítulo I, cuando el contraste dieléctrico es bajo, la posición espectral de los gaps fotónicos asociados a distintas direcciones en general no coincide. Así, la radiación de una determinada frecuencia que no puede atravesar el material en una cierta dirección, podrá hacerlo en otra. En el caso de los ópalos artificiales, el contraste de índices de refracción es aproximadamente 1.45 y no se cumplen las condiciones necesarias para la observación de un gap completo, que en el caso de la estructura FCC compacta implica esferas de aire en un medio de índice de refracción superior a 2.8.<sup>13</sup> Esto se observa en la estructura de bandas de la figura V.2, en donde se ve claramente que los ópalos artificiales no presentan un gap completo. La franja de frecuencias prohibidas en la dirección  $\Gamma$ -L entre la primera y segunda bandas no coincide con los intervalos prohibidos en otras direcciones de propagación.

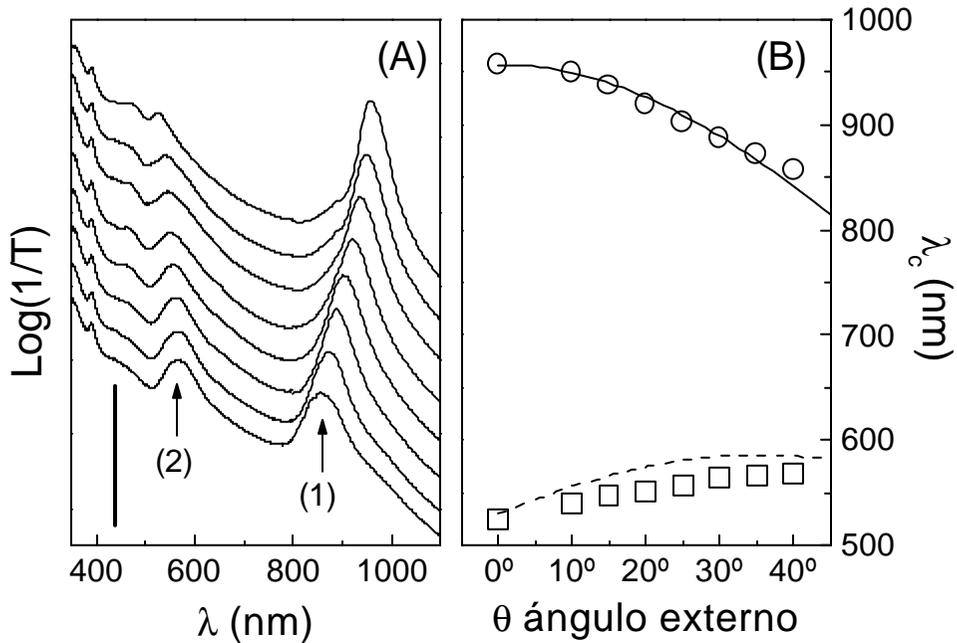


Figura V.5. (A) Espectros de absorción para distintas direcciones de propagación con respecto a los planos (111) de un ópalo formado por esferas de 443 nm de diámetro. De arriba abajo:  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $40^\circ$ . En este caso, no se ha corregido el fondo difuso de los espectros, que han sido desplazados verticalmente por claridad. La barra vertical indica un orden de magnitud. (B) Posición de los máximos de los picos (1) y (2) y el correspondiente ajuste usando la ley de Bragg (ecuación IV.4), resultando un diámetro de esfera de 435 nm.

La propagación en distintas direcciones cristalinias se estudió mediante espectroscopía de transmisión, haciendo girar la muestra con respecto al haz de luz

incidente.<sup>14</sup> En la figura V.5.A se muestran los espectros obtenidos a distintas direcciones de incidencia con respecto a la superficie externa (111) ( $0^\circ < \theta < 40^\circ$ ) de una muestra de esferas de 443 nm (TEM). La variación angular de la transmisión óptica muestra como los intervalos de frecuencias cuya propagación está prohibida en el ópalo varían en función de la dirección en la que la radiación atraviesa el cristal. A medida que aumenta  $q$  el primer pseudogap (causante del pico (1) en la figura) se desplaza hacia mayor energía y disminuye la intensidad del pico de atenuación al que da lugar. Al mismo tiempo, el segundo pseudogap (causante del pico (2) en la figura) se desplaza hacia menor energía y aumenta la intensidad del pico correspondiente. Este comportamiento se resume en la figura V.5.B, en donde se representa la posición de los picos (1) y (2) frente al ángulo externo de incidencia ( $\theta$ ). La dependencia angular del primer pico puede aproximarse empleando la ley de Bragg (ecuación IV.4) para los planos (111), obteniéndose un buen acuerdo entre teoría y experimento. En cuanto al segundo, el mejor ajuste encontrado se obtuvo introduciendo  $(hkl)=(220)$ . Sin embargo, según la ley de Bragg, deberíamos observar el pico de difracción [200] entre el [111] y el [220], lo que no se detecta. Esto ilustra la limitación de la ley de Bragg para el análisis de los picos que aparecen a mayor energía. Intentaremos realizar una descripción más completa de la propagación en distintas direcciones cristalinicas en función de la estructura de bandas, en las que se tiene en cuenta todas las características del material.

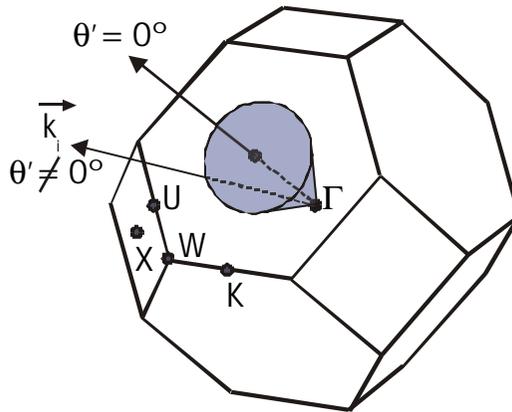


Figura V.6. Primera zona de Brillouin de una estructura FCC. Cuando el vector de onda de la radiación incidente  $\mathbf{k}_i$  en la figura) se propaga en una dirección inclinada con respecto a  $\Gamma$ -L, en cada dominio se propaga en una dirección diferente, pero en todos los casos está contenida en la superficie lateral de un cono de vértice  $\Gamma$  y de eje  $\Gamma$ -L, como el que se muestra sombreado en la figura.

Como resultado del proceso de cristalización, todos los dominios cristalinicos FCC del ópalo presentan la dirección (111) en común, mientras que el resto de direcciones cristalinicas en cada monocristal se encuentran ligeramente giradas con respecto a las de los restantes. Esto supone que al inclinar la muestra con respecto al eje (111), el vector de onda de la luz incidente rastreará una dirección distinta en

cada monocristal que forma el ópalo, pero siempre comprendida en la superficie de un cono de ángulo  $q$  centrado en  $\Gamma$ -L en la primera zona de Brillouin. En los experimentos de transmisión realizados, la dirección externa del vector de onda de la radiación incidente varía entre  $0^\circ < q < 40^\circ$  con respecto a la normal a los planos (111). Esto supone, según la ley de Snell, una variación en el interior del cristal comprendida entre  $0^\circ < q' \leq 28^\circ$  con respecto a la dirección  $\Gamma$ -L. Esto se ilustra en la figura IV.6. Nótese que sólo en la determinación de la dirección de propagación recurrimos a una aproximación del ópalo como medio homogéneo.

Elegimos la estructura de bandas en L-U para analizar los resultados de transmisión en distintas direcciones. Las bandas de L-U representan la variación de todos los bordes de zona que el vector de onda encuentra cuando cambia su dirección entre  $\Gamma$ -L y  $\Gamma$ -U. Estas direcciones corresponden a (111) y (411) respectivamente en el espacio real y forman un ángulo de aproximadamente  $35^\circ$ . Debido a la alta simetría de la estructura FCC, podemos suponer que las bandas de L-U deben representar la variación observada de la posición de los dos primeros pseudogaps. A la vista de la figura V.6 se ve que es igualmente posible utilizar, para esta aproximación, la estructura de bandas en L-W o L-K.

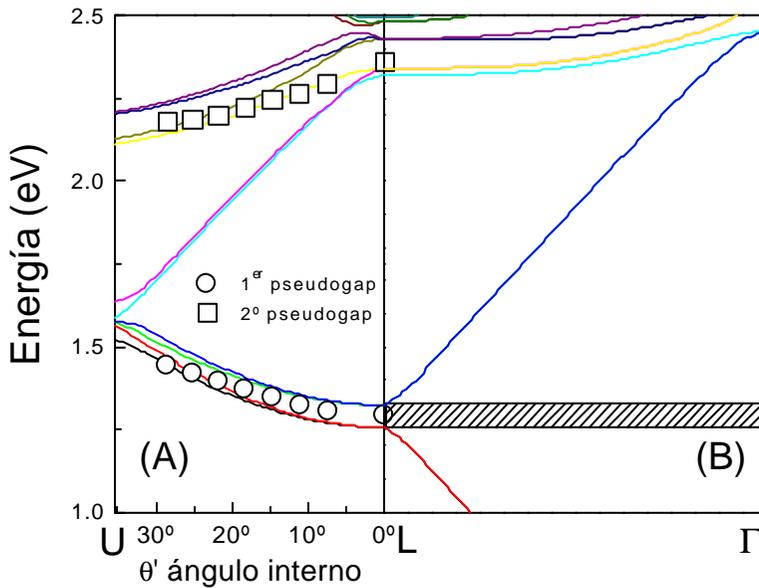


Figura V.7. (A) Estructura de bandas entre el punto L y el U para una estructura FCC compacta de esferas de sílice de diámetro 443 nm. Se representa la variación de las posiciones de los dos primeros pseudogaps observados en función del ángulo de incidencia dentro del cristal. El ángulo externo y el interno se relacionan a través de la ley de Snell  $\text{sen}(\theta) = n_{av} \cdot \text{sen}(\theta')$ , ya que el medio externo es aire. (B) Estructura de bandas entre  $\Gamma$  y L. La franja rayada indica la posición y anchura del primer pseudogap cuando la radiación incide en la dirección (111).

En la figura V.7 se muestran la estructura de bandas en las direcciones  $\Gamma$ -L y L-U junto con los datos experimentales para la posición de los dos primeros pseudogaps de la figura V.5 frente al ángulo interno  $q'$ . Se observa en L-U que el primer intervalo prohibido delimitado entre la primera (línea roja) y segunda (línea azul) bandas\* en  $\Gamma$ -L se desplaza hacia energías más altas a medida que nos alejamos de la normal a los planos (111), en buen acuerdo con la variación observada experimentalmente del primer pseudogap (círculos). La variación angular detectada del segundo pseudogap (cuadrados) coincide con la de la séptima banda (amarillo) calculada en la dirección L-U. Es claro, a la vista de la figura V.7, que no debe aparecer ningún pseudogap entre los dos observados, contrariamente a como predice la ley de Bragg. Esta ley, por tanto, ofrece solo una descripción parcial del comportamiento óptico observado a mayor energía. Si bien el origen del segundo pseudogap es aún objeto de análisis, el corrimiento de su posición hacia menor energía siguiendo la séptima banda podría ser el resultado del carácter inactivo de esta banda.

#### V. 4. Anchura del primer pseudogap.

La anchura de los picos observados en el análisis espectral de la luz transmitida o reflejada por los ópalos contiene información acerca del tamaño de los dominios cristalinos de estos cristales fotónicos. Sin embargo, como se ve en la estructura de bandas y a diferencia de los cristales atómicos, la difracción resultante no puede estrecharse infinitamente a medida que aumentamos el tamaño de los distintos monocristales. La anchura de los picos es una propiedad intrínseca de estos materiales que depende fundamentalmente del contraste dieléctrico entre las zonas de bajo y alto índice de refracción que la forman. De la estructura de bandas de la figura V.2, se extrae que, en el caso de una estructura FCC compacta de esferas de  $\text{SiO}_2$  en aire, el valor esperado para el cociente entre la anchura del primer pseudogap en el punto L y su frecuencia central es  $Dn/n_c = DI/I_c = 5.2\%$ .

En cuanto a la influencia del tamaño de cristal, J.F. Bertone *et al.* han comprobado experimentalmente que la anchura del primer pseudogap de los ópalos artificiales se estabiliza para un número de planos (111) comprendido entre 10 y 15, valor que concuerda con lo calculado mediante aproximaciones basadas en ondas escalares (ver apéndice 4).<sup>15</sup> El tamaño de dominio típico observado en nuestros ópalos es de  $100 \times 100 \times 100$  esferas, según el análisis estructural mediante SEM (ver capítulo III). Por tanto, nuestros ópalos están formados por monocristales que podemos considerar infinitos. Sin embargo, la presencia de dominios de pequeño tamaño, aunque marginal en porcentaje, puede influir en la anchura de los picos de atenuación, ya que la luz atraviesa todo el grosor de la muestra (0.5 mm).

---

\* Estas bandas son doblemente degeneradas, como puede apreciarse en la dirección L-U.

Existe una cierta ambigüedad a la hora de estimar la anchura de los picos de atenuación en los espectros de transmisión, por lo que es difícil establecer una comparación entre los resultados teóricos y experimentales. En nuestro caso hemos optado por medir la anchura total a media altura, con lo que obtenemos una cota superior de  $\Delta n/n$ , ya que sobrestimamos su valor real.<sup>16</sup> El valor promedio que obtenemos para el primer pseudogap es  $\Delta n/n = \Delta I/I_c = 7.5\%$ . El medido en los espectros de reflexión es ligeramente inferior ( $\Delta I/I_c > 6\%$ ). Un análisis comparativo entre las distintas muestras revela una cierta correlación entre  $\Delta n/n$  y la desviación media ( $\sigma$ ) de la distribución de tamaños de las esferas medida mediante TEM. Esto se muestra en la figura V.8, en donde se ve que cuanto más ancha es la distribución de tamaños (mayor  $\sigma$ ), más difícil es la propagación de orden FCC a largo alcance y mayor será la anchura de la distribución de tamaños de dominio en el ópalo, lo que da lugar a un mayor ensanchamiento de los picos (mayor  $\Delta n/n$ ).

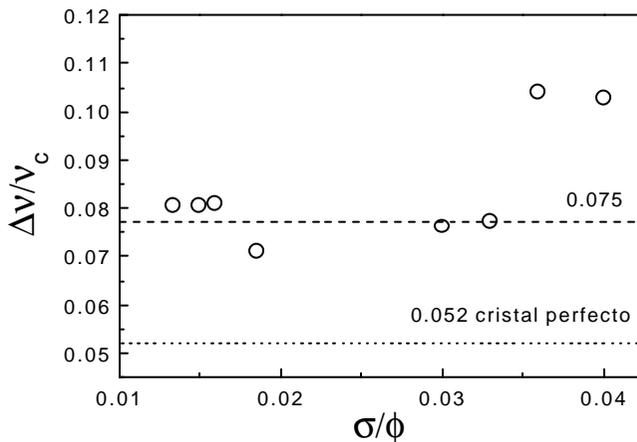


Figura V.8. Anchura a media altura relativa a la posición del primer pseudogap frente a la dispersión  $\sigma/\phi$  del diámetro de las partículas (TEM).

### V. 5. Eficiencia de los ópalos como reflectores.

Se indicó anteriormente que los espectros de transmisión presentan un fondo difuso debido a la presencia de defectos en la muestra. Sobre éste se superponen los efectos debidos a la modulación periódica de la constante dieléctrica. La altura de esta atenuación incoherente depende del número de defectos que la luz encuentre al atravesar el material y, por consiguiente, del grosor de la muestra. Esto implica que no es exactamente comparable entre unas muestras y otras.

La relación entre la luz dispersada coherentemente y la difusa se obtuvo mediante medidas de reflectancia integrada en ángulos (ver apéndice 1). Esta técnica aporta información tanto de la luz reflejada coherentemente por los distintos planos cristalinos como de la difusa, ya que toda la luz reflejada por la muestra es recogida y analizada independientemente de su dirección de propagación. La luz incide en

una dirección que forma un ángulo de  $q=3^\circ$  con la normal a los planos (111). De este modo analizamos la eficiencia de los ópalos artificiales sinterizados como reflectores. En la figura V.9 se muestra un típico espectro de reflectancia de un ópalo artificial sinterizado, en este caso formado por esferas de 385 nm de diámetro. La intensidad del pico resultante de la presencia del primer pseudogap es en general entre un 30% y un 40% sobre el fondo difuso, que alcanza siempre valores de reflectancia comprendidos entre el 50% y el 60%. El fondo difuso aumenta a medida que la longitud de onda se aproxima al del diámetro de la esfera, de acuerdo a lo predicho en la teoría de dispersión de luz por partículas pequeñas.<sup>17</sup>

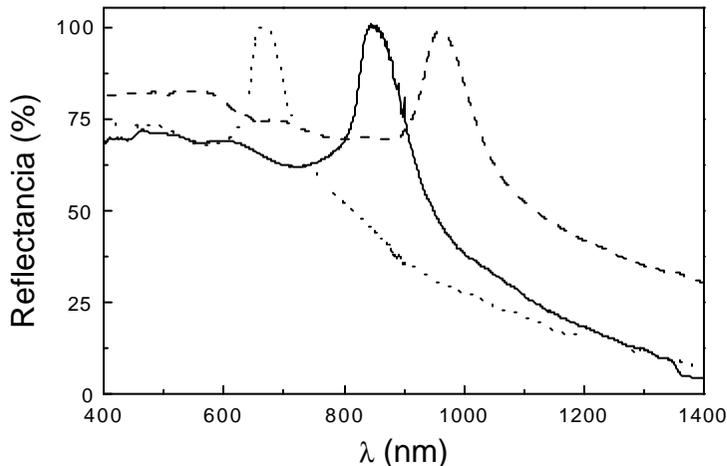


Figura V.9. Reflectancia integrada en ángulos (coherente+difusa) de un ópalo formado por esferas de diámetro 443 (línea discontinua), 385 nm (continua) y 300 nm (punteada).

De todo lo expuesto, se concluye que los ópalos constituyen un modelo de cristal fotónico en un rango de longitudes de onda difícilmente accesible tecnológicamente. Además, si bien los ópalos no presentan gaps completos, el estudio de sus propiedades ópticas indica que podrían aplicarse como selectores de frecuencias ópticas en reflexión y transmisión. Por otra parte, en los siguientes capítulos veremos como la presencia de la red FCC de cavidades en los ópalos artificiales, su alta estabilidad mecánica y térmica y el carácter inerte de la sílice permitirán mejorar sus características de cristal fotónico mediante la infiltración de materiales de alto índice de refracción en su interior.

## V.6. Conclusiones.

**Hemos realizado una descripción completa de las propiedades ópticas de los ópalos artificiales empleando cálculos de su estructura de bandas. Tanto la existencia de una anchura no nula, independientemente de cuán grande sea el tamaño del cristal, como las variaciones en la posición del primer pseudogap con la dirección de propagación son explicadas con los cálculos.**

**Los picos de atenuación observados a mayor energía en los espectros de transmisión podrían deberse a la presencia de bandas inactivas y/o bandas planas.**

### Bibliografía

- 
- [1] A. Reynolds *et al.* *Phys. Rev. B* **60**, 11422 (1999).
- [2] Software disponible en: <http://ab-initio.mit.edu/mpb/>. Desarrollado por: Ab Initio Physics Group, Massachusetts Institute of Technology, dirigido por J.D. Joannopoulos.
- [3] Se puede encontrar un análisis detallado del método de cálculo en: R.D. Meade *et al.* *Phys. Rev. B* **48**, 8434 (1993).
- [4] K.M. Leung, Y.F. Liu. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2646 (1990).
- [5] Z. Zhang, S. Satpathy. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2650 (1990).
- [6] K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990).
- [7] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).
- [8] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn. “*Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*”, Princeton University Press, New Jersey, 1995.
- [9] W.M. Robertson *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2023 (1992)
- [10] K. Sakoda. *Phys. Rev. B* **55**, 15345 (1997).
- [11] V. Karathanos. *J. of Modern Optics* **45**, 1751 (1998).
- [12] Agradezco al profesor K. Sakoda sus interesantes comentarios acerca de la propagación asociada a las bandas de alta energía en los ópalos artificiales.
- [13] K. Busch, S. John. *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1999)
- [14] H. Míguez *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1148 (1997).
- [15] J.F. Bertone *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1999).
- [16] I.I. Tarhan, G.H. Watson, *Phys. Rev. B* **54**, 7593 (1996).
- [17] Véase, por ejemplo: C.F. Bohren, D.R. Huffman “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”. John Wiley & Sons, New York 1983.

## **PARTE II**

**OBTENCIÓN DE CRISTALES FOTÓNICOS DE  
ALTO CONTRASTE DIELÉCTRICO A PARTIR  
DE ÓPALOS ARTIFICIALES.**

## Capítulo VI

# Ópalos inversos de polímeros: obtención y propiedades ópticas.

La presencia de una red tridimensional de cavidades en los ópalos artificiales, junto con su gran estabilidad mecánica y térmica en el caso de los sinterizados, los convierte en excelentes matrices en las que infiltrar o sintetizar todo tipo de materiales. De esta manera, los ópalos pueden actuar como moldes que imponen su estructura periódica a los materiales hospedados en su interior. Después, si la estabilidad de la red albergada lo permite, el ópalo de partida puede ser eliminado mediante un ataque ácido, obteniéndose así un ópalo inverso.<sup>1</sup> Esto abre infinitud de nuevas posibilidades a la hora de modificar las propiedades ópticas de los ópalos.<sup>2</sup> El interés por las estructuras macroporosas ordenadas se extiende hasta otros campos, tales como sensores químicos<sup>3</sup> o membranas,<sup>4</sup> en los que también se espera observar nuevas e interesantes propiedades.

Aprovecharemos esta característica para conseguir nuevos cristales fotónicos derivados de los ópalos con un mayor contraste dieléctrico y una topología más adecuada para la observación de gaps más anchos e intensos y, eventualmente, la apertura de un gap fotónico completo. En éste y los próximos capítulos se estudiarán distintos métodos de infiltración y síntesis de distintos materiales en la red de cavidades. Comenzaremos mostrando un método sencillo para obtener un ópalo inverso de un material polímero con una composición de volumen de 74% de aire y 26% de polímero, así como un estudio de sus características de cristal fotónico. Se estudiará también la fase intermedia formada por 74% de sílice y 26% de polímero. El análisis de las propiedades ópticas se realizará en función de la estructura de bandas del material.

Los ópalos inversos de polímeros presentan una serie de características que los hacen atractivos en el campo de los cristales fotónicos. Desde el punto de vista tecnológico, la infiltración de polímeros es relativamente sencilla, tanto en ópalos formados por esferas sílice como de partículas orgánicas. Las matrices son después fácilmente eliminadas mediante un ataque químico o una degradación inducida ópticamente, ambos con carácter selectivo. De esta manera, se obtiene una replica exacta, un negativo, del material de partida.<sup>5,6</sup>

Si bien su contraste dieléctrico no es muy alto, siendo típicamente de  $e_{\text{polímero}}/e_{\text{aire}}=2.5$ , es superior al presente en los ópalos de sílice,  $e_{\text{SiO}_2}/e_{\text{aire}}=2.1$ . Esto, junto con el hecho de que el material de alto índice de refracción tiene un factor de llenado bajo ( $f_{\text{polímero}}=0.26$ ), mejora sus propiedades de cristal fotónico. Por otra parte, su elasticidad puede aprovecharse para conseguir una variación controlada y precisa de sus propiedades ópticas a través de la aplicación de presiones sobre la

estructura, como ya se ha demostrado en ópalos de esferas de látex.<sup>7</sup> Se han observado también enormes modificaciones de la emisión de colorantes embebidos en los ópalos inversos de polímeros debido a la presencia de los pseudogaps fotónicos.<sup>8</sup> Desde el punto de vista fundamental, son interesantes como modelos para analizar el efecto de la topología y del contraste de índice de refracción en cristales fotónicos con gaps en la región del espectro visible e infrarrojo cercano.

### VI.1. Los ópalos sinterizados como moldes. Red de cavidades.

La utilización de los ópalos como moldes o matrices para otros materiales dependerá de su estabilidad frente a los tratamientos de infiltración o síntesis a los que sean sometidos. De lo expuesto en el capítulo anterior, se concluye que los ópalos sinterizados, a diferencia de los sin tratar, presentan una buena estabilidad tanto mecánica, consecuencia de la interpenetración de las partículas, como térmica, ya que al estar completamente deshidroxilados no se ven alterados por el calentamiento a una temperatura inferior a 950°C. Emplearemos como matrices los ópalos sinterizados a 950°C durante 3 horas, ya que presentan una mínima interpenetración y, por tanto, pueden considerarse como estructuras FCC compactas ( $f_{SiO_2}=0.74$ ,  $d_{(110)}=1$ ). Esto facilita el estudio de sus propiedades ópticas. Además, su red de cavidades posee una gran cantidad de volumen accesible ( $f_{aire}=0.26$ ).

Previamente a su uso como moldes, realizamos un estudio de su dureza. Esta se midió empleando un microindentador de diamante (Matsuzawa Seiki Co., Ltd.), con forma de una pirámide cuadrada cuyo ángulo entre caras opuestas en el vértice es de 136°. El valor de la dureza, en unidades *Vickers (VH)*,<sup>9</sup> es el cociente entre la carga test, expresada en Kg fuerza, aplicada sobre la muestra y la superficie de indentación, en mm<sup>2</sup>. Esta última se obtiene midiendo la longitud de las dos diagonales de la huella resultante con un microscopio óptico. Se efectuaron medidas en un ópalo sin tratar y tras sinterizarlo a 950°C durante tres horas, en cada caso en distintas zonas de la superficie externa. El tamaño del indentador y las fuerzas accesibles supusieron que siempre se analizaran áreas similares o superiores al tamaño promedio de dominio. Se comprobó que los ópalos tratados a 950°C presentaban una dureza ~12 veces superior a los originales, pasando de un valor promedio de 2.3 VH en los ópalos sin tratar a 28.5 VH en los sinterizados a 950°C. Los ópalos sinterizados tienen muy poca ductilidad, por lo que su estructura permanece inalterada al aplicar una presión moderada.

El empaquetado compacto de esferas de diámetro promedio  $f$  da lugar a cavidades con dos tipos de simetría. Por un lado, cuando una esfera de un plano (111) se encuentra sobre tres del plano inferior, se forma una pequeña cavidad de simetría tetraédrica. El diámetro de una esfera que encajara en este agujero sería de 0.15  $f$ . Por otro, el poro delimitado por tres esferas en un mismo plano (111) ubicadas sobre tres del plano inferior tiene una simetría octaédrica. Una esfera

inscrita en este poro tendría un diámetro de  $0.41f$ . La simetría de las cavidades delimitadas entre dos planos (111) de esferas se muestra en la figura VI.1. Las cavidades octaédricas forman una estructura FCC y están interconectadas a través de las tetraédricas. En la figura VI.2 se muestra una vista frontal desde el plano (111) de la red de poros. Esta red de huecos se empleará como molde para replicar el orden FCC de la matriz en el material infiltrado.

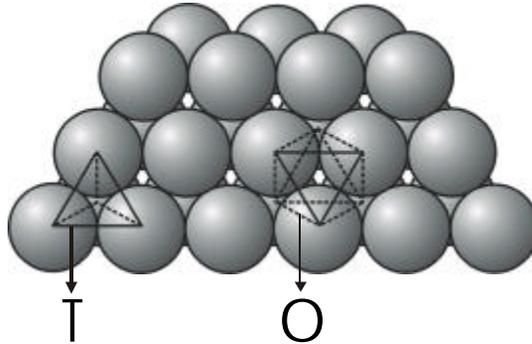


Figura VI.1. Simetría de las cavidades determinadas por el apilado de dos capas de esferas. T: tetraédrica. O: octaédrica

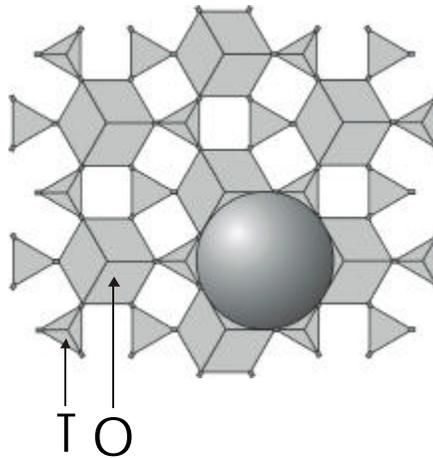


Figura VI.2. Esquema de la red de cavidades T y O interconectadas presente en los ópalos artificiales. (Reproducida de la referencia [1])

## VI.2. Infiltración del polímero.

Empleamos ópalos artificiales sinterizados a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas como material de partida. Se eligieron matrices formadas por esferas con diámetros promedios comprendidos en el rango  $200\text{ nm} < f < 850\text{ nm}$ . Las esferas de tamaño superior a  $550\text{ nm}$  se obtuvieron a través de recrecimientos de sílice sobre esferas de  $550\text{ nm}$ , empleando una variante del método Stöber-Fink-Bohn.

El material orgánico infiltrado se obtuvo haciendo polimerizar 15 cm<sup>3</sup> de una resina epoxi (Bisfenol-A-epiclorohidrina, Struers) al mezclarla homogéneamente, mediante agitación, con 2 cm<sup>3</sup> de un catalizador (Trietilenotetramina, Struers). De este modo se obtiene un líquido viscoso que es vertido en un recipiente en el que previamente ha sido depositada la muestra con la cara externa (111) paralela al fondo. El líquido difunde a través de la red de cavidades del ópalo. Cuando está totalmente embebido, el ópalo se torna transparente, como consecuencia de la disminución del contraste dieléctrico entre la sílice y el polímero, que provoca una atenuación de la dispersión de luz. La polimerización es lenta y termina completamente cuando han transcurrido 12 horas desde la preparación de la mezcla. Entre la fase líquida y la sólida se produce una contracción del volumen inferior al 5%, lo que permite llenar casi en su totalidad los poros del ópalo y conseguir, de este modo, una buena interconexión del material infiltrado. El polímero solidificado presenta un índice de refracción de  $n \approx 1.61$ .\*

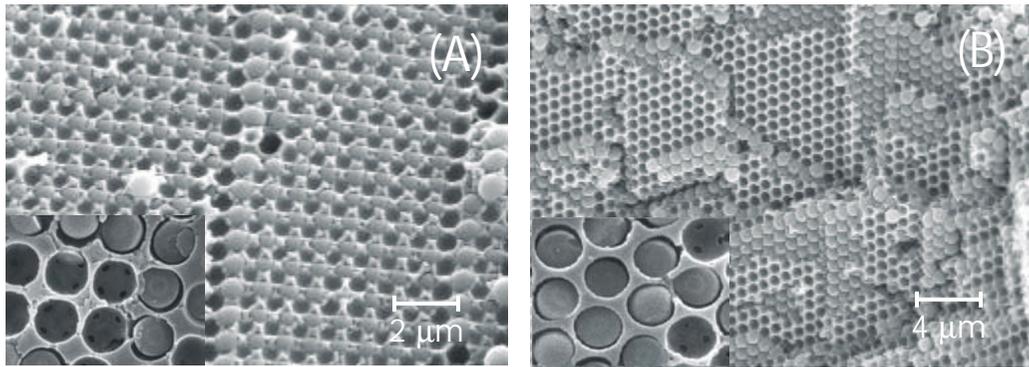


Figura VI.3. Imágenes SEM de superficies internas de tipo (A) {100}y (B) {111}. Se observa con claridad la estructura periódica mixta sílice-polímero (diámetro promedio de las esferas  $f=850$  nm). En los recuadros insertados, se muestran detalles del aspecto de estas superficies tras su pulido. El desprendimiento de algunas esferas permite observar las ventanas que conectan las esferas con sus primeros vecinos del plano inferior (4 en el caso del plano {100}, 3 en el de {111}). Además, el pulido resulta ser una herramienta adecuada para observar la estructura interna de las esferas. El número de anillos observados coincide con el número de nuevas capas de sílice depositadas sobre las esferas originales de 550 nm.

Una vez infiltrado y solidificado, el bloque de polímero en donde se encuentra embutida la muestra es retirado de la cubeta que lo contiene. Después el bloque es desbastado hasta que la muestra asoma a la superficie. Posteriormente, es pulido de tal manera que se intenta mantener la cara (111) paralela a la superficie de pulimento. Se emplearon abrasivos de alúmina que determinaron una rugosidad de alrededor de 0.05 μm. Esto se repite para la cara opuesta del bloque, hasta que

---

\* Con posterioridad a la obtención de esta estructura de bandas, obtuvimos un valor más preciso del índice de refracción, que resultó ser  $n=1.61$  en lugar del 1.62 inicialmente estimado y empleado en los cálculos.

asoman ambas superficies pulidas del ópalo infiltrado. El pulido en ambas caras determina un grosor final de las muestras comprendido entre 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . En la figura VI.3.A se muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de un plano interno  $\{100\}$  de un ópalo infiltrado formado por esferas de diámetro promedio  $f= 850$  nm. En la figura VI.3.B se muestra una cara interna de la familia  $\{111\}$ . Para su observación se efectuaron distintos cortes del ópalo infiltrado. Se observa en ambos casos que la infiltración es completa.

### VI.3. Eliminación de la matriz opalina y obtención del ópalo inverso.

Por último, las esferas de sílice son eliminadas introduciendo el ópalo infiltrado de polímero en una disolución acuosa de ácido fluorhídrico HF al 1% durante 12 horas. La disolución ataca selectivamente a la sílice, formando aniones  $\text{SiF}_6^{2-}$ , son solubles en agua. El polímero no se ve afectado por la disolución ácida. La disolución ácida fluye a través de los canales que unen las cavidades esféricas a medida que se va eliminando la sílice, atravesando toda la estructura. De este modo, se pretende obtener una replica del ópalo de partida formada por un 74% de aire y un 26% de polímero. En la figura VI.4.A se muestra una imagen de una superficie externa (111) tras el ataque ácido. Se observa, por un lado, el efecto del pulido en la suavidad de la superficie y, por otro, la ausencia de las esferas más superficiales.

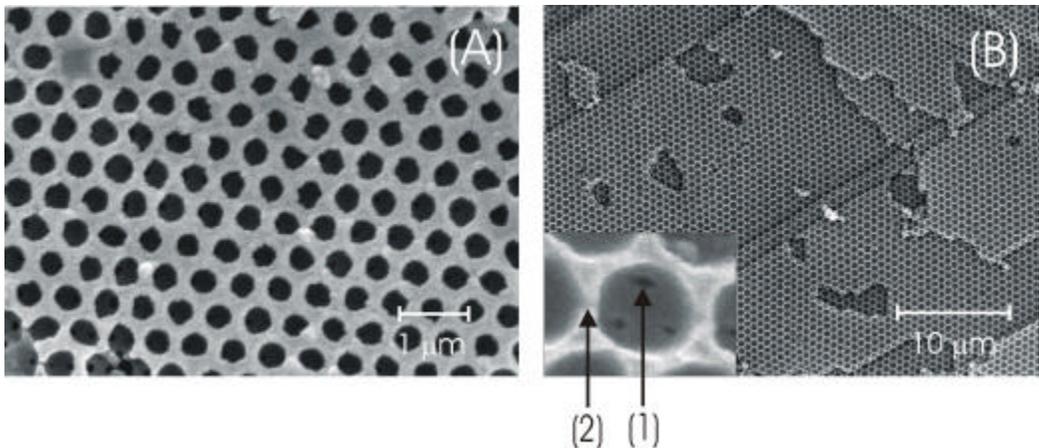


Figura VI.4. (A) Superficie (111) externa de un ópalo infiltrado con el polímero, pulido e introducido en una disolución de HF al 1% en peso. La sílice más superficial ha desaparecido y el HF fluye a través de los canales que conectan las esferas. (B) Superficie interna de tipo  $\{111\}$ , en la que se observa el orden FCC a largo alcance heredado por el material infiltrado. El ópalo inverso tiende a fracturarse por el plano medio de las cavidades esféricas. En el recuadro insertado se observan los canales que conectan a una cavidad esférica del plano (111) con sus tres primeros vecinos del plano inferior (1) y con los seis de su mismo plano (2).

Las superficies internas de los ópalos infiltrados y atacados resultantes fueron también observadas en el SEM. Se comprobó que mediante el procedimiento descrito se obtenía un ópalo inverso de polímero en el que se replicaba exactamente el orden FCC a largo alcance de la matriz (ver figura VI.4.B). El ópalo inverso muestra una clara tendencia a fracturarse por el plano medio de las caras {111}, no observándose otro tipo de superficies salvo esporádicamente en escalones y terrazas. Las imágenes demuestran que las esferas de sílice desaparecen completamente tras el ataque ácido, no detectándose ninguna en todo el grosor de la muestra. A mayores aumentos (recuadro insertado en la figura VI.4.B), pueden verse los canales que conectan el plano observado de cavidades con el inmediatamente inferior. Estos son muy estrechos, debido a que el sinterizado a 950°C, como ya se indicó anteriormente, sólo favorece la formación de un cuello muy estrecho entre las esferas, que apenas se interpenetran. En los bordes de cada cavidad semiesférica, se observan, además, los seis canales que las conectan con sus primeros vecinos del mismo plano (111). En la figura VI.5 se muestra un esquema de todo el proceso.

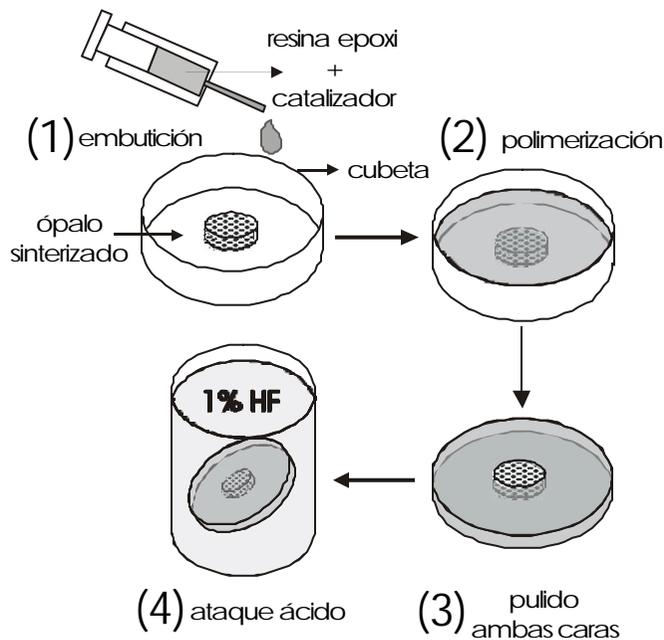


Figura VI.5. Esquema del proceso de obtención de un ópalo inverso de polímero.

El cristal así obtenido, aunque no presente un gap completo, presenta una topología y un contraste dieléctrico favorables a la aparición de anchos intervalos de frecuencias prohibidas. Desde otro punto de vista, la red de cavidades esféricas interconectadas por canales abre interesantes posibilidades en el campo de la síntesis de partículas coloidales y de su ordenación. La obtención de suspensiones

de partículas esféricas en un amplio rango de diámetros y con una estrecha distribución de tamaños es sólo posible en los casos de la sílice, el látex (ambos materiales amorfos) y de algunos metales, siendo para éstos últimos el rango accesible de tamaños muy pequeño. La mayor parte de las partículas coloidales de otros óxidos, semiconductores o metales sintetizadas muestran formas muy diversas, consecuencia directa de la cristalinidad de su estructura interna.<sup>10</sup> El crecimiento preferente en determinadas direcciones cristalinas implica que la forma final de las partículas se aleje de la esfericidad. Proponemos aquí un modo de superar esta limitación mediante la utilización de la red de cavidades de los ópalos inversos de polímero como micro-reactores en los que sintetizar distintos materiales. La forma esférica de las partículas estaría así determinada por la forma de la cavidad. Por último, la calcinación posterior del material permitiría eliminar la red orgánica y obtener ópalos directos o, mediante una simple molienda, partículas esféricas dispersas de distintos materiales, lo que podría tener importantes aplicaciones en química coloidal.

#### VI.4. Aspecto del ópalos inverso.

La buena infiltración del polímero y la completa posterior eliminación de la sílice permite estudiar el efecto la variación del contraste de índices de refracción así como de la topología sobre las propiedades de cristal fotónico de una estructura FCC de esferas. Las importantes modificaciones de las propiedades ópticas son observables a simple vista, como se puede ver en la figura VI.6. En ella se muestran imágenes de la reflexión y transmisión a incidencia normal ( $q=0^{\circ}$ ) de un ópalo  $\text{SiO}_2$ -aire y de su replica aire-polímero. Las variaciones observadas fueron estudiadas en función de la estructura de bandas de las distintas estructuras obtenidas.

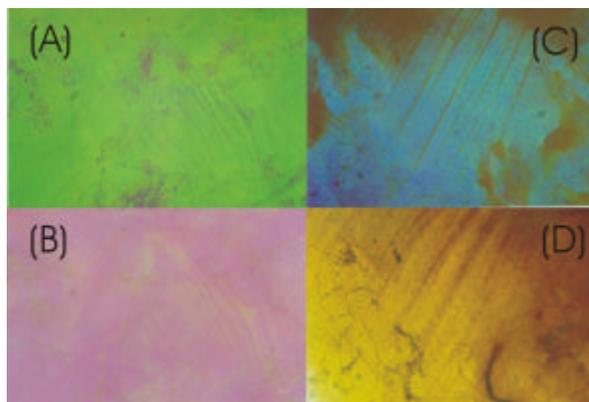


Figura VI.6 Arriba: imágenes obtenidas con un microscopio óptico de la reflexión especular observada cuando incide luz blanca normalmente con respecto a la superficie externa (111) de (A) un ópalo formado por esferas de 200 nm y (C) el ópalo inverso de polímero obtenido a partir de él. Abajo: las imágenes de la luz transmitida para el ópalo de partida (B) y el correspondiente inverso (C).

VI.5. Bandas fotónicas de los ópalos SiO<sub>2</sub>-polímero y aire-polímero.

En la figura VI.7 se muestran las estructuras de bandas de una cristal fotónico formado por (A) esferas de  $\epsilon_1=2.1$  ordenadas en una estructura FCC compacta en medio  $\epsilon_2=2.62$  y (B) esferas de  $\epsilon_1=1$  en medio  $\epsilon_2=2.62$ , correspondientes al ópalo infiltrado y al ópalo inverso respectivamente. Si se comparan entre sí y con la estructura de bandas del ópalo sílice-aire (ver figura IV.18), se observan algunas tendencias muy claras al variar el contraste dieléctrico y la topología. Al aumentar la constante dieléctrica promedio del cristal, las bandas se desplazan hacia menor energía. Esto resulta en un corrimiento al rojo de los intervalos de energía prohibidos o pseudogaps. El aumento del contraste dieléctrico, por otra parte, da lugar a una separación de las bandas que se refleja en un ensanchamiento de los pseudogaps. Además, el bajo factor de llenado del material de alta constante dieléctrica en el caso del ópalo inverso favorece este ensanchamiento.<sup>11</sup>

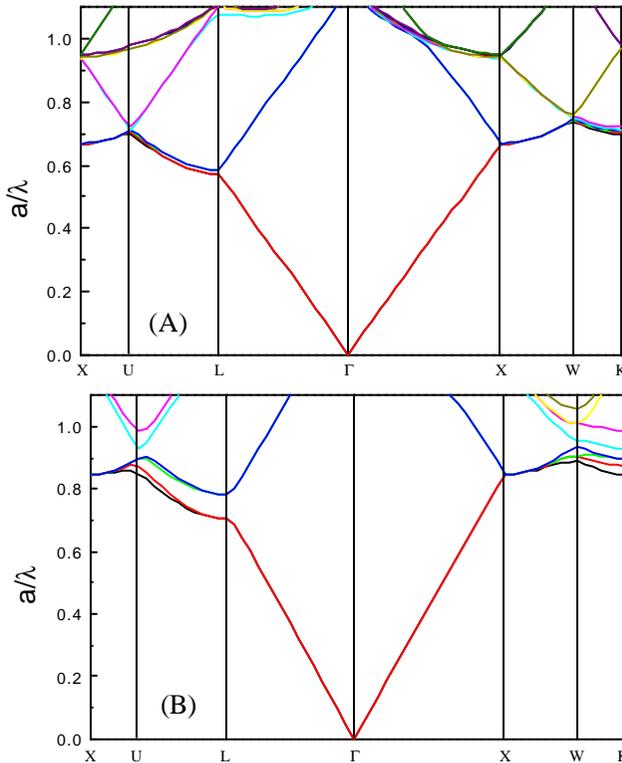


Figura VI.7. Estructura de bandas de la estructura FCC compacta (A) del ópalo SiO<sub>2</sub>-polímero y (B) del inverso aire-polímero. En el eje Y se representa la unidad adimensional  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{f}' / c = a/\lambda$  en donde  $a$  es el parámetro de red  $a = \mathbf{f}'\sqrt{2}$  y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío.  $\mathbf{f}'$  es el diámetro de la esfera de sílice (A) o de la cavidad resultante de su eliminación (B). Se muestran únicamente direcciones de alta simetría. (Cortesía de J. Sánchez-Dehesa y F. López-Tejeira).

### VI.6. Propiedades ópticas.

Tanto el ópalo inverso aire(0.74)-polímero(0.26) como la fase intermedia  $\text{SiO}_2(0.74)$ -polímero(0.26) se caracterizaron ópticamente empleando espectroscopía de reflexión integrada en ángulos y espectroscopía de transmisión (ver apéndice 1). En la figura VI.6 se muestran los espectros obtenidos para un ópalo  $\text{SiO}_2(0.74)$ -polímero(0.26) y el ópalo inverso aire(0.74)-polímero(0.26) resultante tras el ataque químico. Se enseña también el espectro correspondiente al ópalo de partida  $\text{SiO}_2(0.74)$ -aire(0.26) formado por esferas de diámetro promedio  $f=385$  nm. Tanto la difracción como la reflexión difusa se intensifican a medida que se incrementa el contraste dieléctrico y que disminuye el factor de llenado del componente de mayor índice de refracción. Esto explica que el fondo difuso disminuya enormemente al infiltrar el polímero, como se observa en la figura VI.8, ya que los índices de refracción de la sílice y el polímero son más parecidos que los del aire y la sílice. Por el contrario, al eliminar las esferas de sílice y obtener un ópalo inverso el fondo aumenta hasta situarse por encima del correspondiente al ópalo de partida.

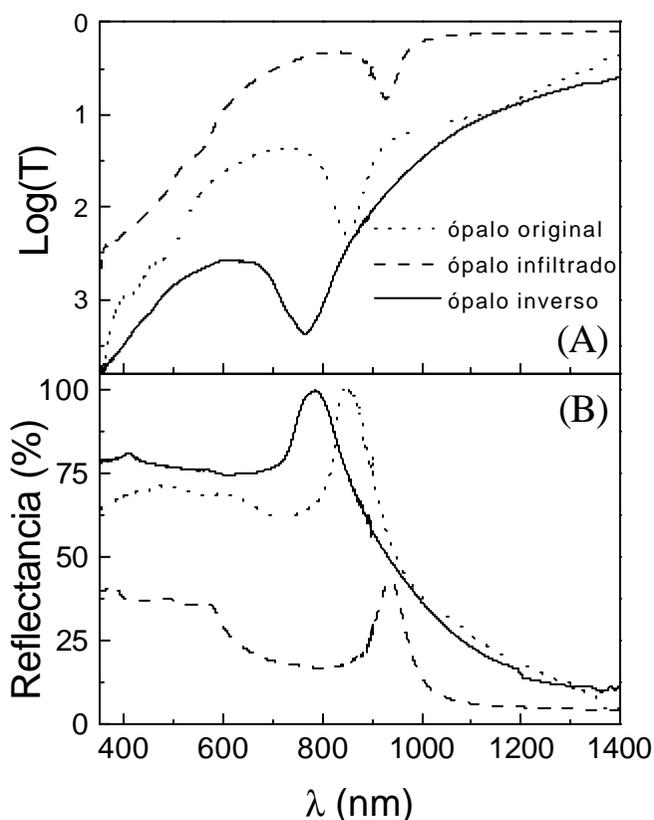


Figura VI.8. Espectros de (A) transmisión y (B) reflectancia integrada en ángulos de un ópalo formado por esferas de 385 nm (línea punteada) y del mismo ópalo infiltrado con polímero (línea discontinua) y atacado con HF (ópalo inverso, línea continua).

### VI.7. Análisis de las propiedades ópticas.

Las variaciones en la estructura de bandas fotónicas se reflejan con claridad en el gap que se abre en el punto L y que corresponde al intenso pico observado en los espectros de la figura VI.8. La fuerte dependencia de la posición y la anchura de este intervalo de energías prohibidas con el valor promedio de la constante dieléctrica y el contraste dieléctrico se muestra en detalle en la figura VI.9. Se muestran los resultados experimentales, incluidos los de propagación en distintas direcciones cristalinas, junto con los teóricos. Las estructuras de bandas que se muestran han sido obtenidas considerando un diámetro de las esferas de 390 nm en el ópalo de partida y el infiltrado y un diámetro de las cavidades esféricas en el ópalo inverso de 410 nm. Esto puede ser debido a una ligera dilatación de toda la estructura durante el proceso de disolución de la sílice que la sustenta.

En los espectros de reflectancia normalizada (figura VI.9.A) se ve que la anchura del gap en el punto L aumenta claramente a medida que aumenta el contraste dieléctrico, mientras que su posición se desplaza hacia mayor energía al disminuir la constante dieléctrica promedio  $\langle e \rangle$  del material. Al infiltrar el polímero,  $\langle e \rangle$  aumenta desde  $\langle e \rangle = 1.94$  en el ópalo vacío a  $\langle e \rangle = 2.22$  en el infiltrado con polímero, mientras que el contraste disminuye desde  $e_{SiO_2}/e_{aire} = 2.1$  a  $e_{polimero}/e_{SiO_2} = 1.24$ . Esto provoca un corrimiento al rojo del gap, de acuerdo con la ecuación IV.4 (Ley de Bragg), y, al mismo tiempo, un estrechamiento del intervalo prohibido. Cuando las esferas son eliminadas y se obtiene el ópalo inverso de polímero,  $\langle e \rangle$  disminuye hasta  $\langle e \rangle = 1.41$  y el contraste aumenta hasta  $e_{polimero}/e_{aire} = 2.6$ . Consecuentemente, esto supone corrimiento al azul del gap a la vez que un ensanchamiento de la franja de energías prohibidas en el nuevo cristal fotónico. Las tendencias observadas coinciden plenamente con los cálculos de estructuras de bandas que se muestran (figura VI.9.B).

La propagación en distintas direcciones cristalinas se estudió mediante espectroscopía de transmisión. La variación observada de la posición del primer pseudogap con el ángulo interno de incidencia con respecto a la dirección  $\Gamma$ -L, obtenido a partir del externo usando la ley de Snell, se muestra en la figura VI.9.C. La evolución de esta posición coincide con la calculada (dirección L-U).

Los resultados ópticos confirman, por tanto, la alta calidad de la infiltración y la limpia eliminación de la sílice, que permiten considerar tanto al ópalo infiltrado como al inverso como modelos en los que estudiar el efecto de la variación del factor de llenado y el contraste dieléctrico entre los distintos medios que componen un cristal fotónico.

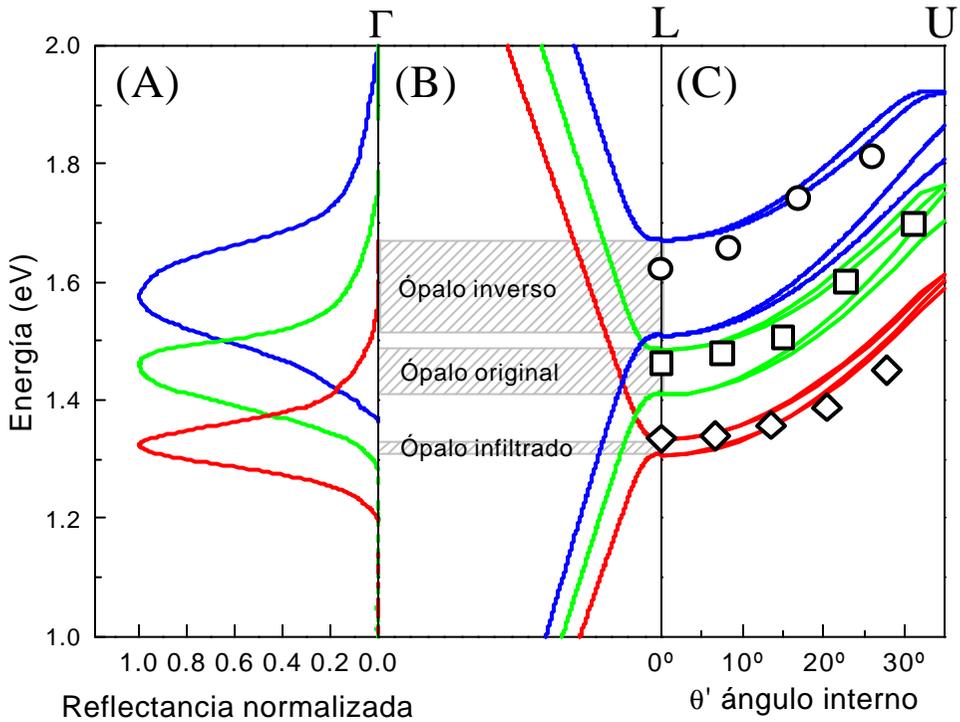


Figura VI.9 (A) Espectros de reflectancia para el ópalo sinterizado de partida (verde), el resultante de su infiltración con polímero (rojo) y el inverso obtenido finalmente tras el ataque químico (azul). El fondo ha sido sustraído y su intensidad ha sido normalizada para facilitar la comparación de las anchuras. La anchura a media altura relativa a la posición del máximo es  $\Delta\lambda/\lambda_c = \Delta v/v_c = 9\%$  en el ópalo de partida, de un 6.5% en el infiltrado y de un 12% en el correspondiente inverso. En todos los casos el valor experimental se encuentra por encima del teórico. Estas desviaciones son atribuibles a la presencia de dominios cristalinos de distintos tamaños en las muestras. (B) Estructura de bandas en la dirección  $\Gamma$ -L de cada uno de los ópalos medidos (mismos colores que en A). Se observa con claridad la concordancia entre los resultados experimentales y los cálculos en cuanto a posición y anchura del gap en L. Las franjas sombreadas representan los intervalos de energía prohibidos en la dirección de propagación  $\Gamma$ -L. (C) Estructura de bandas en la dirección L-U. Esta dirección permite analizar la evolución de la posición del primer gap al variar la dirección de propagación. Se muestran también los valores para esta posición observados experimentalmente al inclinar la dirección de incidencia de la luz con respecto a  $\Gamma$ -L (medida en transmisión). Cuadrados: ópalo de partida; rombos: ópalo infiltrado; círculos: ópalo inverso.

## VI.8. Conclusiones.

**Hemos demostrado que la red FCC de cavidades de los ópalos puede ser infiltrada con materiales a los que se impone esa periodicidad.**

**Hemos desarrollado un método sencillo para obtener ópalos artificiales inversos de polímero en los que se replica exactamente el orden FCC a largo alcance de la estructura de partida.**

**Tanto el menor factor de llenado del material de alto índice de refracción como el mayor contraste dieléctrico dan lugar a un ensanchamiento de los gaps y, por tanto, mejoran las características de cristal fotónico de las estructuras de tipo ópalo.**

## Bibliografía

---

- [1] A.A. Zakhidov *et al.* *Science* **282**, 897 (1998).
- [2] K. Busch, S. John. *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1999).
- [3] M.J. Tierney, H.O.L. Kim. *Anal. Chem.* **65**, 3435 (1993).
- [4] C. Liu, C.R. Martin. *Nature* **352**, 50 (1991).
- [5] S.H. Park, Y. Xia. *Adv. Mater.* **10**, 1045 (1998).
- [6] S.A. Johnson, P.J. Ollivier, T.E. Mallouk. *Science* **283**, 963 (1999).
- [7] K. Yoshino *et al.* *Jpn J. of Appl. Phys., Part 2- Letters* **38**, L786 (1999).
- [8] K. Yoshino *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3506 (1998).
- [9] Las unidades de dureza *Vickers* o *VH* (del inglés, “*Vickers hardness*”) son las típicamente usadas para materiales cerámicos, con los que nuestras muestras guardan una gran similitud.
- [10] E. Matijevic. *Langmuir* **10**, 8 (1994)
- [11] K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990).

## **Capítulo VII**

### **Infiltración de semiconductores III-V en ópalos artificiales.**

De entre todos los materiales de interés en el campo de los cristales fotónicos destacan los semiconductores del grupo III-V (InP, GaP, GaAs) y los del grupo IV (Si, Ge). Todos ellos presentan una alta constante dieléctrica (entre 12 y 16) y la zona de transparencia electrónica en la región del infrarrojo cercano. Además, tienen una gran importancia en la tecnología óptica y electrónica actual. En el capítulo anterior se demostró que es posible infiltrar un líquido orgánico, que posteriormente se solidifica, en los ópalos artificiales. Esto fue posible debido a que el compuesto introducido pudo mojar la superficie de las esferas de SiO<sub>2</sub> sinterizada y por tanto fluir a través de la red porosa sin necesidad de ejercer una presión externa. En el caso de los semiconductores citados, al igual que para la mayoría de los metales, sus fases líquidas no pueden mojar la superficie de los óxidos.<sup>1</sup> Por otra parte, las temperaturas de fusión de la mayor parte de los semiconductores de los grupos III-V o IV son cercanas o superiores a las que provocan fuertes modificaciones estructurales en los ópalos, como las descritas en el capítulo IV. Por esta razón, la mayor parte de los trabajos de infiltración de semiconductores, sobre todo de los pertenecientes al grupo II-VI, han consistido en la síntesis directa del material en las cavidades del ópalo<sup>2,3,4,5,6</sup> o en la infiltración de nanopartículas en suspensión.<sup>7</sup>

En este capítulo se mostrarán resultados de la infiltración de semiconductores III-V en los ópalos artificiales mediante deposición química en fase vapor o CVD (del inglés “chemical vapor deposition”).<sup>8,9</sup> El estudio se realizó en colaboración con el grupo del profesor M. Pemble en la Universidad de Salford y se centró, principalmente en la infiltración de InP, introduciendo modificaciones a las técnicas de infiltración mediante CVD previamente desarrolladas para la infiltración de TiO<sub>2</sub> e InP en ópalos y asbestos.<sup>10,11</sup> El método desarrollado para este semiconductor se extendió posteriormente a la infiltración de GaP.

La técnica de infiltración mediante CVD (también denominada CVI, del inglés “chemical vapour infiltration”) se basa en la infiltración de un reactivo o un material en fase gas en el interior de la estructura porosa de otro, que actúa como matriz. Ofrece la ventaja de una infiltración homogénea a una temperatura muy inferior a la de fusión del material a infiltrar. Además, se ejerce una pequeña o nula presión sobre los poros, lo que impide que se perturbe la estructura y se modifiquen las propiedades mecánicas de la matriz.

### VII.1 Descripción general de la infiltración de semiconductores III-V mediante deposición química en fase vapor de organometálicos.

El objetivo principal, al emplear CVD como técnica de infiltración, es maximizar la tasa de deposición, a la vez que minimizar los gradientes de densidad, es decir, obtener una distribución de masa en el interior de la estructura porosa que sea lo más homogénea posible. Lamentablemente, existe una competencia, inherente al método, entre la velocidad de crecimiento y el transporte de masa de los reactivos a través de los poros. Las reacciones de deposición demasiado rápidas provocan, generalmente, grandes gradientes de densidad, depositándose mucha menor cantidad de material en el interior de la estructura que en su parte más externa, donde puede incluso tener lugar la oclusión de los poros de entrada. Por otra parte, velocidades de deposición lentas permiten la obtención de deposiciones uniformes y homogéneas, pero se necesitan largos y costosos tratamientos para conseguir una infiltración apreciable.

En un proceso de infiltración mediante CVD podemos distinguir distintas etapas. En primer lugar, un pretratamiento que asegura la eliminación de posibles impurezas en el sustrato. Después, el transporte de las especies reactivas en fase gas a la vecindad de la matriz porosa. Seguidamente, la difusión de estas hacia el interior de los poros. Luego, la adsorción de los reactivos sobre la superficie interna de los poros. A continuación, la difusión superficial, reacción entre los distintos compuestos infiltrados, inclusión de los compuestos formados en la superficie en crecimiento y formación de subproductos. Por último, la desorción de los subproductos y su difusión a la corriente gaseosa que pasa por el reactor, que los transporta lejos del material en formación.

En el caso que aquí nos ocupa, se optó por emplear condiciones que favorecieran el crecimiento homogéneo del semiconductor en toda la estructura en forma de capas uniformes sobre la superficie de las esferas de  $\text{SiO}_2$  del ópalo, aún cuando esto supone que es necesario mucho tiempo para infiltrar una pequeña cantidad de material. La razón que justifica esta elección es que un gradiente de densidad implicaría una pérdida de periodicidad de la estructura híbrida, lo que perturbaría sus propiedades de cristal fotónico.

Realizamos el crecimiento de semiconductores III-V mediante CVD de organometálicos a presión atmosférica, para lo cual se empleó un equipo experimental estándar (Electrogas/Thomas Swan) cuyo esquema se muestra en la figura VII.1. Los reactivos empleados fueron un precursor organometálico, en nuestro caso  $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ , donde  $\text{M}=\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  (Epichem Ltd), y fosfina ( $\text{PH}_3$ , Linde). Éstos son depositados alternadamente y a distintas temperaturas en la matriz, de manera que se impide la formación del semiconductor en las paredes del reactor.

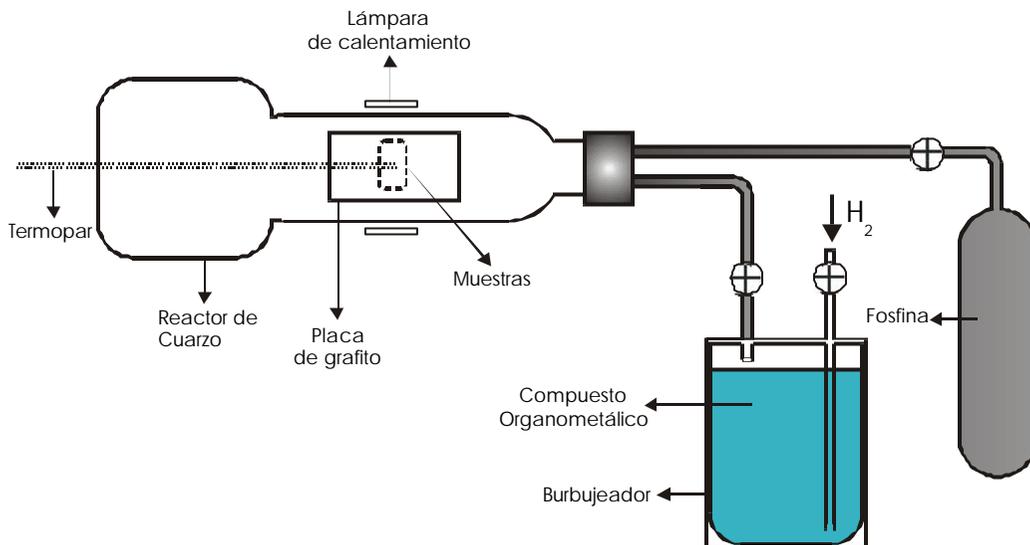


Figura VII.1. Esquema del montaje experimental para la infiltración de semiconductores III-V. La deposición de organometálicos y su reacción con la fosfina se realiza alternadamente y se repite cíclicamente para aumentar el grado de infiltración.

*Pretratamiento del sustrato.* Si bien se hicieron pruebas con los ópalos sin tratar térmicamente, pronto se revelaron inadecuados para realizar en ellos la infiltración. Al eliminar el agua la superficie de las esferas hidroxiladas mediante el pretratamiento y recubrirlas de InP, evitamos la rehidratación posterior de la muestra al retirarla del reactor. Se produce entonces un descenso espectacular de su ya de por sí baja estabilidad mecánica, haciendo muy difícil su manejo. Esto es una prueba más del papel estructural del agua en el ópalo sin tratar.

Empleamos, pues, como matrices ópalos sinterizados a 950°C durante tres horas con un diámetro de esfera entre 200 y 550 nm. La gran estabilidad mecánica y térmica de los ópalos sinterizados permite suponer que se comportarán de forma más estable que los ópalos sin tratar frente a un proceso de infiltración de productos en fase vapor. Además, están ausentes los grupos Si-OH, eventualmente reactivos, de la superficie de las esferas. Su estructura cúbica compacta facilita, además, el análisis de las propiedades ópticas.

Inicialmente, se efectúa un tratamiento térmico en presencia de hidrógeno, previo al crecimiento, con el fin de eliminar cualquier resto de humedad presente. La pureza del sustrato sobre el que se va a crecer el semiconductor es determinante para una deposición adecuada de los reactivos.

*Transporte del reactivo organometálico.* Seguidamente, se procede al transporte del reactivo organometálico hasta el ópalo. Éste se encuentra, en el reactor, apoyado en un porta-muestras de grafito de tal manera que los gases fluyan paralelos a la superficie superior externa (111). En primer lugar, se realiza el transporte del

precursor organometálico. Éste, contenido en forma líquida en un burbujeador mantenido a una temperatura constante, es arrastrado hasta la muestra por un flujo de hidrógeno que lo atraviesa. El flujo molar del organometálico  $F$  (mol/min) se calcula mediante la expresión:

$$F = \frac{f \cdot P}{22400 \cdot 760}$$

en donde  $f$  es el flujo de  $H_2$  que burbujea (cc/min) y la presión parcial  $P$  se obtiene de:

$$\text{Log}(P) = \frac{C_1 - C_2}{T_b}$$

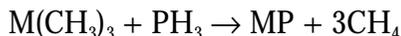
en donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes que se determinan experimentalmente para cada compuesto y  $T_b$  es la temperatura del burbujeador. Los valores de estos parámetros empleados, para los casos del trimetilindio ( $f=60$  cc/min,  $C_1=10.52$ ,  $C_2=3014$  y  $T_b=308^\circ\text{K}$ ) y del trimetilgalio ( $f=13.6$  cc/min,  $C_1=8.07$ ,  $C_2=1703$  y  $T_b=254.5^\circ\text{K}$ ), determinaron flujos molares de  $F_{\text{TMIIn}}=F_{\text{TMGa}}=1.91 \times 10^{-5}$  mol/min. La temperatura del ópalo se mantiene constante a  $T=52^\circ\text{C}$ , ya que temperaturas superiores favorecen la descomposición de la moléculas de organometálicos empleadas, formándose In o Ga metal en el ópalo, como se comprobó experimentalmente para el caso del TMIIn.

*Difusión.* La difusión de las moléculas organometálicas hacia el interior de la estructura porosa se favorece al mantener la muestra a una temperatura ( $52^\circ\text{C}$ ) superior a la del flujo gaseoso que las transporta (temperatura ambiente), ya que se genera una diferencia de densidad que provoca un flujo neto de partículas hacia la zona más caliente. Es bien sabido, por otra parte, que se obtiene una mejor difusión, y por tanto infiltración, al someter a la muestra a un gradiente de temperatura, manteniendo fría la superficie de entrada y caliente la opuesta. También se consigue una mayor difusión forzando al flujo a atravesar la matriz. Sin embargo, ninguna de estas alternativas se ha aplicado a los ópalos, ya que su delgadez ( $250 \mu\text{m} \lesssim \text{grosor} \lesssim 500 \mu\text{m}$ ), pequeño tamaño e irregular forma hacen muy complicada la adecuación de los equipos experimentales disponibles a la utilización de estas variantes. El proceso de infiltración del organometálico, al igual que el de la fosfina, es, en nuestro caso, por tanto, isotérmico e isobárico.

*Deposición del organometálico y formación del fosfuro.* A medida que van difundiendo hacia el interior del ópalo, las moléculas de TMIIn o TMGa quedan adsorbidas en la superficie de las esferas. El tipo de adsorción depende de las características de la superficie. Como la superficie de las esferas se encuentran libres de silanoles (ópalo sinterizados a  $950^\circ\text{C}$ ) no existe posibilidad de formación de un enlace covalente entre el sustrato y los adsorbatos, por lo que las moléculas organometálicas se encontrarán fisisorbidas, ligadas débilmente por fuerzas de tipo

van der Waals a las esferas. Esto posibilita que puedan moverse casi libremente sobre ellas. Por otra parte, al estar las esferas compuestas de SiO<sub>2</sub> amorfo, no existe influencia del orden atómico del sustrato en la distribución del organometálico depositado.

Posteriormente, tras limpiar la vía con un flujo de H<sub>2</sub>, se hace pasar un flujo de fosfina ( $8.9 \times 10^{-4}$  mol(PH<sub>3</sub>)/min) a través del reactor a medida que se sube la temperatura (100°C/min) del ópalo a 350°C. A esta temperatura tiene lugar la reacción:



formándose así el fosfuro metálico (M=In, Ga) y desprendiéndose metano como residuo, que difunde rápidamente a la corriente gaseosa. Se completa así un ciclo de formación de InP o GaP, el cual es repetido varias veces para incrementar la cantidad de semiconductor infiltrado.

El estudio se centró principalmente en el proceso de infiltración de InP. Además, se realizó una variación sistemática de algunos de los parámetros de crecimiento, tales como la temperatura de tratamiento, el número y la duración de los ciclos, y la temperatura de deposición del TMI<sub>n</sub>, con el fin de obtener las condiciones óptimas de crecimiento. Una vez estudiado el crecimiento de InP, se aplicaron condiciones similares al crecimiento de GaP.

En la tabla VII.1 se enumeran las muestras infiltradas con InP y las condiciones de crecimiento empleadas en cada caso. La cantidad de InP infiltrada se estimó a través de los desplazamientos del primer pseudogap en el punto L como consecuencia del incremento de constante dieléctrica promedio. Fueron medidos en los espectros de reflectancia especular a distintos ángulos y empleando las ecuaciones IV.1-IV.4. Los valores estimados únicamente a partir del espectro a incidencia normal ( $\theta=0^\circ$ ) se presentan entre paréntesis y deben considerarse menos precisos que los restantes.

En la tabla VII.1 usamos la siguiente notación:  $\phi$  es el diámetro de esfera del ópalo de partida;  $T_p$  es la temperatura de pretratamiento;  $T_{TMI_n}$  y  $T_{PH_3}$  son las temperaturas de deposición del precursor organometálico y de la fosfina respectivamente;  $F_{TMI_n}$  y  $F_{PH_3}$  los respectivos flujos molares; N es el número de ciclos de crecimiento realizados en cada caso; t es el tiempo en horas (h) de exposición a cada reactivo. Un ciclo consiste en la deposición del TMI<sub>n</sub> y su reacción con la fosfina. Ya que para cada muestra el tiempo de deposición de TMI<sub>n</sub> y PH<sub>3</sub> es el mismo, la duración de un ciclo es, en cada caso, 2·t. La duración total del tratamiento de cada muestra preparada es, por tanto, N·2·t.

Muestra	$\phi$ (nm)	Tp (°C)	T <sub>TMin</sub> (°C)	F <sub>TMin</sub> (mol/min)	T <sub>PH3</sub> (°C)	F <sub>PH3</sub> (mol/min)	N	t(h)	InP infiltrado	Calidad de Infiltración
AInP1	230	400	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	2	1	3%	Homogénea
AInP2	230	400	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	4	½	5.7%	Homogénea
AInP3	230	400	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	8	¼	6.4%	Inhomogénea
AInP4	230	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	(6%)	Homogénea
BInP1	380	400	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	4	½	2%	Homogénea
BInP2	380	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	4	½	3%	Homogénea
BInP3	380	200	150	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	4	½	4.4%	No homogénea
BInP4	380	200	100	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	4	½		No homogénea
BInP5	380	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	4%	Homogénea
CInP1	263	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	(2.7%)	Homogénea
DInP1	290	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	(5.1%)	Homogénea
EInP1	300	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	4	½	(5%)	Homogénea
FInP1	311	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	(5%)	Homogénea
GInP1	359	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	(4%)	Homogénea
HInP1	443	200	52	1.91x10 <sup>-5</sup>	350	8.93x10 <sup>-4</sup>	10	½	(2%)	Homogénea

Tabla VII.1. Lista de ópalos infiltrados de InP junto con las condiciones empleadas y el porcentaje de volumen de poro infiltrado, estimado a partir de los datos ópticos.

## VII.2. Duración de los ciclos de crecimiento.

En primer lugar, fue necesario optimizar la duración de cada ciclo de crecimiento. Para esto, se prepararon un conjunto de muestras SiO<sub>2</sub>-InP empleando como matrices ópalos sinterizados formados por esferas de 230 nm de diámetro y de un grosor de 200  $\mu$ m aproximadamente. Se fijó la temperatura del pretratamiento en 400°C. El tiempo total de exposición de la muestra al flujo de cada reactivo se mantuvo constante, variándose el número total de ciclos de crecimiento. Se realizaron experimentos de reflectancia especular para tres muestras en las que se creció InP realizando dos ciclos de 2 h (t=1h, muestra A1), cuatro ciclos de 1 h (t=½ h, muestra A2) y ocho ciclos de ½ h (t=¼h, muestra A3).

En la figura VII.2.A, se muestran los espectros de reflexión especular a un ángulo de incidencia de  $\theta=10^\circ$  obtenidos para las muestras A2 (línea continua) y el ópalo antes de ser infiltrado (línea quebrada). El desplazamiento hacia mayor longitud de onda manteniendo el ángulo fijo observado es coherente con el aumento del valor

promedio de la constante dieléctrica tras infiltrar InP. En la figura VII.2.B, se muestran los espectros de reflectancia especular medidos para la muestra A2 a distintos ángulos de incidencia.

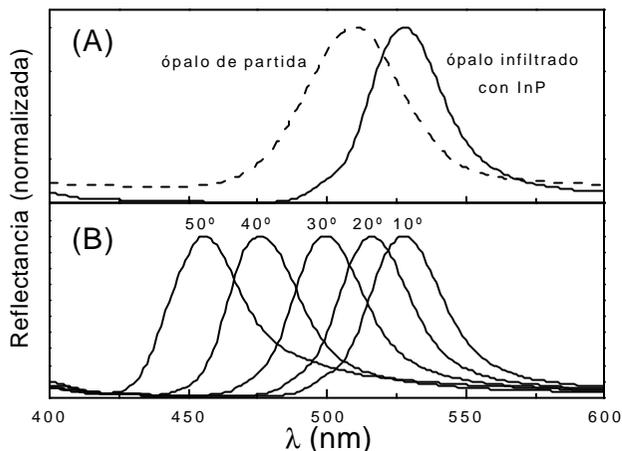


Figura VII.2. (A) Espectro de reflexión especular a incidencia normal para un ópalo de 230 nm y el mismo ópalo infiltrado con InP (AInP2, 5.7% del volumen de poro). (B) Variación del primer pseudogap con el ángulo de incidencia para AInP2.

La posición de la reflexión Bragg medida a distintos ángulos para el conjunto de muestras A1-A3 se muestra en la figura VII.3.A, junto con los ajustes de las curvas realizados empleando la ley de Bragg (ecuación IV.4). De estos, pueden deducirse las cantidades de InP infiltradas homogéneamente en cada caso. Los resultados indican que se consigue un aumento en el porcentaje del volumen de poro infiltrado de 3.0% a 5.7% al aumentar el número de ciclos, manteniendo constante el tiempo total de exposición a cada reactivo y reduciendo la duración de los ciclos de 2 h a 1 h. Esto sugiere que la deposición de TMI<sub>n</sub> y PH<sub>3</sub> es auto-limitada, de manera similar a como ocurre en un proceso de crecimiento epitaxial de capas atómicas. Una reducción de 1 h a 1/2 h en la duración de cada ciclo da lugar a un ligero incremento con respecto a los resultados previos (6.4%, muestra A3).

Para analizar la profundidad y homogeneidad de la infiltración de InP se empleó SEM junto con microanálisis de rayos X por separación de energías EDX (del inglés "Energy dispersive X-ray microanalysis"). Se observó el interior de muestras fracturadas y se realizaron medidas de la distribución de In y P en todo el grosor de la muestra, obteniéndose los perfiles transversales de densidad de ambos elementos. En todos los perfiles que se mostrarán aquí han sido corregidos los efectos topográficos. Aunque es posible obtener una información cualitativa del perfil de densidad mediante la técnica de EDX, los bajos niveles de infiltración obtenidos mediante CVI hacen dificultosa la estimación fiable de la cantidad de material infiltrado. Otras técnicas, como absorción atómica, son destructivas y, por otra parte, no son sensibles a la distribución del material en el interior de la estructura.

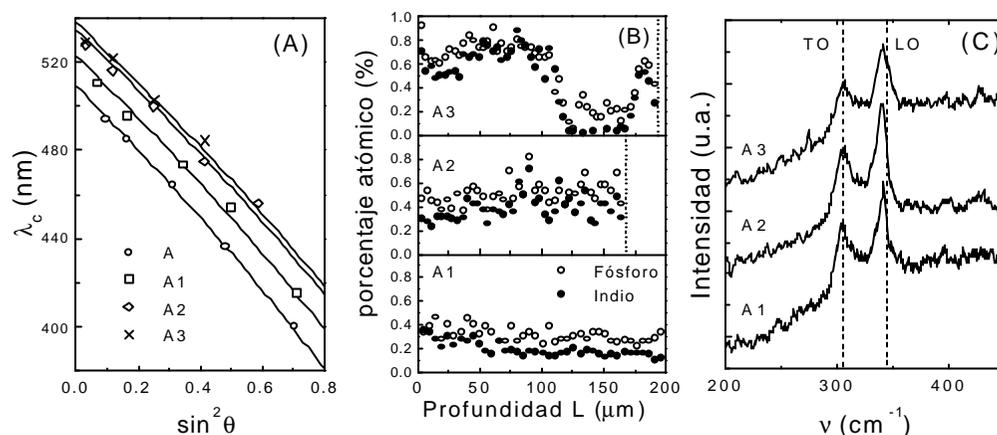


Figura VII.3. (A) variación angular de la posición del primer pseudogap para un ópalo formado por esferas de 230 nm y los obtenidos a partir de él infiltrando distintos porcentajes de InP. A1:3%; A2: 5.7%; A3: 6.4%. Todos los porcentajes con respecto al volumen de poro y obtenidos de los ajustes con la ley de Bragg. (B) Perfil cualitativo obtenido mediante EDX de la densidad de indio y fósforo en un corte transversal de la muestra para A1, A2 y A3. L representa la distancia analizada en la dirección perpendicular a la superficie externa. La línea punteada indica el grosor de la muestra en cada caso. (C) Espectros Raman para A1, A2 y A3. En todos los casos se observan los fonones transversal y longitudinal ópticos del InP.

Al fracturar transversalmente la muestra A1 y observarla mediante SEM, se pudo comprobar que el InP recubría uniformemente la superficie de las esferas, presentando el ópalo infiltrado un aspecto similar al ópalo sin infiltrar. Los perfiles de densidad transversales obtenidos con SEM-EDX para A1, A2 y A3 (ver figura VII.3.B) confirman, por otra parte, la mayor infiltración a medida que se aumenta el número de ciclos. Sin embargo, muestran claramente que en el caso de la muestra A3, la homogeneidad de la infiltración se pierde con respecto a A1 y A2, presentando la primera una abrupta caída de la señal de indio y fósforo alrededor de las 100  $\mu\text{m}$  de profundidad. Esto indica que la corta duración de los ciclos impide una difusión completa de los reactivos en la muestra, provocando el fuerte gradiente de densidad de InP observado.

Empleamos espectroscopía Raman como indicador de la calidad del InP crecido. Las medidas realizadas para el conjunto de muestras A1-A3, tanto en zonas externas como internas, permiten observar con claridad los fonones ópticos longitudinal (LO) y transversal (TO), situados a 345 y 304  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. No se observaron diferencias en los espectros Raman de las muestras A1 y A2, mientras que los picos del espectro de A3 presentaban una intensidad ligeramente inferior y una anchura algo mayor (ver figura VII.3.C). De estos resultados se puede concluir que se consigue infiltrar InP de buena calidad empleando ciclos de 1 h ( $t=1/2\text{h}$ ).

VII.3. Temperatura de pretratamiento.

Una vez que se fijó la duración de los ciclos, se empleó un ópalo formado por esferas de diámetro promedio  $f=380$  nm para estudiar el efecto del cambio en la temperatura de tratamiento ( $T_p$ ), la temperatura de deposición del TMIIn ( $T_{TMIIn}$ ) y el número de ciclos para cada reactivo (N). En la figura VII.4.A, se muestran los espectros de reflectancia especular obtenidos a una incidencia de  $\theta=10^\circ$  con respecto a la normal a la superficie (111) para este ópalo infiltrado en distintas condiciones. En la figura VII.4.B se pueden observar los ajustes a la ley de Bragg de la variación angular del primer pseudogap, así como el grado de infiltración de InP obtenidos a partir de ellos.

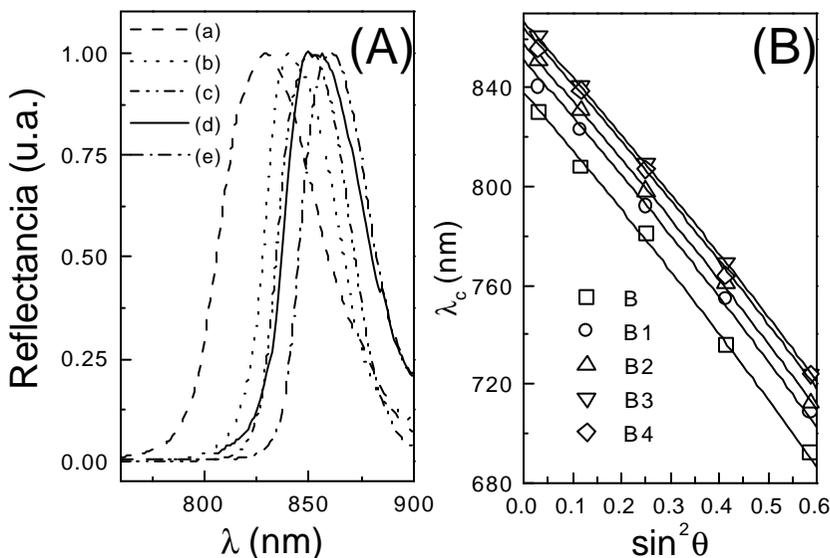


Figura VII.4. (A) Espectros de reflectancia especular de un ópalo formado por esferas de 380 nm de diámetro con distintos grados de infiltración de InP. (a) B; (b) B1 (2%); (c) B2 (3%); (d) B3 (infiltración no homogénea); (e) B4 (infiltración no homogénea). (B) Variación de la posición del primer pseudogap con el ángulo de incidencia para este conjunto de muestras.

Se logró una mejora sustancial del proceso modificando  $T_p$  de  $400^\circ\text{C}$  (muestra B1) a  $200^\circ\text{C}$  (muestra B2), manteniendo constante en 2 horas la duración del pretratamiento, que supuso un aumento de la cantidad de InP infiltrado de un 2% a un 3% del volumen de poro, y, sobre todo, una mejora en la calidad del semiconductor. Esto último puede observarse en la figura VII.5, en donde se comparan los espectros Raman para muestras pretratadas a  $400^\circ\text{C}$  (B1) y  $200^\circ\text{C}$  (B2). Este resultado es un tanto sorprendente si se considera que en ambos casos se trata de muestras sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3 horas y en las que, por tanto, no existen grupos silanoles en superficie que puedan determinar la diferencia en la deposición de los reactivos. La superficie de las esferas podría sufrir cierta

degradación al mantenerse a 400 °C en presencia de H<sub>2</sub> o debido a la abrupta rampa de calentamiento empleada (100°C/min).

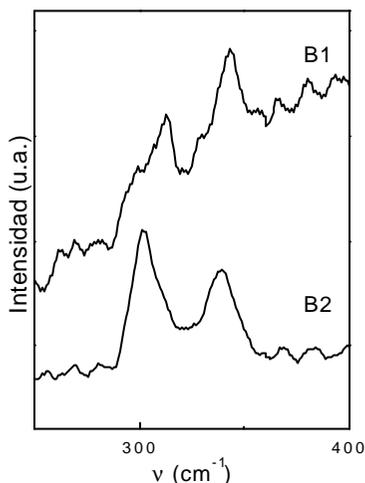


Figura VII.5. Espectro Raman de ópalos infiltrados con InP empleando distintas temperaturas de pretratamiento. B1: 400°C, B2: 200°C.

#### VII.4. Temperatura de deposición del organometálico.

El lento enfriamiento desde  $T_{PH_3}=350^\circ\text{C}$  hasta  $T_{TMIn}=52^\circ\text{C}$  alarga la duración total del proceso de infiltración. En un intento de acortar este tiempo, se probó a reducir la diferencia de temperaturas empleadas. Se prepararon dos muestras empleando  $T_{TMIn}=150^\circ\text{C}$  y  $T_{TMIn}=100^\circ\text{C}$  (muestras B3 y B4, respectivamente). La muestra B3 mostró una distribución no uniforme de color, indicador claro de una mala distribución del material infiltrado. Esto se comprobó mediante SEM, en donde se observaron fuertes inhomogeneidades. Pese a esto, aquellas zonas de la muestra B3 en las que el semiconductor se formó, como se comprobó mediante espectroscopía microRaman, presentaban un claro desplazamiento del primer pseudogap (ver figura VII.4.A). Mediante las medidas de reflectancia especular se pudo estimar una infiltración de InP del 3% en la muestra B2 y del 4.4 % en la muestra B3. Por otra parte, la muestra B4 ( $T_{TMIn}=100^\circ\text{C}$ ) presentaba un aspecto mucho más homogéneo, si bien su perfil de densidad indica que se creció una gran cantidad de In metal en lugar de InP. En los perfiles de densidad de In y P de las muestras B2 y B4, se pudo apreciar la mayor homogeneidad de la infiltración lograda en la primera de ellas. Lo observado en las muestras B3 y B4 indica que a 100°C se produce ya la disociación de la molécula de TMIn, depositándose indio metal directamente sobre la superficie de las esferas. Consecuentemente, para obtener una distribución homogénea del material, se optó por continuar empleando un valor de  $T_{TMIn}=52^\circ\text{C}$  en los experimentos que se llevaron a cabo a continuación.

### VII.5. Número de ciclos. Caracterización estructural.

Se estudió también el efecto del número de ciclos para cada reactivo, manteniendo constantes la duración de los mismos (1 hora,  $t = \frac{1}{2}h$ ) y el resto de parámetros. Se realizó una infiltración variando de  $N=4$  (muestra B2) a  $N=10$  (muestra B5). Este cambio produjo un incremento de la infiltración del 3% al 4% del volumen de la cavidad. Al analizar las caras internas de ambas muestras mediante SEM (ver figura VII.6), se observa como el tamaño de los cristales de InP formados es mayor en la muestra B5. Las esferas de la muestra B2 presentan un recubrimiento uniforme de muy pequeños cristales. Al aumentar el número de ciclos a  $N=10$ , crecen hasta tener un tamaño promedio de 56 nm con una distribución relativamente estrecha ( $s = 10$  nm).

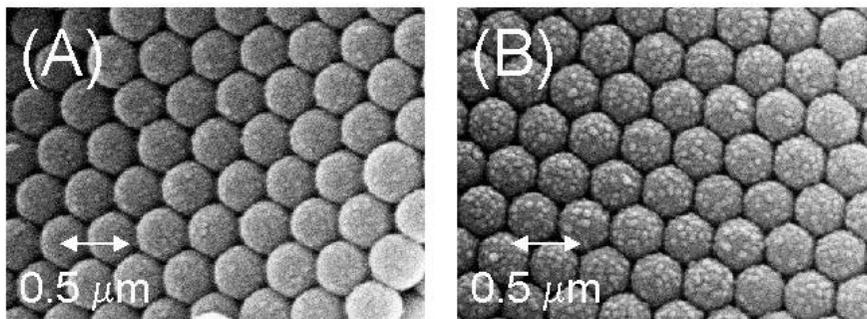


Figura VII.6. Imágenes SEM de superficies internas de tipo  $\{111\}$  del mismo ópalo infiltrado con InP repitiendo (A) cuatro (muestra B2) y (B) diez veces (muestras B5) el tratamiento.

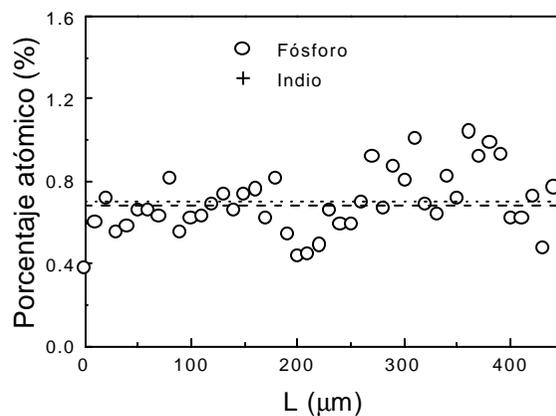


Figura VII.7. Perfiles de la densidad de fósforo e indio obtenidos en un corte transversal de la muestra B5. Las líneas indican el valor promedio del porcentaje atómico de estos elementos en el ópalo. Línea punteada: fósforo; línea discontinua: indio.

Estos resultados indican que, una vez formadas las primeras capas de cristales, aparecen sitios preferentes para la deposición de los reactivos. Esta pérdida de uniformidad en la capa de cristales no implica una pérdida de homogeneidad en la composición de la muestra, puesto que tiene lugar por igual en todas las zonas, como se puede observar en el perfil de densidad de B5 que se muestra en la figura VII.7. Además, desde el punto de vista óptico, las variaciones de tamaño de cristal en ese rango no son relevantes, ya que son mucho menores que las longitudes de onda en las que se observan efectos de cristal fotónico. Por otra parte, el incremento de la cantidad de material infiltrado usando  $N=10$ , ligeramente superior a la obtenida con  $N=4$ , indica que el crecimiento de InP sobre las esferas tiene un límite. Por encima de este, el grosor de la capa no aumenta o lo hace muy lentamente. Esto puede deberse bien a la oclusión de los poros externos, que impedirían la difusión de los reactivos hacia el interior de la muestra, bien a características inherentes al proceso de crecimiento, tal como una escasa deposición de TMIIn y  $\text{PH}_3$  sobre las primeras capas de InP. Las imágenes de la superficie externa de la muestra BInP5, que se enseñan en la figura VII.8, sugieren que es esta última la causa de la reducción en la tasa de crecimiento de InP, ya que no se observa la oclusión de los poros externos. Se observan cristales mayores que en las superficies laterales del ópalo, pero que no impiden el acceso al interior del ópalo. El tamaño promedio de los cristales sobre la superficie de las esferas más externas ( $\langle t \rangle = 89 \text{ nm}$ ) es mayor que en las internas, y con una distribución más ancha ( $s = 26 \text{ nm}$ ).

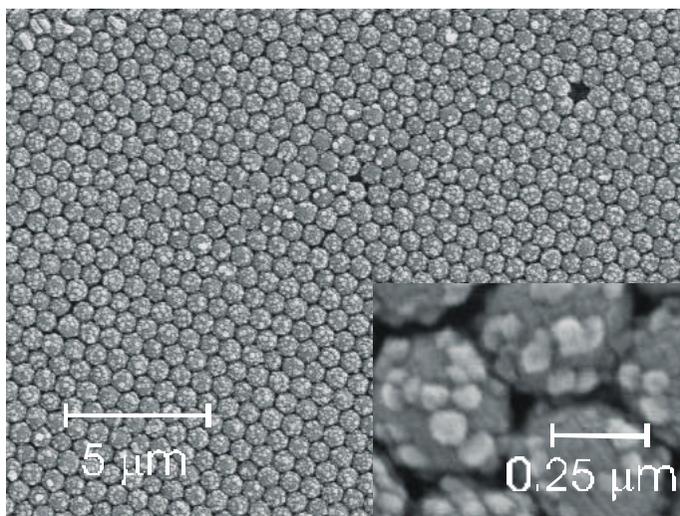


Figura VII.8. Superficie externa de un ópalo infiltrado con InP (muestra BInP5). En el recuadro insertado se muestra en detalle la distribución y forma de los cristales crecidos sobre las esferas, pudiéndose apreciar que los poros de entrada hacia el interior del ópalo no están ocluidos.

La cristalinidad del InP formado se estudió mediante difracción de rayos X (XRD). La caracterización mediante XRD es complicada en este tipo de muestras, tanto por los bajos factores de llenado de InP como por el irregular y pequeño tamaño de las muestras. Esto hace difícil la realización de medidas comparativas. Pese a esto, en las muestras más grandes y con los mayores llenados de InP (>4%), obtenidas tras 10 ciclos de tratamiento, es posible obtener claros patrones de difracción de rayos X. Las medidas de XRD (ver figura VII.9) mostraban un pico ancho alrededor de  $2\theta=20^\circ$ , correspondiente a la sílice amorfa de la matriz, y tres picos de difracción ( $2\theta=26^\circ, 44^\circ, 52^\circ$ ), correspondientes a la estructura cúbica de tipo zinc blenda del InP. Esto confirma la cristalinidad del InP infiltrado mediante MOCVI en opalos.

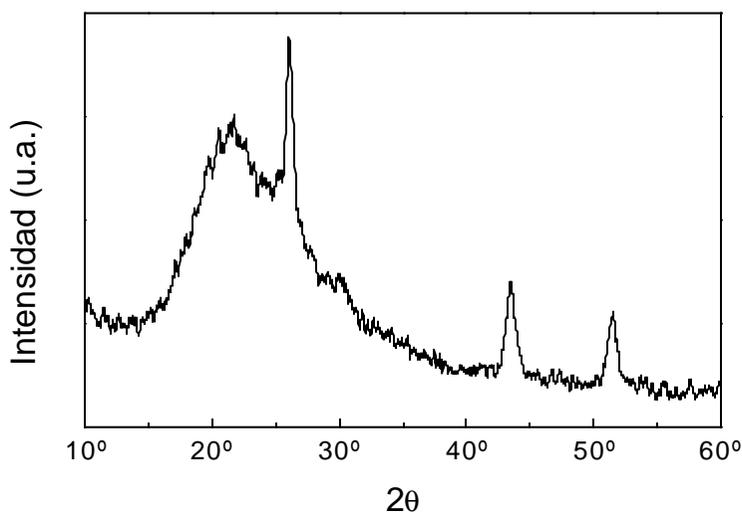


Figura VII.9. Patrón de difracción de rayos X de un ópalo infiltrado con InP (muestra BInP5).

Sobre la base de estos resultados, se prepararon un conjunto de muestras de distinto tamaño de esfera empleando las condiciones que se establecieron previamente como óptimas. Se emplearon ópalos artificiales sinterizados a  $950^\circ\text{C}$  durante 3 horas que fueron tratados a  $T_p=200^\circ\text{C}$  previamente a la infiltración. La deposición de los reactivos se efectuó a  $T_{\text{TMIn}}=52^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{PH3}}=350^\circ\text{C}$  y se utilizaron entre  $N=4$  y  $N=10$  ciclos de 1 hora,  $\frac{1}{2}$  hora para cada reactivo.

#### VII.6. Propiedades ópticas de los ópalos infiltrados con InP.

Para obtener información acerca de la eficiencia de los efectos de cristal fotónico observados en los ópalos  $\text{SiO}_2\text{-InP}$  realizamos medidas de espectroscopía de reflexión integrada en ángulos (ver apéndice 3). Debido a los bajos niveles de infiltración conseguidos, en la mayor parte de las muestras las bandas observadas

no se desplazan lo suficiente como para llegar a la zona de transparencia del InP. Se midió, por tanto, en un rango de longitudes de onda en el que el InP presenta una fuerte absorción electrónica, lo que justifica que únicamente se hayan podido estudiar las características de cristal fotónico a través medidas de reflexión. Los delgados recubrimientos de InP permiten que la luz atraviese varias capas de esferas, pero no toda la muestra, por lo que es imposible obtener una medida de la transmisión óptica.

Las medidas de reflectancia integrada en ángulos demuestran que se puede conseguir una sintonización, a través del parámetro de red de la matriz, de las bandas fotónicas en el rango visible e infrarrojo cercano de tal modo que estas se sitúen por encima o por debajo del frente de absorción electrónica del InP infiltrado. En la figura VII.10, se muestran los espectros obtenidos para tres ópalos antes (línea discontinua) y después (línea continua) de ser infiltrados con InP. Las muestras para las cuales se muestran resultados fueron infiltradas empleando las mismas condiciones, siendo el contenido de InP similar en los tres casos. Los tamaños de esfera son, en cada caso, (a)  $f=299$  nm, (b)  $f=380$  nm y (c)  $f=443$  nm (muestras EInP1, BInP5, HInP1).

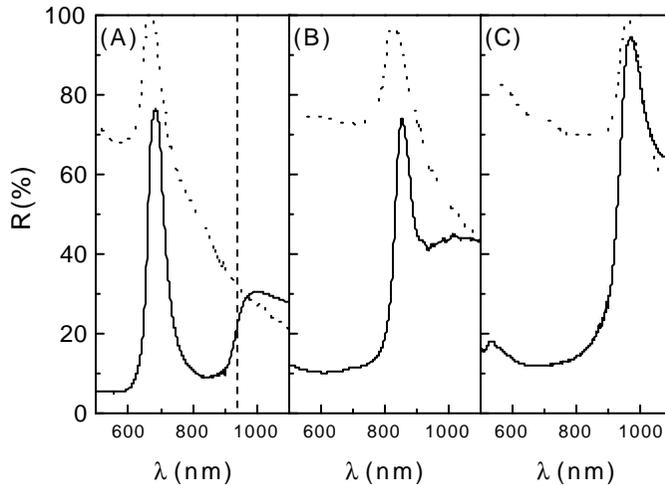


Figura VII.10 Espectros de reflectancia integrada en ángulos de tres ópalos de distinto tamaño de esfera antes (línea punteada) y después (línea continua) de ser infiltrados con InP (alrededor del 4% del volumern de poro en todod los casos). Se observa como es posible sintonizar con precisión el primer pseudogap fotónico por debajo o por encima del borde absorción electrónica (línea discontinua en (A)) variando el diámetro de esfera. La infiltración de una pequeña cantidad de un material absorbente da lugar a a la desaparición del fondo difuso.

Las dos modificaciones más claras que tienen lugar al infiltrar InP son el aumento de la intensidad del máximo de reflexión causado por el primer pseudogap en el punto L, que es entre 1.5 y 2 veces mayor en los ópalos  $\text{SiO}_2\text{-InP}$  que en los ópalos

vacíos correspondientes, y la desaparición del fondo difuso presente en los ópalos sin infiltrar.

La primera de estas variaciones demuestra que la infiltración de un material de alto índice de refracción, incluso en pequeñas cantidades, incrementa extraordinariamente la eficiencia de la dispersión coherente de la luz. Las propiedades de cristal fotónico del sistema  $\text{SiO}_2\text{-InP}$  se ven por tanto mejoradas con respecto al del ópalo de partida, lo que puede explicarse en función del aumento de la *fortaleza fotónica*  $e_r$  del nuevo sistema (ver apéndice 4).<sup>12</sup> Se ha considerado una constante dieléctrica de  $e_{\text{InP}}=12.25$  en la región donde aparece el máximo observado, sin tener en cuenta la variación de  $e$  con la frecuencia. La fortaleza fotónica aumenta extraordinariamente al infiltrar pequeñas cantidades del semiconductor, lo que concuerda con lo observado experimentalmente. Mientras que en un ópalo  $\text{SiO}_2\text{-aire}$  se obtiene  $e_r=0.266$ , en un ópalo infiltrado con InP en un 4% de su volumen accesible, la fuerza fotónica aumenta hasta  $e_r=0.6$ . El cociente de estas fuerzas es 2.25, similar al cociente entre las intensidades de las reflexiones Bragg obtenidas experimentalmente.

#### VII.7. Comparación con la estructura de bandas y los espectros calculados.

Analizamos el desplazamiento hacia mayor longitud de onda de las reflexiones observadas en los ópalos-InP con respecto a las de los correspondientes ópalos vacíos en función de los cambios en la estructura de bandas. Esta fue calculada, en esta ocasión, empleando un formalismo de orden N.<sup>13</sup> En la figura VII.11 se muestra el primer pseudogap en la dirección  $\Gamma\text{-L}$  resultante del cálculo para ambos ópalos junto con los espectros experimentales de reflectancia especular (normalizados). Éstos, por otra parte, se compararon con los calculados mediante el método de la matriz de transferencia.<sup>14</sup> Para estos cálculos, J. Sánchez-Dehesa *et al.* emplearon una red de  $7 \times 13 \times 18$  puntos y una muestra simulada de 128 celdas unidad de grosor. Los espectros fueron calculados teniendo en cuenta la dependencia de la constante dieléctrica del InP de la frecuencia, que se consideró similar a la del material masivo,<sup>15</sup> y una infiltración de InP de  $f_{\text{InP}} \approx 4\%$  del poro en todos los casos. Los resultados comparados se muestran en la figura VII.12. Los espectros teóricos reproducen los cambios en las posiciones, así como la forma de los espectros, mostrando los máximos un ligero ensanchamiento hacia menor energía tal como se observa experimentalmente.

Además, las intensidades de los espectros calculados para los ópalos infiltrados con InP coinciden aproximadamente con las medidas en reflectancia integrada en ángulos. Esto último no sucede en cambio en los ópalos de partida, en los que el máximo alcanza el 100% pero tras levantarse sobre un alto fondo difuso. Éste tiene su origen en la presencia de defectos en el ópalo, que no es considerada en los cálculos teóricos. De hecho, una de las características más destacables de los

espectros es la espectacular reducción del fondo de reflectancia difusa en las muestras infiltradas con InP. Esto sucede en el rango de baja longitud de onda, donde el InP es absorbente. Por otra parte, una inspección detallada del pico de reflexión revela que la anchura relativa  $\Delta\lambda/\lambda_c$  es ligeramente mayor en los ópalos  $\text{SiO}_2$ -aire que en los infiltrados con InP.

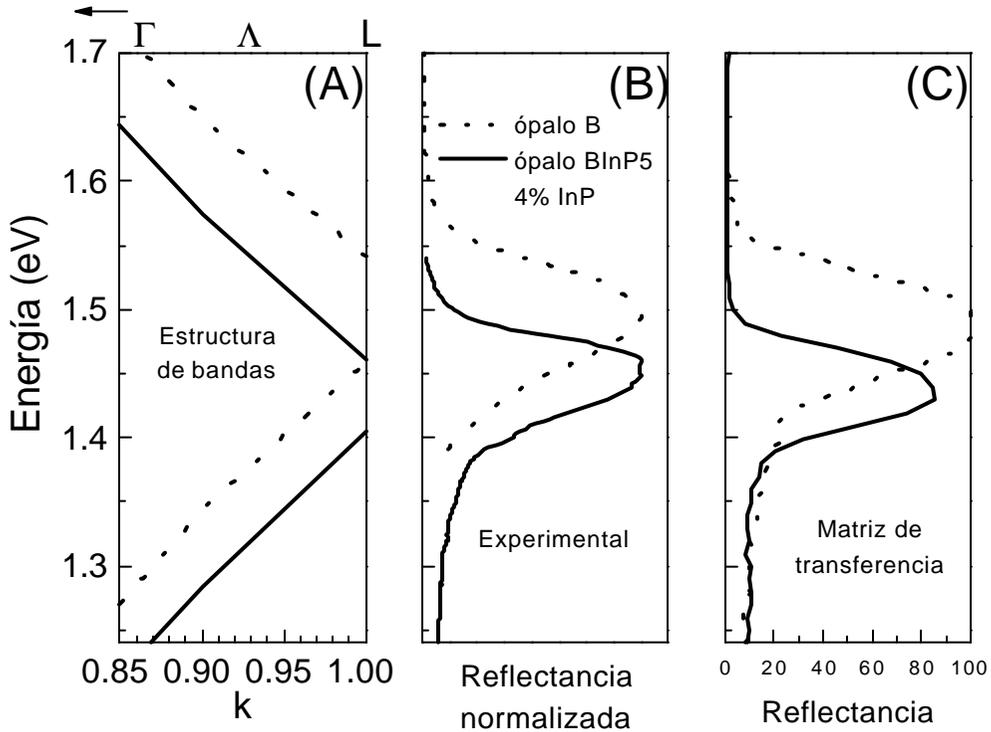


Figura VII.11. (A) Detalle de la estructura de bandas en la vecindad el punto L para un ópalo formado por esferas de 380 nm de diámetro antes (muestra B, línea punteada) y después (muestra BInP5, línea continua) de ser infiltrado con InP. (B) Espectros de reflectancia especular normalizada para dichas muestras. (C) Espectros obtenidos mediante el método de la matriz de transferencia.

Tanto el estrechamiento de las bandas como la caída del fondo difuso pueden explicarse en términos de la longitud de penetración de la luz en la zona de absorción del InP. Por debajo del borde de absorción ( $\lambda \lesssim 940\text{nm}$ ) la luz es fuertemente absorbida. Para  $\lambda=688\text{nm}$ , por ejemplo, la parte compleja del índice de refracción del InP es  $k=0.27$ , lo que implica que el coeficiente de absorción es  $\alpha=4\pi k/l=4.9 \cdot 10^{-3}\text{nm}^{-1}$ . Por tanto, la longitud de atenuación es  $1/\alpha \approx 200\text{nm}$ . Podemos estimar a partir de los porcentajes de volumen infiltrado obtenidos a partir de las medias ópticas que en, aproximadamente, 50 capas de planos (111) la radiación se ha atenuado hasta alcanzar  $1/e$  de su valor inicial. Esto provoca que la profundidad de la región sondeada por la radiación sea comparable al tamaño de

dominio cristalino promedio. En los ópalos  $\text{SiO}_2$ -aire, ya que no hay absorción electrónica, no hay tampoco limitación en el número de capas atravesadas por la luz y los dominios monocristalinos situados a cualquier profundidad pueden contribuir a la banda fotónica, dando lugar a un ensanchamiento de la misma. Por otra parte, también disminuye la cantidad de defectos sondeados, tales como dislocaciones o desorden, por lo que la dispersión incoherente de la luz, responsable del fondo de reflectancia difusa en los ópalos vacíos, también decrece.

Los efectos observados indican que son necesarias pocas capas para que un material con alto contraste dieléctrico presente propiedades de cristal fotónico. Esto, de hecho, ha sido corroborado teóricamente mediante cálculos de la transmisión en el centro del gap en función del grosor de cristales fotónicos con distintos contrastes dieléctricos.<sup>16</sup>

#### VII.8. Los ópalos infiltrados con GaP como cristales fotónicos.

Siguiendo un procedimiento similar al empleado para infiltrar InP, se realizó la deposición de GaP a partir de trimetilgalio y fosfina. Los niveles de infiltración obtenidos fueron en todos los casos bajos, como en el caso del InP.

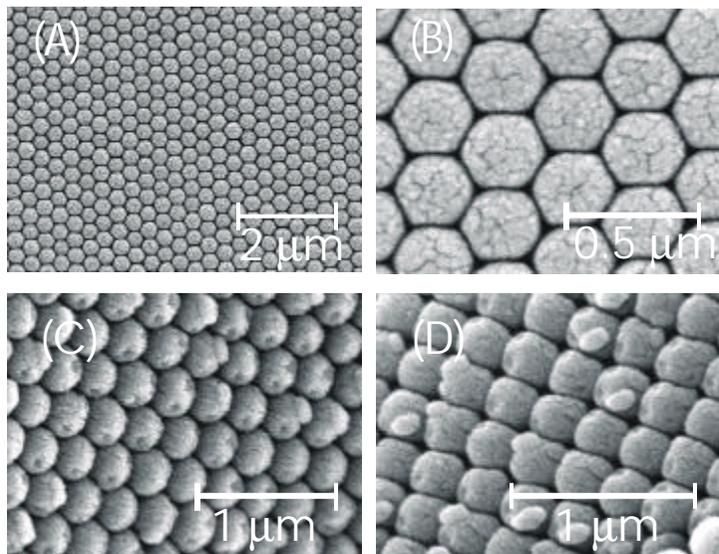


Figura VII.12 Imágenes SEM de la superficie externa [(A) y (B)] y distintas caras internas [(C) {111}; D {100}] de un ópalo formado por esferas de 300 nm infiltrado con GaP. El semiconductor forma una capa uniforme alrededor de las esferas.

El análisis mediante SEM de las muestras fracturadas permitió observar que el GaP se había formado homogéneamente en todo el interior de la estructura, al igual que en el caso del InP. En la figura VII.12 se muestra un detalle de la superficie externa (111) y otro de una superficie interna (100). En ambos casos se

observa que el GaP crece sobre la superficie de las esferas formando una capa de grosor uniforme, a diferencia del InP.

Las medidas de reflectancia integrada en ángulos arrojaron resultados similares a los obtenidos con InP. Nuevamente, pese a los bajos niveles de infiltración logrados, se observó un incremento sustancial de la intensidad reflejada con respecto al fondo, que disminuye enormemente cuando el primer pseudogap fotónico se encuentra en la zona de absorción electrónica.

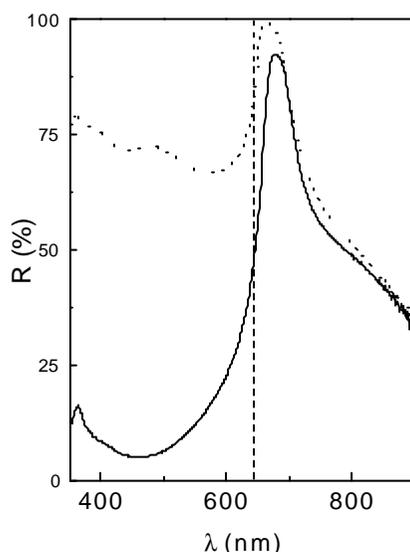


Figura VII.13. Espectro de reflectancia integrada en ángulos de un ópalo formado por esferas de 300 nm antes (línea punteada) y después (línea continua) de ser infiltrado con GaP (4% del volumen de poro). La línea vertical discontinua indica la posición del frente de absorción electrónica del GaP.

## VII.9. Conclusiones.

**Hemos desarrollado y analizado la infiltración de semiconductores III-V en ópalos artificiales, principalmente InP, mediante deposición química en fase vapor de compuestos organometálicos. Hemos obtenido condiciones para lograr una infiltración homogénea en todo el grosor de los ópalos, si bien la cantidad de material infiltrado presenta un límite superior relativamente bajo (alrededor del 5% del volumen de poro).**

**Hemos observado un considerable aumento de la intensidad con respecto al fondo de los máximos originados por el primer pseudogap en el punto L en los ópalos infiltrados con InP y GaP.**

BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] A. P. Tomsia *et al.* *Proceedings of the 4th Japan International SAMPE Symposium*. September 25-28, 1995.
- [2] V.N. Astratov *et al.* *Il Nuovo Cimento* **17**, 1349 (1995).
- [3] V.N. Bogomolov, *JEPT Lett.* **61**, 753 (1995).
- [4] S. Tsunekawa *et al.* *Microporous Materials* **8**, 275 (1997).
- [5] Yu.A. Vlasov. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1616 (1997).
- [6] A. Blanco *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1781 (1998).
- [7] Yu.A. Vlasov, N. Yao, D. Norris. *Adv. Mater.* **11**, 165 (1999).
- [8] H.M. Yates *et al.* *J. Cryst. Growth* **193**, 9 (1998).
- [9] H. Míguez *et al.* *Phys. Rev. B* **59**, 1563 (1999).
- [10] H.M. Yates *et al.* *J. Cryst. Growth* **170**, 611 (1997).
- [11] S.G. Romanov *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2091 (1997).
- [12] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).
- [13] A.J. Ward, J.B. Pendry. *Phys. Rev. B* **58**, 7252 (1998).
- [14] J.B. Pendry, A. MacKinnon. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2772 (1992).
- [15] Los valores de la constante dieléctrica en el rango visible e infrarrojo cercano han sido extraídos de: D. E. Aspnes, A. A. Studna. *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983); “*Handbook of optical constants of solids*”, E. Palik, Academic Press (1998).
- [16] A. Reynolds *et al.* *Phys. Rev. B.* **60**, 11422 (1999).

## Capítulo VIII

### Estructura FCC de germanio: el cristal fotónico de mayor contraste dieléctrico en el NIR.

El objetivo principal de la mayor parte de los grupos involucrados en el desarrollo de cristales fotónicos es la obtención de un material que presente un *gap fotónico completo* en el infrarrojo cercano. Para conseguir esto se requiere una distribución periódica, cuya geometría sea adecuada, de cavidades en un medio transparente de alto índice de refracción y cuyo parámetro de red se encuentre alrededor de una micra. Con este propósito, se ha propuesto la fabricación de ópalos (red FCC) de esferas de aire en un medio transparente de índice de refracción  $n \geq 2.8$ .<sup>1,2</sup>

Hasta ahora, a partir de la infiltración de distintos materiales en la red de cavidades FCC de los ópalos y tras la posterior eliminación de la matriz, se han fabricado ópalos inversos de carbono,<sup>3</sup> distintos metales,<sup>4,5,6</sup> numerosos óxidos<sup>7,8,9,10,11</sup> y semiconductores<sup>12</sup>, aparte de los trabajos ya citados en ópalos inversos de polímeros en el capítulo VI. Sin embargo, ninguno de ellos cumple los requisitos necesarios para la apertura de un *gap* completo. En algunos casos el medio es muy absorbente y la luz no puede penetrar en el material poroso. En otros, el contraste dieléctrico no es suficientemente alto como para que aparezca un *gap* completo, aunque sí se han observado intensas y anchas bandas de reflexión en alguno de ellos.<sup>13</sup>

Sobre la base de las predicciones teóricas, desarrollamos un nuevo procedimiento para fabricar ópalos inversos de germanio. La razón de esta elección reside, principalmente, en el altísimo valor del índice de refracción del germanio ( $n=4$ ) en su zona de transparencia, la cual se encuentra en la región del infrarrojo cercano del espectro ( $\lambda > 1850$  nm a 300°K). Ningún otro material presenta un índice de refracción mayor en ese rango, lo que lo convierte en un material idóneo para ser estructurado periódicamente y observar un *gap* fotónico completo.

Mostraremos aquí en detalle el método empleado, así como los primeros resultados de los estudios ópticos. Estos demuestran la calidad del cristal fotónico obtenido y permiten vislumbrar interesantes aplicaciones tecnológicas de estos nuevos materiales. El análisis de los resultados se realizó en función de la estructura de bandas fotónicas del ópalo inverso de germanio.\*

---

\* La caracterización óptica se realizó en colaboración con el grupo de Cristales Fotónicos de la Universidad de Toronto, dirigido por el Profesor S. John.

### VIII.1. Infiltración del compuesto precursor de germanio.

Como para otras infiltraciones, empleamos ópalos artificiales sinterizados a 950°C durante 3 horas como material de partida. Para demostrar el control del parámetro de red del ópalo inverso de germanio resultante, utilizamos ópalos formados por esferas de diámetro  $f$  comprendido entre 200 y 850 nm. Para conseguir la cristalización de esferas de diámetro superior a 550 nm aprovechamos un avance recientemente logrado por nuestro grupo basado en la aplicación de un campo eléctrico durante el proceso de sedimentación de estas partículas de gran tamaño. El campo actúa sobre la carga superficial de las partículas, disminuyendo su velocidad de caída sin modificar su movilidad y, por consiguiente, favoreciendo la formación de un sedimento cristalino.<sup>14</sup> Así, se consiguieron ópalos formados por esferas de  $f > 550$  nm. Esta ampliación del rango de diámetros accesible era de suma importancia para que gaps fotónicos de la estructura inversa de germanio que se pretendía obtener alcanzaran la zona de transparencia electrónica del semiconductor. El grosor promedio de los ópalos de partida fue, en este caso, de 300  $\mu\text{m}$ .

En primer lugar, los ópalos de partida se colocan en una celda herméticamente cerrada en la que se logra un vacío de  $10^{-2}$  torr. De esta manera, todo el volumen de las cavidades del ópalo está disponible para el compuesto seguidamente infiltrado, evitándose la competencia con el aire. Así, es posible conseguir una infiltración completa y homogénea de la estructura opalina. La celda se encuentra cerrada en un extremo por un tapón de goma colocado para permitir inyectar en la muestra un compuesto precursor de germanio mediante una jeringa cuya punta atraviesa el tapón y llega hasta el ópalo.

Empleamos  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$  (tetrametóxido de germanio, TMOG, Aldrich) como precursor de germanio, que infiltra con facilidad la sílice porosa y es fácilmente hidrolizable. Una vez inyectado este compuesto en el ópalo, se deja que difunda hacia el interior del ópalo durante 30 minutos, impregnándolo totalmente. Cuando esto sucede, el ópalo infiltrado se vuelve translúcido debido a la similitud existente entre los índices de refracción del TMOG ( $n=1.399$ ) y la sílice de las esferas ( $n=1.455$ ). De hecho, es posible conocer el nivel de infiltración en esta etapa del método comparando la difracción del ópalo antes y después de ser infiltrado con TMOG.

En la figura VIII.1 se muestran los espectros de transmisión óptica a incidencia normal con respecto a los planos (111) de un ópalo formado por esferas de diámetro promedio de 300 nm antes y después de ser infiltrado. Para evitar la hidrólisis del compuesto durante la medida, el ópalo infiltrado fue retirado de la celda en presencia de una atmósfera de nitrógeno y colocado en una celda de cuarzo, que es posteriormente sellada. Se observa como el pico de atenuación se desplaza hacia mayores longitudes de onda al infiltrar el TMOG en el ópalo, de acuerdo con el aumento del índice de refracción promedio que tiene lugar. El



nucleofílico de la molécula de agua al átomo de germanio, comienza la polimerización de cadenas de Ge-O-Ge, de manera similar a como sucede en el proceso de formación de esferas SFB a partir de tetraetóxido de silicio (TEOS), descrito en el capítulo II. En la figura VIII.2 se muestran las reacciones que tienen lugar durante la hidrólisis y formación de enlaces  $\equiv\text{Ge-O-Ge}\equiv$ . En el esquema el radical R es  $\text{R}=(\text{CH}_3)_4$ .

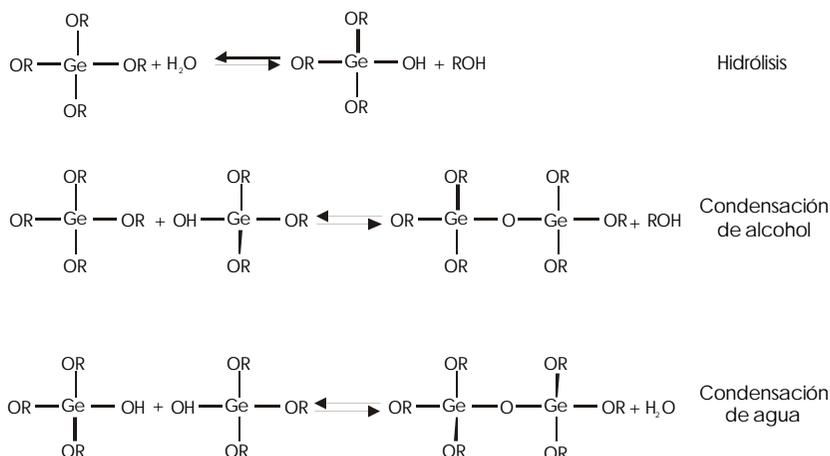


Figura VIII.2 Reacciones que intervienen en el proceso de hidrólisis del alcóxido precursor de germanio y formación de cadenas de  $\text{GeO}_2$ .

El flujo de vapor agua se mantuvo en el reactor hasta que todo el TMOG se hubo hidrolizado, lo que se comprobó mediante espectroscopía de transmisión en el infrarrojo cercano, en donde aparecen las absorciones debidas a los enlaces C-H. Previamente, el agua y el metanol producidos en el proceso de polimerización fueron eliminados mediante vacío. Transcurridas dos horas desde el comienzo de la hidrólisis no se detectó ya la presencia de grupos sin hidrolizar.

En la figura VIII.3 se muestra una imagen de una superficie (111) externa de un ópalo infiltrado con TMOG y posteriormente hidrolizado. Se observa que los agregados de  $\text{GeO}_2$  se distribuyen homogéneamente a través de la red de cavidades de la matriz opalina. La estructura hidrolizada fue caracterizada mediante difracción de rayos X (XRD, Phillips) para comprobar la cristalinidad del  $\text{GeO}_2$ . El patrón obtenido, que se muestra en la figura VIII.4.A, presenta anchos picos de difracción, correspondientes a la estructura hexagonal del  $\text{GeO}_2$ . De estos picos, se puede estimar un tamaño promedio de cristal de  $\text{GeO}_2$  de 25 nm. Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 6300), sin embargo, muestran un tamaño promedio de cristal de 100 nm. Esta discrepancia puede tener su origen en una composición policristalina de los agregados observados en SEM o en tensiones que darían lugar a un ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X, falseando la estimación de tamaño de cristal mediante esta técnica.

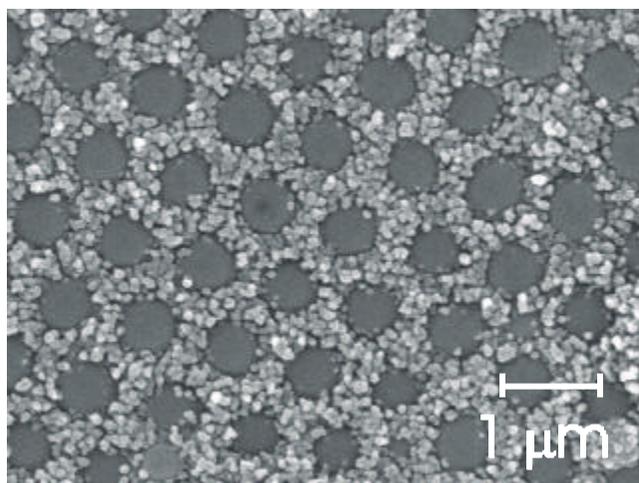
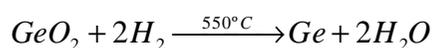


Figura VIII.3. Imagen SEM de la superficie externa (111) de un ópalo formado por esferas de 850 nm de diámetro infiltrado con  $\text{GeO}_2$  (un solo ciclo).

### VIII.3. Formación de germanio.

Una vez formado  $\text{GeO}_2$  en el ópalo, éste es reducido a Ge en un atmósfera de hidrógeno a  $550^\circ\text{C}$ .



La caracterización mediante XRD y SEM de la estructura reducida demuestra que se produce una fuerte agregación durante la transición de  $\text{GeO}_2$  a Ge. Ésta se refleja también en el patrón de difracción de rayos X, mostrado en la figura VIII.4.B. Se observa un claro estrechamiento de los picos de difracción, correspondientes a la estructura tipo diamante del Ge, lo que indica que el tamaño promedio de cristal aumenta. La agregación implica que el germanio resultante se distribuye de una manera mucho más compacta. Los cristales obtenidos tras esta reducción no se encuentran ligados unos a otros, por lo que la interconexión de la red de germanio es baja. El proceso de reducción de  $\text{GeO}_2$  deja, por tanto, una gran cantidad de espacio libre en las cavidades del ópalo. Por tanto, se recurrirá a la repetición cíclica del proceso de formación de germanio aquí descrito hasta obtener un nivel de infiltración de la estructura que asegure la interconexión y, por tanto, la estabilidad mecánica de la red albergada, de lo que dependerá la posterior obtención del ópalo inverso.

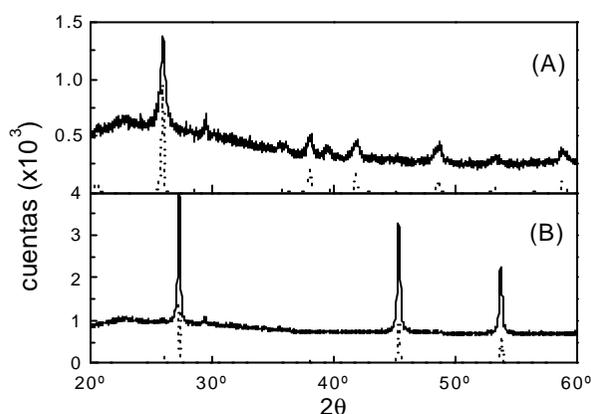


Figura VIII.4. Patrones de difracción de rayos X de un ópalo infiltrado con  $\text{GeO}_2$  (A) y tras la reducción de éste a Ge (B) (un solo ciclo en ambos casos). Se observan las estructuras hexagonal (A) y de tipo diamante (B) del  $\text{GeO}_2$  y Ge, respectivamente. En ambas gráficas se muestran los patrones de difracción de cristales de tamaño macroscópico de  $\text{GeO}_2$  y Ge (líneas punteadas).

#### VIII.4. Infiltración cíclica.

Con el objetivo de llenar completamente la red porosa, el ópalo se sometió a varios procesos consecutivos de formación de  $\text{GeO}_2$  y Ge. En la figura VIII.5 se muestra un esquema del proceso cíclico utilizado.

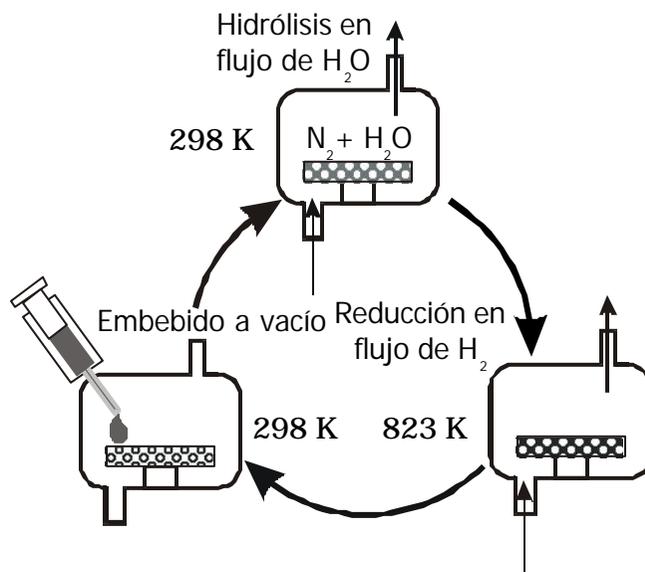


Figura VIII.5. Esquema del proceso cíclico de infiltración de Ge en el interior del ópalo. Una vez alcanzado un cierto nivel de infiltración, la matriz fue eliminada y se obtuvo un ópalo inverso.

Se comprobó que después de cinco ciclos se obtenía una buena interconexión del germanio formado. Esto se puede ver en la imagen de SEM enseñada en la figura VIII.6, correspondiente a una superficie interna de la familia  $\{111\}$  obtenida tras fracturar la muestra. De esta caracterización se concluye que la red de germanio albergada está llenando homogéneamente los intersticios del ópalo.

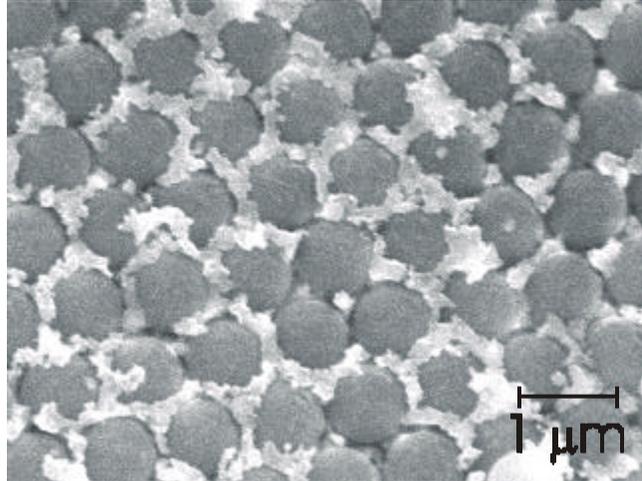


Figura VIII.6. Imagen SEM de una superficie interna de tipo  $\{111\}$  de un ópalo formado por esferas de 850 nm infiltrado con Ge (cinco ciclos).

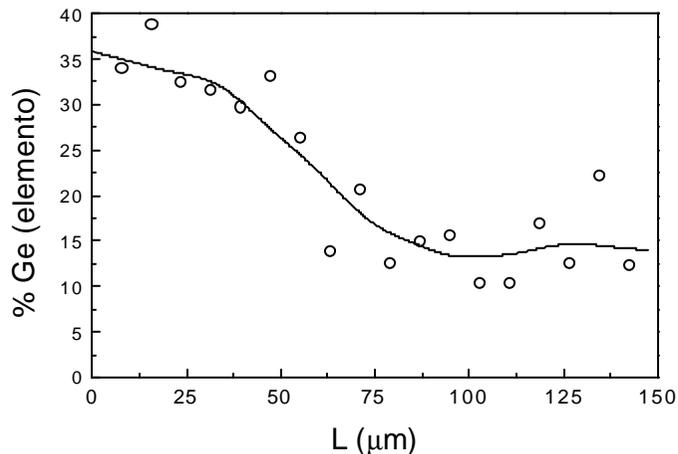


Figura VIII.7. Variación del porcentaje en peso de Ge en relación con el peso total de la muestra con la distancia  $L$  en la dirección perpendicular a la superficie externa de la muestra obtenida tras cinco ciclos de infiltración de Ge. La información obtenida de la medida de EDX tiene únicamente un carácter cualitativo por las especiales características de nuestras muestras. Se observa la disminución gradual a media que nos aproximamos al centro de la muestra (grosor total  $L=300 \mu\text{m}$ , diámetro de esfera 850 nm). La línea continua es el resultado de promediar los valores obtenidos en cada zona.

Un análisis más detallado, empleando microanálisis de rayos X por separación de energías (EDX), revela, sin embargo, que existe un cierto gradiente de densidad de germanio. La señal de germanio en todo el grosor de un ópalo infiltrado tras cinco ciclos se muestra en la figura VIII.7. Se observa claramente que el porcentaje infiltrado disminuye gradualmente a medida que nos aproximamos al centro de la muestra. El valor en superficie ( $L=0$ ) es cercano al correspondiente al 100% de llenado.

Es importante señalar que la transición de  $\text{GeO}_2$  a Ge no podría haberse realizado en una matriz que no fuera térmicamente estable a las temperaturas requeridas ( $550^\circ\text{C}$ ). Esto supone una gran ventaja de los ópalos de esferas de sílice sinterizados frente a los de partículas orgánicas, que se verían fuertemente perturbados, o incluso totalmente destruidos, por un proceso de este tipo. El nexo entre las partículas conseguido mediante el sinterizado suave de la estructura, descrito en el capítulo IV, favorece que el orden FCC de los ópalos permanezca inalterable durante la infiltración y los abruptos cambios de volumen posteriores que tienen lugar en su red de cavidades.

#### VIII.5. Eliminación de la matriz y caracterización estructural del ópalo inverso de germanio.

Por último, los ópalos infiltrados con Ge fueron atacados químicamente mediante una disolución acuosa de ácido fluorhídrico, HF, durante seis horas. De esta manera, intentamos eliminar las esferas de  $\text{SiO}_2$  de la matriz y obtener el ópalo inverso de germanio. La formación de nexos entre las partículas debida al sinterizado del ópalo de partida no sólo confiere robustez a la estructura, sino que, permite que la disolución ácida fluya a través de toda la estructura a medida que la sílice va siendo eliminada.

Las muestras, tras el ataque ácido, fueron cuidadosamente fracturadas y sus superficies internas analizadas mediante EDX. El análisis químico realizado mediante EDX demostró que la disolución y el tiempo de ataque fueron suficientes para eliminar eficientemente la sílice de la matriz. El porcentaje de los elementos detectados ( $\text{Si} < 0.5\%$ ,  $\text{O} \approx 3.5\%$ ,  $\text{Ge} \approx 96\%$ ) indica que puede estar teniendo lugar una ligera oxidación del Ge formado.

Realizamos un estudio detallado del orden tridimensional del material resultante mediante SEM. Esta caracterización demostró que se había obtenido un ópalo inverso de germanio. Las imágenes adquiridas a pocos aumentos, como la que se muestra en la figura VIII.8, muestran una estructura macroporosa de germanio con el mismo orden a largo alcance del ópalo de partida ( $f=850$  nm). Éste se extiende en una gruesa capa desde la superficie externa del ópalo inverso hasta una profundidad de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$ . Esta franja presenta amplios dominios en los que pueden observarse terrazas entre distintos planos cristalinos FCC. El corte transversal permite comprobar que, por encima de la superficie externa, existe

una capa de germanio que recubre toda la muestra. Ésta se forma por la incapacidad de penetrar en la estructura del precursor de germanio a medida que aumenta el número de tratamientos y, por tanto, que disminuye el volumen vacío de los poros más externos, que son la puerta de entrada a la red de cavidades del ópalo. Esto da lugar a que la infiltración sea cada vez más dificultosa e imperfecta. Los defectos generados por la imperfecta infiltración son más patentes en el centro de la muestra. Los dominios, en esta zona, son de menor tamaño. Esta observación es consistente con el perfil de densidad medido en el ópalo infiltrado con germanio antes de ser atacado (ver figura VIII.7). Como se observa en la figura VIII.8, estos pequeños dominios están conectados, lo que impide el desmoronamiento de la muestra, que mantiene el mismo volumen total que la matriz y es mecánicamente estable. Se comprobó que el método desarrollado no depende del tamaño de poro de las muestras de partida por lo que es posible controlar el parámetro de red de la estructura macroporosa resultante variando únicamente el diámetro de esfera de la matriz.

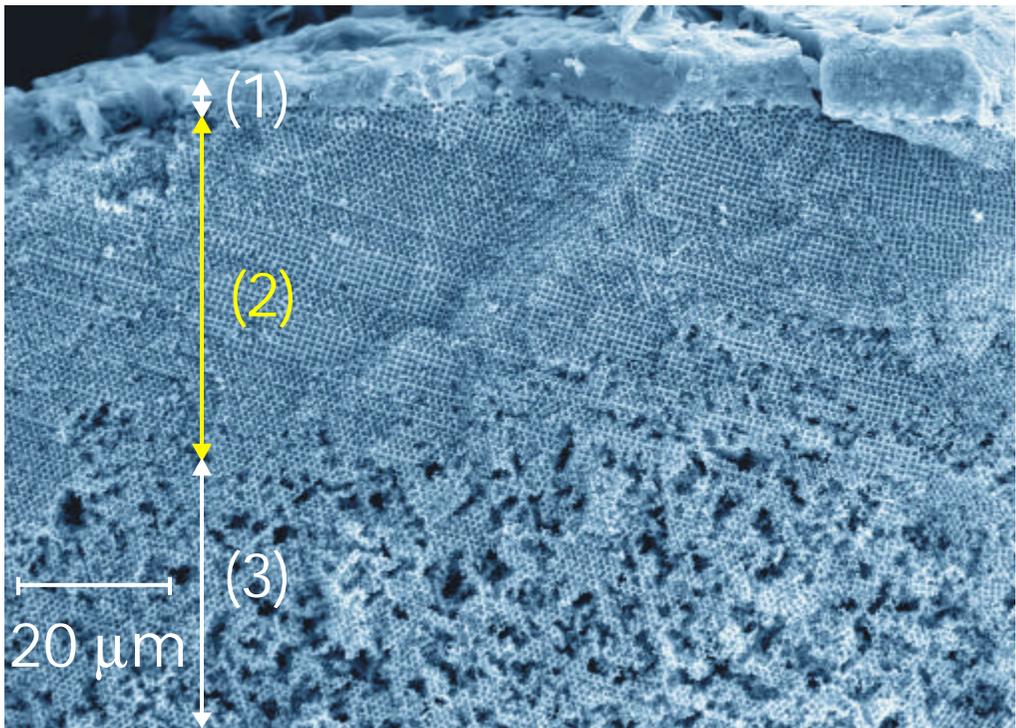


Figura VIII.8. Imagen de SEM de un corte transversal de un ópalo inverso de germanio formado tras cinco ciclos de infiltración a partir de una matriz formada por esferas de 850 nm. El lado vertical de la foto corresponde a la mitad de su grosor. Se distinguen distintas zonas: (1) capa externa de germanio sin estructura, resultante de la oclusión de los poros externos; (2) zona de alta infiltración que replica la estructura FCC con orden a largo alcance del ópalo de partida; (3) zona de infiltración imperfecta, en la que se han formado poros de gran tamaño entre los dominios ordenados.

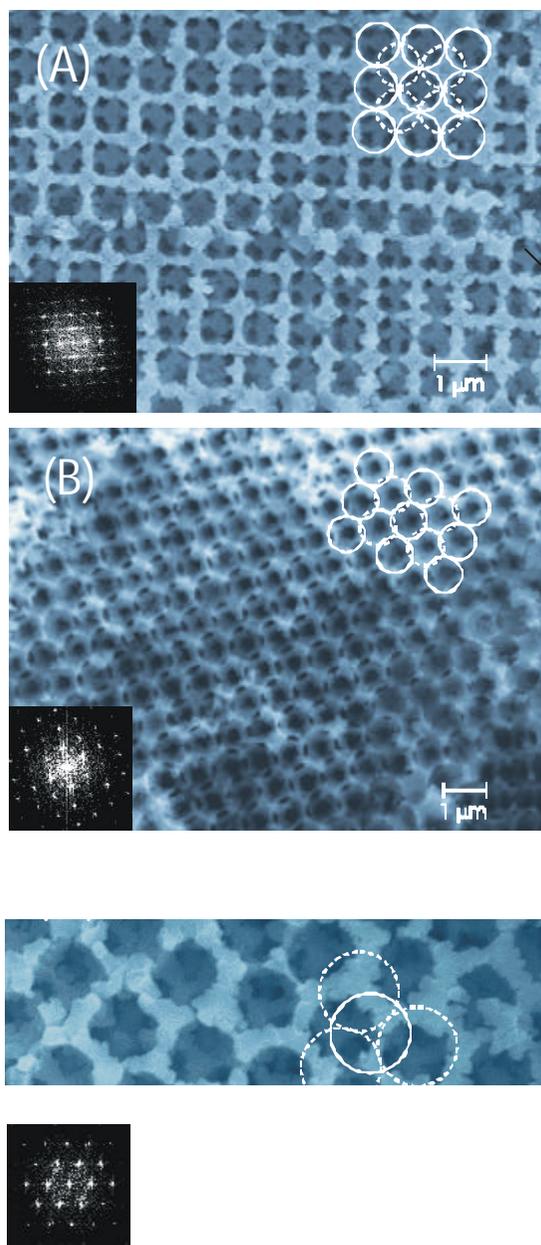


Figura VIII.9. Detalles de superficies de tipo (A)  $\{100\}$ , (B)  $\{110\}$ , y (C)  $\{111\}$  de un ópalo inverso de germanio de parámetro de red FCC de  $1.14 \mu\text{m}$ . Se muestra la transformada de Fourier correspondiente a cada tipo de superficie. Tanto en (A) como en (B) se observa el plano inmediatamente inferior. En cada caso se precian los canales (4 para  $\{100\}$ , 5 para  $\{110\}$ , 3 para  $\{111\}$ ) que comunican las cavidades del plano superior con sus primeros vecinos del inferior.

El germanio formado muestra una clara tendencia a formar una estructura ordenada de tipo tubular en lugar de una red conexonada de capas esféricas que recubren las partículas. Esto se ilustra en las imágenes de la figura VIII.9, en la que se muestran vistas frontales de las superficies perpendiculares a las principales direcciones cristalinas de una red FCC ( $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{111\}$ ). Esta tendencia puede tener su origen en la elevada energía requerida para conseguir una superficie de contacto entre Ge y un óxido.<sup>15</sup> La reorganización estructural que tiene lugar durante el proceso de reducción permite al Ge disponerse de la manera más favorable energéticamente. Así, se aleja de la superficie de las esferas de SiO<sub>2</sub> y se aglomera en los intersticios dando lugar a la forma tubular de la red observada. Esto implica que no aparecen huecos adicionales de aire entre las cavidades tras la eliminación de la sílice, como sí ocurre en ópalos inversos de otros materiales obtenidos por infiltración mediante deposición química en fase vapor.

En algunos casos, como se ve en las imágenes correspondientes a caras internas de tipo  $\{100\}$  y  $\{110\}$  de la figura VIII.9, puede observarse la capa inmediatamente inferior de cavidades a través de los agujeros de la capa superior. En los ópalos inversos formados por esferas de gran tamaño, la sinterización durante tres horas a 950°C da lugar a una mayor interpenetración de las partículas que en el caso de las esferas sintetizadas mediante el método Stöber-Fink-Bohn ( $f < 550$  nm). Esto podría deberse a que las características de la sílice que las forma son ligeramente distintas como consecuencia de las modificaciones introducidas en el método de síntesis. Esto provoca que en todas las superficies internas de los ópalos inversos obtenidos a partir de matrices formadas por esferas grandes, como el mostrado en la figura VII.9 ( $f = 850$  nm), se distingan con claridad las ventanas que conectan el plano superior de cavidades con el inferior. El parámetro de red del ópalo sinterizado, heredado por el germanio infiltrado, es de 1140 nm, ligeramente inferior al que correspondería a una FCC compacta de esferas de 850 nm (parámetro de red 1200 nm).

#### VIII.6. Los ópalos inversos de germanio como cristales fotónicos.

Se ha predicho la apertura de un gap completo entre la octava y novena bandas fotónicas en una estructura con un contraste dieléctrico de 16 como la fabricada. El germanio presenta el gap electrónico directo a 0.79 eV ( $I = 1580$  nm,  $T = 300$  K) y el indirecto a 0.67 eV ( $I = 1850$  nm,  $T = 300$  K). Por tanto, para que el gap completo aparezca en la zona de transparencia electrónica se requiere un parámetro de red de aproximadamente 1700 nm, es decir, un ópalo inverso formado por esferas de aire de 1200 nm. El mayor parámetro de red que logramos en nuestros ópalos inversos es de 1140 nm, obtenido a partir de esferas de 850 nm ordenadas y sinterizadas. En este caso, el gap fotónico completo se encuentra en la zona de absorción electrónica del germanio. Sin embargo, sí es posible observar aquellos intervalos de energías prohibidas que se abren a menor energía, correspondientes a pseudogaps fotónicos. Además, las medidas en reflexión, en las que el efecto del gap

electrónico indirecto es menos patente, amplían el rango espectral en el que observar los efectos de cristal fotónico.

Existen algunas dificultades a la hora de medir estas propiedades en las estructuras aquí presentadas. En primer lugar, como se observa en la caracterización mediante SEM (ver figura VIII.8), existe una capa de Ge sin estructura alrededor de la muestra que refleja difusamente una gran parte de la luz incidente en la estructura. Por otra parte, hay un cierto desorden observable en la propia red de germanio obtenida. Por último, el orden de los ópalos de partida formados por esferas de gran tamaño ordenadas mediante electroforesis es inferior al de las esferas de diámetro  $f < 550$  nm, por lo que presentan zonas de desorden más amplias. Estas zonas de desorden, replicadas en la estructura inversa de germanio, pueden destruir los efectos de cristal fotónico debido a efectos de localización de luz,<sup>16,17</sup> ya que el nuevo contraste de índices de refracción es muy alto.

Con el objetivo de eliminar la capa externa de germanio desordenado, los ópalos infiltrados con germanio fueron embutidos en frío en una resina líquida transparente (Epofix, Struers) que se endurece. Posteriormente fueron pulidos hasta obtener una rugosidad inferior a 0.5 micras empleando polvo de alúmina, intentando siempre que la cara externa resultante siga siendo la (111). El ópalo pulido fue después atacado con la disolución ácida citada, para eliminar las esferas de sílice de la matriz.

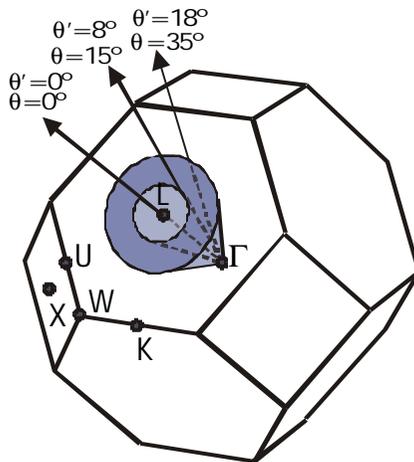


Figura VIII.10. Esquema de las direcciones de la primera zona de Brillouin analizadas en las medidas de espectroscopía de reflexión de los ópalos inversos de germanio. Los vectores de onda incidentes se ocupan el volumen determinado por los dos conos de eje  $\Gamma$ - $L$ , vértice en  $\Gamma$ , y semiángulo en el vértice de  $8^\circ$  y  $18^\circ$ , correspondientes a los ángulos externos  $15^\circ$  y  $35^\circ$ . Las direcciones de propagación dentro del cristal  $\theta'$  han sido determinadas a partir de las externas  $\theta$  a través de la ley de Snell considerando la constante dieléctrica promedio de un material formado por 15% de germanio y 85% de aire.

Las medidas ópticas de la muestra pulida se realizaron empleando un espectrofotómetro de transformada de Fourier en el infrarrojo al que se acopló un microscopio con una ventana de longitudes de onda accesible muy amplia ( $1\mu\text{m} < \lambda < 3\mu\text{m}$ ). Se obtuvieron medidas de la reflexión proveniente de monodominios cristalinos, focalizando el haz en un área de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  de la superficie (111) del ópalo inverso de germanio pulido. El microscopio permitió comprobar que en las zonas medidas no hubiera desorden introducido por la matriz. La apertura del microscopio determinó que se recogiera la luz comprendida entre  $15^\circ$  y  $35^\circ$  con respecto a la normal a la superficie (111). En la figura VIII.10 se muestra un esquema del conjunto de direcciones de la primera zona de Brillouin de la red FCC analizadas en la medida realizada.

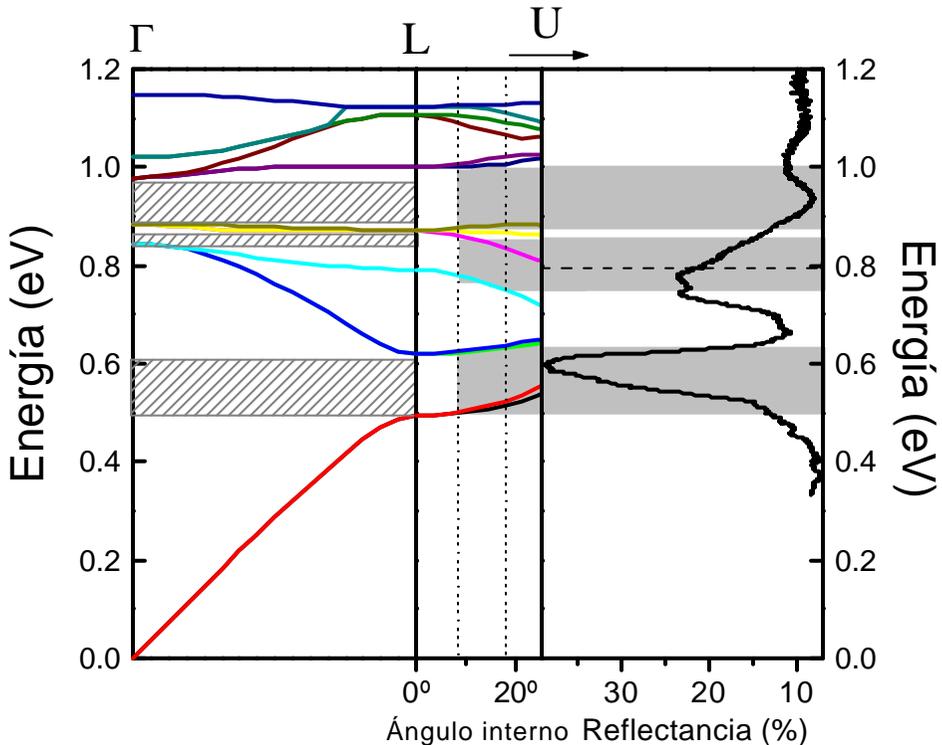


Figura VIII.11. Derecha: Espectro de reflectancia de la estructura FCC de germanio de 1140 nm de parámetro de red. La línea discontinua indica la posición del frente de absorción electrónica del germanio (gap directo). Izquierda: Estructura de bandas fotónicas en  $\Gamma$ -L para el cristal medido. Las tres franjas rayadas representan aquellas zonas en las que no hay estados en el interior del cristal y que dan lugar a gaps fotónicos. Centro: Estructura de bandas a lo largo de L-U. Hemos elegido esta dirección para mostrar la evolución de la posición de los gaps al inclinar la dirección de propagación con respecto a  $\Gamma$ -L como ocurre en los experimentos. Esta aproximación se sustenta en la alta simetría de la estructura de bandas alrededor del punto L en un sistema FCC. La correspondencia entre los vectores de onda y los ángulos de incidencia en L-U ha sido establecida empleando la ley de Snell (ver figura VIII.10).

En la figura VIII.11 se muestra un típico espectro de reflectancia junto con la estructura de bandas calculada en las direcciones  $\Gamma$ -L y L-U. El mejor ajuste se obtuvo considerando un cristal FCC de esferas de aire de 810 nm de diámetro en un medio formado por un 60% de germanio y un 40% de aire, lo que corresponde a unos factores de llenado totales de 15% germanio y 85% aire. De esta manera se intenta reproducir la red formada por agregados de germanio obtenida. Los valores del ajuste indican que al pulir se desbastó parte de la primera gruesa lámina del ópalo casi completamente infiltrada y se midió, por tanto, en una zona de menor factor de llenado de germanio. En la figura VIII.12 se muestra la estructura de bandas en distintas direcciones. El área sombreada señala los límites de un intervalo de energías cuya propagación a través del material está prohibida independientemente de la dirección en que ésta se intente producir. Este gap completo surge entre la octava y novena bandas.

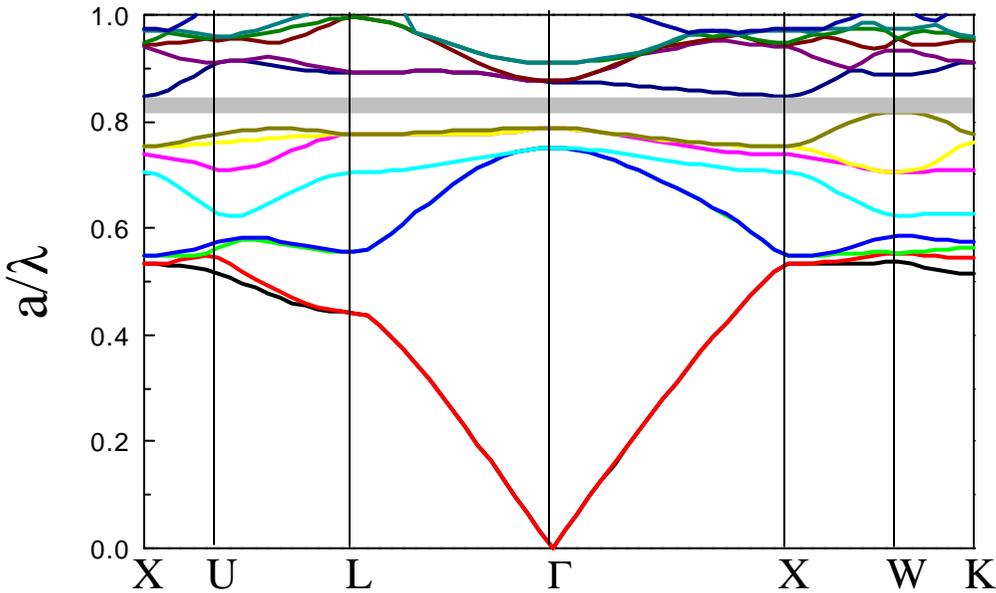


Figura III.12. Estructura de bandas fotónicas de la estructura FCC de germanio obtenida, de parámetro de red 1140 nm. Para el cálculo, se han considerado cavidades de aire ( $\epsilon=1$ ) en un medio formado por un 60% de germanio y un 40% de aire (promedio  $\epsilon=10$ ). En el eje Y se representa la unidad sin dimensiones  $n \cdot f \cdot c = a/\lambda$  en donde  $a$  es el parámetro de red  $a=\sqrt{2}c$  y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Se representan únicamente direcciones de alta simetría. Entre la octava y la novena bandas aparece un intervalo de energías prohibidas o gap completo, señalado por la franja gris. (Cortesía de J. Sánchez-Dehesa y F. López-Tejeira).

En el espectro puede observarse con claridad tres máximos, que se detectaron sistemáticamente en todas las zonas ordenadas de la muestra, dos intensos a baja energía y uno más débil ya dentro de la zona de absorción electrónica del germanio

(gap directo  $>0.79$  eV). Todos ellos corresponden a distintos gaps fotónicos (mínimos en la densidad de estados) alrededor del punto L, como puede verse en el cálculo. Las áreas sombreadas indican la posición en la que se esperan observar las bandas de energía prohibidas según el cálculo, encontrándose un buen acuerdo con el experimento. Las discrepancias existentes para los dos picos a energía superior pueden tener su origen en que para el cálculo no se considera la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia, que puede modificar los resultados del cálculo en la zona espectral analizada. Los máximos de reflexión a baja energía (0.60 and 0.78 eV, en la región de transparencia electrónica del germanio) corresponden a pseudogaps, ya que su posición varía en la dirección de propagación. El pequeño pico que aparece alrededor de 1 eV debe corresponder al gap completo señalado en la figura VIII.12 y predicho en las referencias [8] y [9]. Su baja intensidad es causada por la absorción del germanio en esa zona, un obstáculo que será pronto superado en cuanto se disponga de ópalos formados por esferas de mayor tamaño.

Los resultados obtenidos demuestran que las cavidades micrométricas ordenadas en una estructura FCC en germanio obtenidas presentan calidad óptica. Su enorme contraste dieléctrico no ha sido jamás alcanzado en otros materiales macroporosos.

Actualmente, estamos introduciendo modificaciones en las condiciones de síntesis de germanio aquí presentadas para reducir el grado de desorden introducido por el método empleado. Además, los resultados más recientemente obtenidos de ordenamiento de esferas de gran tamaño empleando medios no acuosos en la sedimentación están demostrando que es posible mejorar extraordinariamente la calidad de las matrices.

#### VIII.7. Conclusiones.

**Hemos demostrado que los ópalos artificiales sinterizados pueden ser empleados para imponer el orden FCC de su red de cavidades a materiales cuya síntesis involucre abruptos cambios de volumen o altas temperaturas.**

**Hemos desarrollado un método de fabricación de una red FCC macroporosa de cavidades en germanio (ópalo inverso de germanio) cuyo parámetro de red puede variarse empleando distintos ópalos de partida y que presenta calidad óptica.**

**Hemos fabricado, por tanto, el cristal fotónico con el contraste de índices de refracción más alto jamás logrado con una periodicidad del orden o inferior a 1 mm. Éste reúne las condiciones necesarias para la apertura de un gap fotónico completo, del que hemos encontrado indicios en la caracterización óptica.**

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] K. Busch, S. John. *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998).
- [2] Sözüer, H.S.; Haus, J.W.; Inguva, R. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1993).
- [3] A.A. Zakhidov *et al. Science* **282**, 897 (1998).
- [4] P. Jiang *et al. J. Am. Chem. Soc* **121**, 7957 (1999).
- [5] H. Yan *et al. Adv. Mater.* **11**, 1003 (1999).
- [6] O.D. Velev *et al. Nature* **401**, 548 (1999).
- [7] O. D. Velev *et al. Nature* **389**, 448 (1997).
- [8] B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein. *Science* **281**, 538 (1998).
- [9] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos. *Science* **281**, 802 (1998).
- [10] B.T. Holland *et al. Chem. Mater.* **11**, 795 (1999).
- [11] G. Subramanian *et al. Adv. Mater.* **11**, 1261 (1999).
- [12] Yu.A Vlasov, N. Yao, D.J. Norris. *Adv. Mater.* **11**, 165 (1999).
- [13] M.S. Thijssen *et al. Phys. Rev. Lett.* **83**, 2730 (1999).
- [14] M. Holgado *et al. Langmuir* **15**, 4701 (1999).
- [15] A. P. Tomsia. *Proceedings of the 4<sup>th</sup> Japan International SAMPE Symposium*. September 25-28, Japón, 1995.
- [16] S. John. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2169 (1984)
- [17] D.S. Wiersma *et al. Nature* **390**, 671 (1997).

# **APÉNDICES**

Apéndice 1. Análisis de las medidas de NIR e IR de esferas SFB tratadas térmicamente.

Consideremos en primer lugar la zona de menor energía del espectro de la figura II.10(a) ( $3000 < \tilde{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), correspondiente a las esferas sin tratar. Se ha observado que la distancia entre los silanoles adyacentes, los más abundantes, no es la misma en todas las zonas de la superficie hidroxilada. Aquellos que se encuentran más cerca presentan un enlace de hidrógeno más fuerte. Los enlaces O-H de estos silanoles presentan una banda en el espectro alrededor de  $3560 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, El enlace de hidrógeno entre los O-H de los silanoles más separados, y por consiguiente más débilmente unidos, da lugar a una banda cerca de  $3650 \text{ cm}^{-1}$ . Esta última es claramente observable en el espectro (a) de la figura II.10, que presenta un máximo en esa posición. El ensanchamiento de este pico hacia menor energía es el resultado de la superposición de la otra banda asociada a silanoles vecinales ( $3560 \text{ cm}^{-1}$ ) y de la ancha e intensa banda de absorción centrada aproximadamente en  $3450 \text{ cm}^{-1}$  debida a las moléculas de agua adsorbidas sobre ellos o sobre los aislados. Estos últimos presentan una banda de absorción a  $3740 \text{ cm}^{-1}$  que no es observable en la figura II.10(a) por encontrarse hidratados. Por otra parte, en la zona de alta energía, se observa un pico de menor intensidad a  $5250 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al agua adsorbida ligada mediante enlaces de hidrógeno. Existe además otro pico, de menor intensidad y que no se muestra en la figura, alrededor de  $7090 \text{ cm}^{-1}$  asociado a la vibración de los grupos O-H vecinales ligados mediante un puente de hidrógeno.

En los espectros de las esferas calcinadas no se observan modificaciones entre  $T=25^\circ\text{C}$  y  $T=400^\circ\text{C}$  (figura II.10(a) y (b)). Estas comienzan a detectarse por encima de esa temperatura de calcinación, cuando empiezan a tener lugar los procesos de deshidroxilación en las condiciones empleadas. Entre  $T=400^\circ\text{C}$  y  $T=600^\circ\text{C}$  (figura II.10(c)) va desapareciendo gradualmente el pico del agua situado a  $5250 \text{ cm}^{-1}$ , debido a la pérdida de la capacidad de hidratación provocada por una deshidroxilación incipiente. A la temperatura de  $T=650^\circ\text{C}$  (figura II.10(d)) el pico a  $5250 \text{ cm}^{-1}$  ha desaparecido ya totalmente. Además, la banda de absorción a  $3650 \text{ cm}^{-1}$  pierde intensidad con respecto a la situada a  $3560 \text{ cm}^{-1}$ . Esto es debido a la menor fortaleza de los enlaces de hidrógeno entre silanoles responsables de la banda a  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que desaparecen primero en un proceso de deshidroxilación. Se observa un abrupto cambio entre los espectros de las esferas calcinadas a  $T=650^\circ\text{C}$  y las calcinadas a  $T=700^\circ\text{C}$  (figura II.10(e)). En este intervalo de temperaturas la deshidroxilación se produce muy rápidamente, lo que provoca una gran pérdida de la capacidad de hidratación superficial. Se produce además la pérdida de gran parte del agua atrapada en el interior de las esferas. En el espectro (e) se pueden distinguir con claridad la banda de absorción de los enlaces O-H pertenecientes a silanoles aislados, con dificultad para rehidratarse, situada a  $3740 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa también una banda a  $3690 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a los enlaces O-H

de silanoles internos ligados mediante enlaces de hidrógeno y sin hidratar. El pico a  $3450\text{ cm}^{-1}$  es debido a la absorción del agua adsorbida sobre parte de los grupos silanoles remanentes. Al mismo tiempo, se observa que el índice de refracción disminuye entre temperatura ambiente y  $700^{\circ}\text{C}$ . Esto indica un aumento de la porosidad interna de las esferas SFB asociado a los procesos de deshidroxilación. Esta correspondencia entre deshidroxilación y aumento de la porosidad ha sido descrita para otros óxidos.<sup>1</sup> Sin embargo, este aumento de la microporosidad de las esferas con la temperatura de tratamiento, reflejado en la disminución del índice de refracción, se contradice con los resultados de la referencia [17] del capítulo II, no habiéndose podido encontrar todavía una explicación a esta discrepancia.

El proceso de deshidroxilación continua por encima de  $T=700^{\circ}\text{C}$ . A  $T=950^{\circ}\text{C}$  las esferas se encuentran casi totalmente deshidroxiladas, como se observa en el espectro (f) de la figura II.10. Las esferas calcinadas a esta temperatura presentan bandas de absorción de baja intensidad asociadas a los enlaces O-H de los silanoles. Se observa que apenas existe ya agua adsorbida sobre la superficie u ocluida en los poros internos. Por otra parte, la tendencia descendente del índice de refracción observada entre temperatura ambiente y  $700^{\circ}\text{C}$  se invierte entre  $700^{\circ}\text{C}$  y  $950^{\circ}\text{C}$ , observándose un claro aumento en este rango de temperaturas. De hecho, el índice de refracción alcanza un valor similar al del cuarzo fundido. El espectro infrarrojo indica que la calcinación entre  $700^{\circ}\text{C}$  y  $950^{\circ}\text{C}$  da lugar a la condensación de los silanoles internos remanentes a  $700^{\circ}\text{C}$ . Esto puede provocar la oclusión de los poros internos, y por tanto un aumento de la densidad de masa y del índice de refracción. No se observó ninguna variación en la estructura amorfa de la sílice de las esferas mediante difracción de rayos X, por lo que el cambio observado no es atribuible a un cambio de fase cristalina.

---

[1] S.J. Wilson, M.H. Stacey. *J. Colloid Interface Sci.* **82**, 507 (1981)

Apéndice 2: Ecuaciones de la teoría DLVO.

Según la teoría DLVO, la fuerza neta entre partículas coloidales ( $F_p$ ) es el resultado de la suma de las interacciones repulsivas entre las capas de Gouy y las atractivas de tipo London-van der Waals (o *dispersivas*), que surgen como consecuencia de las fluctuaciones de las nubes electrónicas de los átomos que se encuentran en la superficie de las esferas.<sup>1</sup>

$$\vec{F}_p = -\frac{\partial E_t}{\partial r} \vec{u}_r \quad (\text{A1.1})$$

$$E_t = E_{el} + E_{vdw} \quad (\text{A2.2})$$

en donde  $E_t$  es la energía total,  $E_{el}$  la repulsiva y  $E_{vdw}$  la atractiva. La energía repulsiva  $E_{el}$  entre las capas de Gouy de dos partículas idénticas de diámetro  $f$  se obtiene de la expresión:

$$E_{el} = 16 \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_m \cdot \mathbf{e}_0 \cdot \left( \frac{R_g \cdot T}{z \cdot F} \right)^2 \cdot \mathbf{f} \cdot \tanh^2 \left( \frac{z \cdot F \cdot \mathbf{z}}{4 \cdot R_g \cdot T} \right) \cdot e^{-k \cdot r} \quad (\text{A1.3})$$

en donde  $\mathbf{e}_m$  es la constante dieléctrica relativa del medio ( $C/N \cdot m^2$ ),  $\mathbf{e}_0$  es la permitividad del vacío,  $R_g$  es la constante de los gases ( $J/K \cdot mol$ ),  $T$  es la temperatura del coloide (K),  $z$  es la valencia de los contraiones de la suspensión,  $F$  es la constante de Faraday ( $C/mol$ ),  $\mathbf{z}$  es el potencial zeta,  $r$  es la distancia que separa los planos de deslizamiento de las partículas y  $k$  es el parámetro de Debye-Hückel. El valor de éste determina el alcance de la interacción.  $1/k$  es la distancia a la cual la interacción repulsiva disminuye a  $1/e$  de su valor inicial y que, siendo  $m_i$  la concentración de contraiones de tipo  $i$  en la capa difusa ( $mol/m^3$ ) y  $z_i$  su respectiva valencia, viene dado por la ecuación:

$$\mathbf{k} = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2 \cdot n_i \cdot F^2}{\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_0 \cdot R_g \cdot T}} \quad (\text{A1.4})$$

Le energía repulsiva  $E_{el}$  aumenta con el potencial zeta, la constante dieléctrica del medio y el diámetro de la partícula. Disminuye al aumentar la concentración de iones en el medio, ya que esto reduce el alcance ( $1/k$ ) de la repulsión.

La expresión para la energía de la interacción atractiva  $E_{vdw}$  fue derivadas por Hamaker y tiene la siguiente forma:

$$E_{vdw} = -\frac{A_H}{6} \cdot \left( \frac{\mathbf{f}^2}{2 \cdot r^2 + 4 \cdot r \cdot \mathbf{f}} + \frac{\mathbf{f}^2}{2 \cdot (r + \mathbf{f})^2} + L \left( \frac{r^2 + 2 \cdot r \cdot \mathbf{f}}{(r + \mathbf{f})^2} \right) \right) \quad (\text{A1.5})$$

Apéndice 2.

en donde  $A_H$  es la constante de Hamaker (J) y  $L$  es el logaritmo neperiano. La expresión, derivada por Israelachvili, que permite obtener un valor aproximado de  $A_H$  tiene la forma:

$$A_H = A_{n=0} + A_{n>0} \quad (\text{A1.6})$$

$$A_H = \frac{3}{4} \cdot K_B \cdot T \left( \frac{\mathbf{e}_p - \mathbf{e}_m}{\mathbf{e}_p + \mathbf{e}_m} \right)^2 + \frac{3 \cdot h \cdot \mathbf{n}}{16 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{(n_p - n_m)^2}{(n_p + n_m)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{A1.7})$$

$K_B$  es la constante de Boltzmann (J/K),  $h$  es la constante de Planck,  $\mathbf{e}_p$  y  $\mathbf{e}_m$  las constantes dieléctricas de las partículas y el medio,  $n_p$  y  $n_m$  los índices de refracción en el visible y  $\mathbf{n}$  la frecuencia de absorción (Hz) de los dos medios, que se supone parecida en ambos. La primera parte ( $A_{n=0}$ ) de esta constante tiene un origen estático ( $\mathbf{n}=0$ ), mientras que la segunda ( $A_{n>0}$ ) es de tipo dispersivo ( $\mathbf{n}>0$ ). Además  $A_{n=0}$  se ve reducida en función de la concentración de iones en el medio:

$$A_{n=0}(r) = A_{n=0} \cdot 2\mathbf{k} \cdot e^{-2kr} \quad (\text{A1.8})$$

La energía atractiva aumenta al aumentar el diámetro de las partículas, la diferencia entre  $n_p$  y  $n_m$  y, en menor medida, la constante dieléctrica del medio. Es por tanto posible reducir drásticamente las fuerzas atractivas mediante el ajuste de índices de refracción del medio y las partículas.

Analizando las dependencias entre las interacciones DLVO y las distintas características de las partículas y del medio expresadas en las ecuaciones A1.3-8, se encuentra que la reducción de la carga superficial (ya sea por variación en el pH, recubrimiento de las partículas de un material inerte, etc..) y el ajuste de índices de refracción puede conducir a que las partículas se comporten como esferas duras.

Las fuerzas atractivas entre partículas de sílice presentan una peculiaridad cuya influencia sobre la estabilidad del coloide es aún objeto de debate. El valor de la constante de Hamaker de la sílice en agua  $A_H=0.624 \cdot 10^{-20}$  J ( $A_{n=0}=0.254 \cdot 10^{-20}$  J,  $A_{n>0}=0.370 \cdot 10^{-20}$  J), obtenido empleando la fórmula A1.7, es extraordinariamente pequeño comparado con los valores para coloides de otros materiales (alúmina,  $A_H=4.2 \cdot 10^{-20}$  J; zirconia,  $A_H=13 \cdot 10^{-20}$  J; titanía  $A_H=26 \cdot 10^{-20}$  J). Esto implica que las interacciones atractivas son muy débiles. Además, contrariamente a lo que ocurre con la mayor parte de coloides, en los que la contribución estática es muy inferior a la de la parte dispersiva, en el caso de la sílice el valor de  $A_{n=0}$  es comparable al de  $A_{n>0}$ .

---

[1] Véase, por ejemplo: J. Israelachvili. "Intermolecular and Surface Forces". Academic Press, London 1985.

### Apéndice 3. Técnicas de Caracterización Óptica

Las dos técnicas más frecuentemente empleadas fueron espectroscopía de transmisión y de reflectancia integrada en ángulos. Para esto se utilizó un espectrofotómetro comercial CARY5 (casa Varian) que ofrecía la posibilidad de medir en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) del espectro electromagnético. Puede encontrarse un esquema detallado del complejo diseño del espectrofotómetro en las especificaciones dadas por el fabricante. Indicaremos aquí únicamente sus características más relevantes. Se emplearon lámparas de deuterio para el rango UV y de tungsteno para el rango Vis.-NIR. Las lámparas se encuentran ubicadas en una torre circular que permite colocar una u otra delante de la rendija de entrada a la óptica del espectrofotómetro. La radiación proveniente de estas lámparas es recogida por un espejo y conducida, a través de numerosos otros, hasta un filtro que selecciona una ventana de longitudes de onda. Este filtro varía en función de la región del espectro con la que se desee irradiar la muestra. Una vez que ha atravesado el filtro, la luz alcanza un espejo colimador que la refleja en un primer monocromador. Este consiste en una red de difracción, variable también según la región del espectro utilizada (UV-Vis, 1200 líneas/mm; NIR, 300 líneas/mm) y que separa los distintos componentes de la radiación incidente. La franja de longitudes de onda seleccionada atraviesa después una rendija y es dirigida, mediante otro espejo colimador, a un segundo monocromador que actúa eliminando las posibles aberraciones introducidas por el primero. Tras esta segunda dispersión, la luz es conducida hasta la rendija de salida hacia el compartimento en donde se encuentra la muestra. Esta rendija, junto con la de entrada, determinan la anchura de banda espectral (SBW). La SBW empleada fue de 2 nm en todas las medidas. La luz transmitida o reflejada por la muestra, según la medida realizada, es dirigida hasta el detector. Para el rango UV-Vis se empleó como detector un tubo fotomultiplicador R928. En el rango NIR se emplea una fotocélula de sulfuro de plomo (PbS) controlada electrotérmicamente. Este detector se mantiene a  $T=0^{\circ}\text{C}$  mediante enfriamiento peltier para reducir el ruido fotométrico.

En los espectros de transmisión óptica, de todas las longitudes de onda incidentes ( $DI$ ), aquellas cuya propagación esté prohibida en una cierta dirección cristalina ( $I_1$ ,  $I_2$ , etc...) son reflejadas por la muestra y por tanto no alcanzan el detector. De este modo, el espectro de transmisión contiene información de los distintos planos cristalinos presentes en la estructura (ver figura IV.1). La dirección de propagación en el cristal se determinó experimentalmente haciendo girar el ópalo, colocado en un goniómetro, con respecto al haz, correspondiendo  $q=0^{\circ}$  a la incidencia normal con respecto a los planos (111). El área de la muestra irradiada se determinó colocando delante de ella un diafragma, empleándose en todas las medidas la misma apertura (3 mm<sup>2</sup>). El área analizada siempre fue muy superior al mayor tamaño de dominio observado en los ópalos, por lo que las medidas nunca

corresponden a un monocristal. El rango de longitudes de onda accesible es, en este caso, 190-3300 nm.

En la técnica de reflectancia integrada en ángulos la radiación incide únicamente en una dirección en el cristal ( $q=3^{\circ}20'$  con respecto a los planos (111)). La luz dispersada por la muestra, tanto la especular como la difusa, es recogida en un ángulo sólido de  $4\pi$  estereoradianes mediante una esfera integradora. Ésta presenta una cara interna esférica recubierta de un material (politetrafluoroetileno, en nuestro caso) altamente reflectante en el rango Uv-Vis-NIR que hace llegar a los detectores toda la luz reflejada por la muestra. Esto permite obtener información no sólo de aquellos planos perpendiculares al haz incidente, sino también de otros inclinados con respecto a él (ver figura IV.2). Permite, además, obtener, de una manera sencilla, el valor absoluto de la reflectancia y conocer la eficiencia de los ópalos como reflectores. Al igual que en las medidas de transmisión, el área analizada fue en todos los casos de  $3 \text{ mm}^2$ . El rango de longitudes de onda accesible es, en este caso, 190-2500 nm.

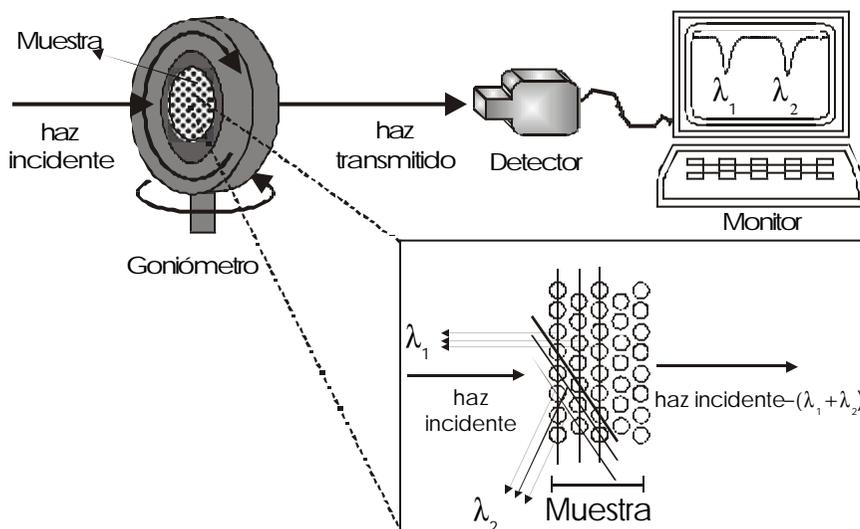


Figura IV.1. Esquema de las medidas de transmisión óptica. Para cada dirección de incidencia, ciertas longitudes de onda no podrán propagarse a través de la muestra como resultado de la difracción provocada por la presencia de planos cristalinos (recuadro inferior). La radiación transmitida transporta, por tanto, información sobre el efecto de los distintos planos cristalinos para cada dirección de propagación.

Se efectuaron también medidas de reflectancia especular, empleando un montaje experimental en el laboratorio. En este caso, se utilizó como fuente de luz una lámpara de tungsteno y como detector un fotomultiplicador de InGaAs en configuración de conteo de fotones, pudiéndose cubrir únicamente el rango visible del espectro. Estas medidas permiten extraer información exclusivamente de los rangos de frecuencia reflejados por un solo conjunto de planos cristalinos. La geometría del experimento determina la observación de aquel conjunto de planos

cuya normal forme el mismo ángulo con el haz incidente y con la línea imaginaria que une la muestra al detector (ver figura IV.3). Debido a las particulares características de los ópalos fabricados, la reflectancia especular es empleada únicamente para estudiar la difracción correspondiente al conjunto de planos cristalinos (111), es decir, la superficie de crecimiento de las muestras. El rango de longitudes de onda accesible es 350-900 nm. La observación de la difracción asociada a otras direcciones de simetría se realiza de manera mucho más precisa y simple mediante transmisión o reflectancia integrada en ángulos.

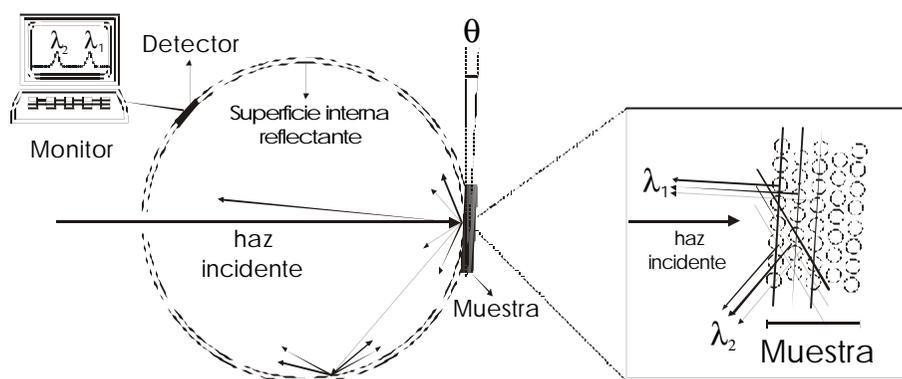


Figura IV.2. Esquema de las medidas de reflectancia integrada en ángulos realizadas con una esfera integradora. La dirección de incidencia, en este caso, no es variable, manteniéndose fija en  $\phi=3^{\circ}20'$ . Tanto la luz reflejada especularmente como la difusa son detectadas y analizadas. Mediante esta técnica se extrae información del efecto de todos los planos cristalinos en una sola dirección de propagación.

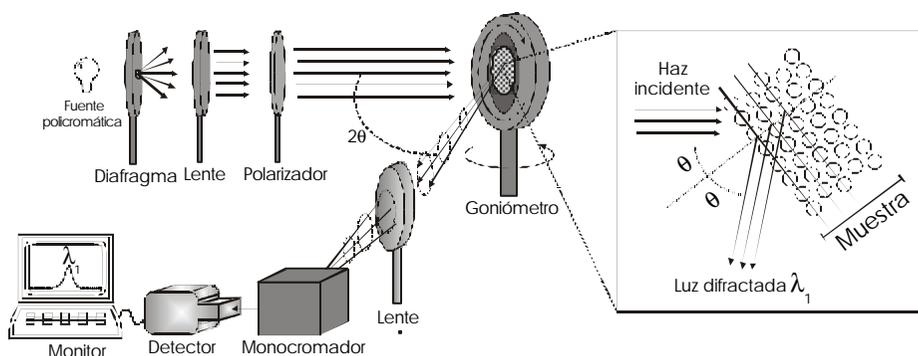


Figura IV.3. Esquema del montaje experimental empleado para realizar las medidas de reflectancia especular. La geometría del experimento determina que sólo se recoja, para cada ángulo, la luz reflejada por los planos (111). Se extrae, por tanto, información del efecto de los planos (111) para distintas direcciones de propagación.

Apéndice 4. Algunas fórmulas útiles para el estudio de los cristales fotónicos.

En este apéndice se mostrarán algunas expresiones analíticas útiles para hallar distintas características de los cristales fotónicos sin necesidad de realizar un cálculo completo de su estructura de bandas.

*Fuerza fotónica (Photonic Strength)*

Esta magnitud fue introducida por H.S. Sözüer, J.W. Haus y R. Inguva<sup>1</sup> y permite estimar la intensidad de la interacción entre el cristal fotónico y la radiación que se propaga a su través. Depende del contraste dieléctrico del material y del factor de llenado  $f_i$  de cada uno de sus componentes.

Para sistemas binarios, suponiendo un medio dieléctrico periódico formado por esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_1$  ordenadas en un medio  $\epsilon_2$ , el valor de la fortaleza fotónica  $\epsilon_r$  viene dada por la expresión:

$$\epsilon_r = \sqrt{\frac{\langle \mathbf{e}^2 \rangle}{\langle \mathbf{e} \rangle^2}} - 1 \quad (\text{A4.1})$$

en donde:

$$\langle \mathbf{e} \rangle = f \cdot \mathbf{e}_1 + (1 - f) \cdot \mathbf{e}_2 \quad (\text{A4.2})$$

$$\langle \mathbf{e}^2 \rangle = f \cdot \mathbf{e}_1^2 + (1 - f) \cdot \mathbf{e}_2^2 \quad (\text{A4.3})$$

La expresión A4.1 no permite predecir la existencia de gaps completos en un cristal fotónico, puesto que no tiene en cuenta el tipo de estructura periódica del mismo. Ofrece, sin embargo, una manera simple de estimar las condiciones óptimas de operación del material. En general, se considera que los gaps completos (o, si estos están prohibidos por la simetría del cristal, pseudogaps anchos) se abren cuando  $\epsilon_r \approx 1$ . Dado un contraste dieléctrico, el factor de llenado que hace máxima la fortaleza fotónica es:

$$f = \frac{\mathbf{e}_2}{\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2} \quad (\text{A4.4})$$

La expresión A4.1 predice que la intensidad de la interacción entre la luz y el cristal fotónico crece al aumentar el contraste dieléctrico y presenta siempre un máximo para valores bajos del factor de llenado del material de alta constante dieléctrica. Para una estructura FCC compacta de esferas de silice en aire  $\epsilon_r = 0.27$ , mientras que para esferas de aire en, por ejemplo, germanio ( $\epsilon_2 = 4$ ),  $\epsilon_r = 1.34$ .

## Apéndice 4.

Las expresiones A4.1-3 pueden generalizarse fácilmente para un número arbitrario de componentes del cristal fotónico.

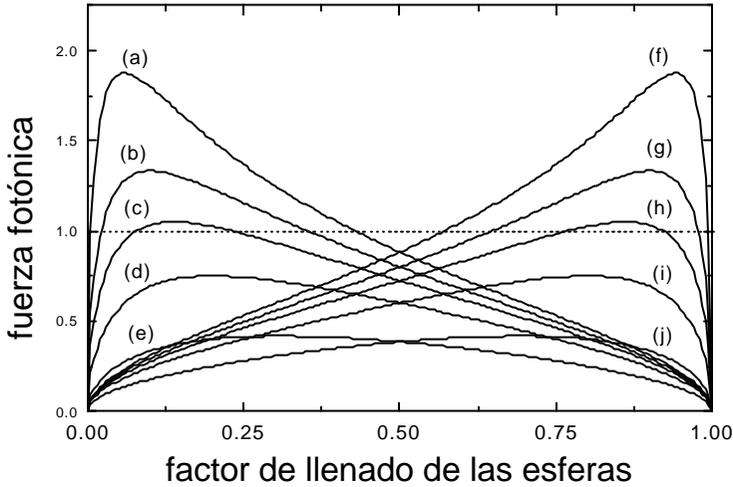


Figura A4.1 Curvas (a)-(e): variación de la fortaleza fotónica frente al factor de llenado de esferas de índice de refracción  $\epsilon=(a) 16$ , (b) 9, (c) 6.25, (d) 4, (e) 2.25 en un medio de  $\epsilon=1$ . Curvas (f)-(j): idem para esferas de  $\epsilon=1$  en un medio  $\epsilon=(f) 16$ , (g) 9, (h) 6.25, (i) 4, (j) 2.25. La simetría alrededor de  $f=0.5$  de los dos conjuntos de curvas, indica que siempre la fuerza fotónica es máxima para factores de llenado bajos del medio de alta constante dieléctrica, sin distinguir la forma de esos centros.

### *Anchura de los gaps de una estructura FCC.*

I.I. Tarhan y G.H. Watson derivaron una expresión analítica para la anchura de los gaps que se abren en los puntos de alta simetría L y X del borde de la primera zona de Brillouin de una estructura FCC.<sup>2</sup> Sus cálculos se basan en una aproximación que supone ondas escalares propagándose por el cristal, en lugar de vectoriales. Sus resultados presentan una ligera desviación con respecto a los que se obtienen de un cálculo completo considerando ondas vectoriales, por lo que pueden utilizarse como una primera aproximación. La expresión para la anchura del gap normalizada (relativa a su posición central) se obtiene de:

$$\frac{\Delta n}{n_c} = 2 \frac{|n_- - n_+|}{n_- + n_+} = 2 \left| \frac{U_G}{\langle \mathbf{e} \rangle + \sqrt{\langle \mathbf{e} \rangle^2 - U_G^2}} \right| \quad (\text{A3.5})$$

en donde  $\Delta v = |v_- - v_+|$  es la anchura del gap y  $v_c = (v_- + v_+)/2$  la frecuencia en el centro del gap.  $U_G$  representa la componente de Fourier de la constante dieléctrica relativa al vector de la red recíproca  $\mathbf{G}$ .  $\langle \epsilon \rangle$  es la constante dieléctrica promedio definida por la ecuación A3.2. Introduciendo los valores de  $U_G$  calculados para una estructura FCC se obtiene la expresión A3.6:

$$\frac{\Delta n}{n_c} = \frac{\Delta I}{I_c} = \left| \frac{4 \cdot \mathbf{de} \cdot (\mathbf{sen} \mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{cos} \mathbf{x})}{\mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{a}^3 \cdot (\mathbf{f} \cdot \mathbf{de} + 1) + \sqrt{\mathbf{p}^4 \cdot \mathbf{a}^6 \cdot (\mathbf{f} \cdot \mathbf{de} + 1)^2 - 4 \cdot (\mathbf{de})^2 \cdot (\mathbf{sen} \mathbf{x} - \mathbf{x} \cdot \mathbf{cos} \mathbf{x})^2}} \right|$$

en donde  $\alpha=\sqrt{3}$  para el gap en la dirección  $\Gamma$ -L y  $\alpha=2$  en  $\Gamma$ -X. Los parámetros  $\xi$  y  $\delta\epsilon$  son:

$$\mathbf{x} = 3\mathbf{a}^3\mathbf{p}^2\mathbf{f}/2 \quad (\text{A3.7})$$

$$\mathbf{de} = \langle \mathbf{e} \rangle - 1 \quad (\text{A3.8})$$

El valor calculado para un ópalo artificial ( $\epsilon_1=2.1$ ,  $\epsilon_2=1$ ,  $f=0.74$ ) es  $\mathbf{Dn}/n_c = \mathbf{DI}/I_c = 5.4\%$ , similar al obtenido del cálculo de la estructura de bandas (5.2%). En la figura A4.2 se muestran algunas curvas para la anchura normalizada del gap en el punto L para distintas configuraciones de un cristal fotónico de esferas (de aire o no) ordenadas en una estructura FCC compacta ( $f=0.74$ ) en distintos medios. Las conclusiones que se extraen coinciden con las predicciones realizadas sobre la base del valor de la fortaleza fotónica.

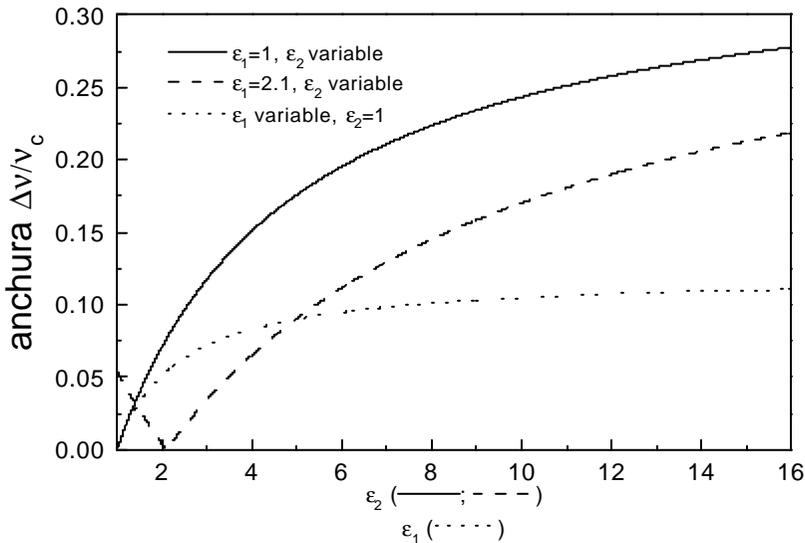


Figura A4.2. Anchura del pseudogap en el punto L para una estructura FCC compacta ( $f=0.74$ ). La línea continua corresponde a esferas de aire en distintos medios, es decir, es válida para explicar distintos ópalos inversos. La línea discontinua corresponde a esferas de sílice en distintos medios, representando distintas infiltraciones de ópalos artificiales. Por último, la línea punteada corresponde a distintos tipos de esferas en medio aire, lo que explicaría ópalos artificiales formados por esferas de distintos materiales. De estas gráficas se concluye que es mucho más favorable la topología inversa (esferas de aire) que la directa para obtener gaps o pseudogaps anchos.

### Número crítico de capas (111)

El número crítico de planos de esferas (111) por encima del cual el ópalo se comporta como un cristal infinito se obtiene de la expresión:<sup>3</sup>

$$N_c = \frac{1}{\mathbf{p}} \cdot \left[ \sqrt{4 + \left( \frac{K\mathbf{y}_0}{1+\mathbf{y}_0} \right)^2} - 2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A3.9})$$

en donde  $\mathbf{y}_0$  es el contraste dieléctrico de la estructura expresado como:

$$\mathbf{y}_0 = \frac{\langle \mathbf{e} \rangle}{\mathbf{e}_2} - 1 \quad (\text{A3.10})$$

y  $K$  depende del factor de llenado  $f$ :

$$K = \frac{2}{f^3} [\text{sen } f - f \cos f] \quad (\text{A3.11})$$

La expresión A4.9 se obtiene mediante un cálculo que considera ondas escalares, por lo que es válida en una primera aproximación. El resultado que se obtienen para nuestros ópalos artificiales de esferas de sílice ( $\epsilon_1=2.1$ ,  $\epsilon_2=1$ ) en aire es  $N_c=18$ , mientras que para nuestros ópalos inverso de polímero ( $\epsilon_1=1$ ,  $\epsilon_2=2.56$ ) o de germanio ( $\epsilon_1=1$ ,  $\epsilon_2=16$ ) obtenemos  $N_c=10$  y  $N_c=4$ , respectivamente.

---

[1] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).

[2] I.I. Tarhan, G.H. Watson, *Phys. Rev. B* **54**, 7593 (1996).

[3] J.F. Bertone *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1999).

Apéndice 5. Fundamentos del método de cálculo de estructuras de bandas fotónicas.

La ecuación que gobierna los estados del campo electromagnético en los cristales fotónicos es<sup>1,2</sup>:

$$\nabla \times \left[ \frac{1}{\mathbf{e}(\vec{r})} \cdot \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right] = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) \quad (\text{A5.1})$$

que se obtiene reagrupando las ecuaciones de Maxwell. Introduciendo el operador  $\Theta$ :

$$\Theta = \nabla \times \left[ \frac{1}{\mathbf{e}(\vec{r})} \cdot \nabla \times \right] \quad (\text{A5.2})$$

el problema de la propagación de la radiación a través de un cristal fotónico queda reducido a un problema de autovalores del campo magnético de la forma:

$$\Theta \vec{H}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}(\vec{r}) \quad (\text{A5.3})$$

en donde  $\Theta$  es un operador hermítico. De hecho, esta es la razón por la cual se expresa el problema en función del campo magnético, ya que el mismo desarrollo para el campo eléctrico conduce a una ecuación similar a A4.3, pero en la que el operador resultante no es hermítico.

Tras hallar  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  para una frecuencia determinada, obtenemos el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  usando:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \left( \frac{-ic}{\omega \mathbf{e}(\vec{r})} \right) \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \quad (\text{A5.4})$$

Al ser la constante dieléctrica  $\epsilon(\mathbf{r})$  una función periódica de la posición, podemos aplicar el teorema de Bloch desarrollar el campo magnético en una base de ondas planas transversales, ya que  $\mathbf{H}$  cumple  $\vec{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{H} = 0$ . Por lo tanto:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \sum_{I=1}^2 h_{G,I} \cdot \hat{e}_I \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{A5.5})$$

en donde  $h_{G,\lambda}$  es el coeficiente de la onda plana  $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$ ,  $\mathbf{G}$  es un vector de la red recíproca,  $\mathbf{k}$  es el vector de onda en la primera zona de Brillouin y  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$  son vectores unitarios perpendiculares a  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ . Sustituyendo A5.5 en A5.3 se obtiene la ecuación matricial:

Apéndice 5.

$$\sum_{\vec{G}'} \sum_{l=1}^2 \Xi_{\vec{G}, \vec{G}'} h_{G,l} = \frac{\mathbf{w}^2}{c^2} h_{G,l} \quad (\text{A5.6})$$

en donde:

$$\Xi_{\vec{G}, \vec{G}'} = |\vec{k} + \vec{G}| \cdot |\vec{k} + \vec{G}'| \mathbf{e}_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1} \begin{pmatrix} \hat{e}_2 \cdot \hat{e}_2' & -\hat{e}_2 \cdot \hat{e}_1' \\ -\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2' & \hat{e}_1 \cdot \hat{e}_1' \end{pmatrix} \quad (\text{A5.7})$$

y  $\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$  es la transformada de Fourier de  $\varepsilon(\mathbf{r})$ .

La ecuación A5.6 se resuelve por métodos estándar de diagonalización de matrices. La estructura interviene sólo a través de la función dieléctrica dependiente de la posición  $\varepsilon(\mathbf{r})$ . Esta función es evaluada en una celda unidad en el espacio real y después trasladada, a través de su transformada de Fourier, al espacio recíproco. La mejora introducida por R.D. Meade et al. consistió en considerar el mismo número de ondas planas que de puntos en los que la constante dieléctrica es evaluada en la celda unidad. De esta forma, se evitan problemas de convergencia,<sup>3</sup> aumentando la precisión del cálculo, y se reduce extraordinariamente el tiempo de cálculo.

Los cálculos cuyos resultados se muestran en esta memoria han sido realizados evaluando la constante dieléctrica en 40x40x40 puntos en los que se dividió la celda unidad. El valor de las frecuencias se obtuvo con una precisión del 1%.

---

[1] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn. “*Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*”, Princeton University Press, New Jersey, 1995.

[2] R.D. Meade *et al.* *Phys. Rev. B* **48**, 8434 (1993).

[3] H.S. Sözüer, J.W. Haus, R. Inguva. *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992).

## **CONCLUSIONES GENERALES**

Se han obtenido esferas de SiO<sub>2</sub> coloidal de tamaño controlado entre 200nm y 650 nm con una estrecha distribución de tamaños ( $\leq 5\%$ ) mediante el método de Stöber-Fink-Bohn.

Mediante tratamientos térmicos es posible modificar las características estructurales de las esferas sintetizadas, lo que permitirá controlar las propiedades de las estructuras obtenidas a partir de ellas.

La sedimentación natural en agua de esferas de sílice de diámetros comprendidos en el rango  $200 < \phi < 550$  nm da lugar a sedimentos cristalinos en el que la única fase observable es la cúbica centrada en las caras (FCC). Es posible cristalizar esferas de hasta 850 nm de diámetro variando el medio de sedimentación.

Estos ópalos artificiales se comportan como cristales fotónicos en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro. El intervalo de energías para el que se manifiestan estos efectos puede determinarse con precisión a través del diámetro de las esferas que forman el cristal fotónico.

Existe una fuerte dependencia entre las propiedades ópticas y las características internas y superficiales de las esferas SFB sintetizadas, mostrando los sedimentos cristalinos un fuerte efecto de la hidratación. Esta dependencia permite modificar las propiedades ópticas mediante tratamientos térmicos.

Los tratamientos de sinterizado aumentan la estabilidad mecánica de los ópalos y permiten modificar de manera controlada su factor de llenado. De esta manera controlamos tanto el volumen accesible en el interior de las muestras como las propiedades ópticas.

Hemos realizado un análisis de las propiedades ópticas de los ópalos artificiales a partir de cálculos de su estructura de bandas fotónicas. Tanto la existencia de una anchura no nula, independientemente de cuán grande sea el tamaño del cristal, como las variaciones en la posición del primer pseudogap con la dirección de propagación son explicadas con los cálculos.

Los picos de atenuación observados a mayor energía en los espectros de transmisión podrían deberse a la presencia de bandas inactivas y/o bandas planas.

La red FCC de cavidades de los ópalos sinterizados puede ser infiltrada con materiales a los que se impone esa periodicidad y cuya síntesis involucre abruptos cambios de volumen o altas temperaturas.

Hemos obtenido ópalos artificiales inversos de polímero en los que se replica exactamente el orden FCC a largo alcance de la estructura de partida.

## *Conclusiones Generales.*

Tanto el menor factor de llenado del material de alto índice de refracción como el mayor contraste dieléctrico dan lugar a un ensanchamiento de los gaps.

Hemos infiltrado semiconductores III-V en ópalos artificiales, principalmente InP, mediante deposición química en fase vapor de compuestos organometálicos. Las condiciones empleadas dan lugar a una infiltración homogénea en todo el grosor de los ópalos, si bien la cantidad de material infiltrado presenta un límite superior relativamente bajo (alrededor del 5% del volumen de poro).

La intensidad con respecto al fondo de los máximos de difracción aumenta considerablemente en los ópalos infiltrados con InP y GaP.

Hemos fabricado una red FCC macroporosa de cavidades en germanio (ópalo inverso de germanio) cuyo parámetro de red puede variarse empleando distintos ópalos de partida y que presenta calidad óptica.

Hemos fabricado, por tanto, el cristal fotónico con el contraste de índices de refracción más alto jamás logrado con una periodicidad del orden o inferior a  $1\ \mu\text{m}$ . Éste reúne las condiciones necesarias para la apertura de un gap fotónico completo, del que hemos encontrado indicios en la caracterización óptica.

## **LISTA DE PUBLICACIONES**

*Parte de los resultados presentados en esta memoria han aparecido en las siguientes publicaciones:*

R.C. Salvarezza, L. Vázquez, H. Míguez, R. Mayoral, C. López y F. Meseguer  
*Edwards-Wilkinson Behavior of Surfaces Grown by Sedimentation of SiO<sub>2</sub> NanoSpheres*  
Physical Review Letters **77**, 4572 (1996).

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 Sphere Sintered Superstructure*  
Advanced Materials **9**, 257 (1997).

C. López, H. Míguez, F. Meseguer, R. Mayoral, L. Vázquez y M. Ocaña  
*Photonic Crystal made by Close Packing SiO<sub>2</sub> Submicron Spheres*  
Superlattices and Microstructures **22**, 399 (1997)

H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, A. Mifsud y V. Fornés,  
*Photonic Crystal Properties of Packed Submicrometric SiO<sub>2</sub> Spheres*  
Applied Physics Letters **71**, 1148, (1997).

H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, A. Mifsud, J.S. Moya, y L. Vázquez  
*Evidence of FCC Crystallization of SiO<sub>2</sub> Spheres*  
Langmuir **13**, 6009 (1997).

H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, y V. Fornés  
*Control of the Photonic Crystal Properties of FCC-packed Submicrometric Spheres by Sintering*  
Advanced Materials, **10**, 480 (1998).

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*  
Journal of Crystal growth **193**, 9 (1998).

A. Blanco, C. López, R. Mayoral, H. Míguez, F. Meseguer y A. Mifsud.  
*CdS Photoluminescence Inhibition by a Photonic Structure*  
Applied Physics Letters **73**, 1781 (1998)

*Lista de Publicaciones.*

H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer C. López, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Fornés, y A. Mifsud

*Bragg Diffraction from Indium Phosphide Infilled Silica Colloidal Crystals*  
Physical Review B **59**, 1563 (1999).

C. López, A. Blanco, H. Míguez, y F. Meseguer

*Photonic Crystals for Laser Action*  
Optical Materials **13**, 187 (1999)

F. Meseguer C. López, H. Míguez, J. Requena, y J.S. Moya

*Los Ópalos y los Cristales Fotónicos.*  
Investigación y Ciencia **269**, 50 (febrero 1999)

F. Meseguer C. López, H. Míguez, y, A. Blanco

*Photonic Band Gap Materials Based on Opal Like Structures*  
“Recent Research Developments in Applied Physics. Vol.2 (1999) part I. pp. 327-344”.  
Editor S.G. Pandalai, Transworld Research Network. Trivandrum 1999

M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, y C. López.

*Electrophoretic Deposition to Control Opal Artificial Growth.*  
Langmuir **15**, 4701 (1999).

H. Míguez, A. Blanco, H.M. Yates, M.E. Pemble, F. López-Tejeira, F.J. García-Vidal, y J. Sánchez-Dehesa.

*Face Centered Cubic Photonic Band Gap Materials Based on Opal-Semiconductor Composites.*  
Journal of Lightwave Technology **17**, 1975 (1999)

H. Míguez, F. Meseguer, C. López, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud y V. Fornés.

*Germanium FCC Structure from a Colloidal Crystal Template.*

Aceptado en Langmuir (Figura de portada, fecha prevista de publicación: 18/IV/00).