

CRISTALES FOTÓNICOS BASADOS EN ÓPALOS

Memoria presentada por

MARTA IBISATE MUÑOZ

para optar al Grado de Doctor en Ciencias
por la Universidad Autónoma de Madrid

Directores:

Prof. Francisco Meseguer Rico

Dr. Cefe López Fernández

Tutora:

Dra. Isabel Cuadrado Sánchez

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid

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

2003

A mi familia

Agradecimientos

Quiero expresar mi mas sincero agradecimiento, a todos aquellos que han tenido la desgracia o ventura de cruzarse en mi camino durante este periodo de tiempo. No quisiera dejarme a nadie en el tintero, para aquellos que sufran mi falta de memoria y no se encuentren en la relación siguiente, mis más sinceras disculpas.

En primer lugar, a mis directores de tesis, Francisco Meseguer y Cefe López por el apoyo, estímulo y comprensión mostrados cuando me enfrentaba a este campo de la Física, que son los Cristales Fotónicos, que para alguien como yo, formado en Química, en ocasiones resultó algo arduo.

A mis compañeros, tanto del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid como de la Unidad Asociada (CSIC-UPV) que siempre me han arropado. Aquí se encuentran entre otros: Silvia Rubio, Roberto Fenollosa, Beatriz Hernández, Elisa Palacios, Susana Tabohada, Sonsoles Manotas, Laura Martín, Ángel Muñoz, Diana además de un largo etc. ¡Que habría hecho sin vosotros, para aguantarme todo este tiempo!

Quiero hacer mención especial a aquellos con quienes he trabajado más directamente, Floren García Santamaría, Hernán Míguez, Álvaro Blanco y Miguel Holgado. Casi todos físicos salvo un ingeniero, por su cariño, apoyo y por ayudarme a ampliar mi formación en este mundo que es la “Física”. A todos vosotros mis más sinceras gracias.

Isabel Rodríguez, si hasta ahora habías creído que me olvidaba de ti, pues te equivocabas. ¡Como eres! Muchísimas gracias, y sabes que son sinceras, por tu ayuda, tan importante sobre todo al final de la tesis, cuando las correcciones corrían siempre prisa y en las que siempre fuiste muy minuciosa. ¡Eres un sol!

A Antonio Bernabé y Mauricio Rico por la gran acogida que me dispensaron al entrar en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Por el cariño que siempre me han demostrado y que a pesar de la distancia y de mi falta de comunicación, en ocasiones, sé que están ahí y podría asegurar que siempre estarán. También quiero acordarme en este momento de Marisa, quien prácticamente comenzó su andadura en ese instituto al tiempo que yo, y eso une mucho.

A Mery, mi amiga incondicional desde la infancia, porque es un baluarte seguro. Nada puede hacer que se aleje de aquellos a quien quiere, aunque estos sean un poco desconsiderados, en ocasiones.

A mis amigas y compañeras de estudios Belén, Ruth y Ana, porque siempre me han apoyado y han creído en mi, sin que ello les haya impedido hacerle ver a una, las tonterías que en muchas ocasiones hace y dice.

A Lenin y Laurent por su amistad y por el interés mostrado en mi trabajo, a pesar de que nada tenía que ver con el suyo, la catálisis.

A todos aquellos con los que he trabajado y me han formado en la Universidad Autónoma de Madrid. En especial a mi tutora Isabel Cuadrado, que me introdujo en un campo fascinante como son los dendrímeros. A Carmen Pascual, Carmen María Casado, Beatriz Alonso y Moisés Morán por colaborar en mi formación como investigadora.

Al profesor José Losada por su calidad humana y cariño. Muchísimas gracias de Martita.

A los profesores Vicente Fernández y David Tudela por la formación que de ellos recibí. En especial, quiero agradecer a Vicente que colaborara a introducirme en el mundo de los cristales fotónicos. Muchas gracias.

A mi familia, porque todo lo que es uno, lo que hace o a lo que llega depende del grupo que siempre le ha rodeado y arropado, en ocasiones, empujándole a uno para que se supere, en otras apoyándole cuando lo necesita, pero siempre queriéndole a uno de forma incondicional.

A todos vosotros, y a aquellos que sin querer haya olvidado, muchísimas gracias, de corazón.

ÍNDICE

Capítulo 1

Cristales fotónicos **3**

1.1 Definición y tipos de cristales fotónicos	5
1.2 Origen y desarrollo de los cristales fotónicos 3D	8
1.2.1 Cristales fotónicos basados en ópalo	12
1.3 Aplicaciones de los cristales fotónicos	15
1.4 Bibliografía	18

Capítulo 2

Síntesis de esferas de Sílice **23**

2.1 Método de Stöber. Factores que influyen en la cinética de reacción	25
2.2 Modelo de crecimiento	29
2.3 Preparación de esferas de sílice	32
2.3.1 Crecimiento a partir de semillas	38
2.4 Conclusiones	40
2.5 Bibliografía	41

Capítulo 3

Crecimiento de Ópalos **43**

3.1 Estabilidad de la sílice coloidal	45
3.2 Sedimentación de la sílice coloidal	48
3.3 Caracterización estructural de los sedimentos	52
3.4 Cristalización de partículas en espacios confinados	55
3.5 Caracterización estructural de los ópalo obtenidos por confinamiento	57
3.6 Conclusiones	61
3.7 Bibliografía	61

Capítulo 4

Propiedades ópticas de los Ópalos artificiales **63**

4.1 Caracterización óptica de los sedimentos	65
4.2 Estructura de bandas fotónicas de ópalos artificiales	72
4.3 Caracterización de los ópalos obtenidos por confinamiento	75
4.4 Conclusiones	78
4.5 Bibliografía	79

Capítulo5

Infiltración de Silicio en Ópalos **81**

5.1 Síntesis de Silicio en ópalos	83
5.2 Caracterización estructural de ópalos infiltrados con Si	89
5.3 Estructura de bandas fotónicas de ópalos infiltrados con Si	92
5.4 Caracterización estructural de ópalos inversos de Si	94
5.5 Estructura de bandas fotónicas de ópalos inversos de Si	95
5.6 Conclusiones	98
5.7 Bibliografía	98

Conclusiones Generales **101**

Lista de Publicaciones **103**

Capítulo 1

Cristales Fotónicos

En este capítulo se pretende dar una visión clara de lo que son cristales fotónicos, en que consisten, que tipos hay y cuales son sus aplicaciones. Así como una retrospectiva de lo que se ha conseguido en este campo emergente de la física en los últimos 15 años, desde que fueron propuestos por Eli Yablonovitch y Sajeev John, de forma simultanea, en 1987.

La sociedad en la que vivimos inmersos sería inconcebible sin materiales como los semiconductores. Estos materiales supusieron una revolución tecnológica desde que en 1948 la compañía *Bell Telephone* fabricó el primer transistor. A partir de ese momento la capacidad de los semiconductores para controlar el flujo de electrones ha dado lugar a todo lo que hoy conocemos de forma genérica como electrónica y sin la cual sería inconcebible la mayoría de los avances tecnológicos desarrollados en los últimos 50 años. Los cristales fotónicos representan para la luz, o en general para las ondas electromagnéticas, lo que los semiconductores para los electrones. Esto quiere decir que al igual que los semiconductores que presentan un rango de energías prohibido para los electrones (gap), los cristales fotónicos lo presentan para los fotones.

La existencia del gap electrónico así como sus propiedades dependen de la naturaleza del material, es decir de los átomos que lo constituyen así como de su estructura cristalográfica. En el caso de los cristales fotónicos, las estructuras cristalográficas son similares si bien, a una escala mucho mayor. Los primeros están constituidos por átomos de alrededor de un cuarto de nanómetro mientras que los últimos pueden tener una periodicidad variable desde unos 200 nm a varios milímetros. En general, la periodicidad del material ha de ser razonablemente parecida a la longitud de onda de la radiación electromagnética que se quiere controlar. Cuando la luz penetra en estos materiales la radiación se difunde en cada uno de los centros de scattering que lo forman. El resultado final es que parte de la radiación se verá reforzada mientras que otra quedará anulada en función de ciertos parámetros característicos como su longitud de onda, dirección, índice de refracción de los materiales así como del tamaño y distribución de los centros de scattering. De este modo, y por analogía con los semiconductores, llamamos gap fotónico al rango de frecuencias electromagnéticas en las que no existen modos de propagación permitidos para ninguna dirección del cristal. Cuando la ausencia de modos sólo aparece para ciertas direcciones del espacio, recibe el nombre de pseudogap.

1.1 Definición y tipos de cristales fotónicos

Como se menciona anteriormente, existe una analogía entre el comportamiento de los fotones en un cristal fotónico y el de los electrones en un semiconductor. Mientras que el comportamiento de los electrones obedece a la ecuación de Schrödinger, los fotones se rigen por las ecuaciones de Maxwell. Por tanto, también existe una analogía entre el efecto del potencial cristalino sobre los electrones, y la variación periódica del índice de refracción sobre los fotones. Los cristales fotónicos pueden presentar una modulación periódica del índice de refracción en una, dos o las tres direcciones del espacio (figura 1.1).

En la tabla 1.1 se recogen algunas de las analogías entre la mecánica cuántica que rige el comportamiento de los electrones en semiconductores y el electromagnetismo para un material que presente una variación periódica de su constante dieléctrica, o lo que es lo mismo, de su índice de refracción. Una comparación más exhaustiva entre la mecánica cuántica y el electromagnetismo así como una visión general de lo que son los cristales fotónicos se recoge en la referencia 1.

	MECÁNICA CUÁNTICA EN UN POTENCIAL PERIÓDICO (Sólido Cristalino)	ELECTROMAGNETISMO EN UN DIELECTRICO PERIÓDICO (Cristal fotónico)
Función Principal con toda la información.	Función de onda escalar $\Psi(\mathbf{r},t)$.	Campo vectorial magnético $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$.
Ecuación principal que determina los modos normales del sistema.	Ecuación de Schrödinger: $\left(\frac{p^2}{2m} + V(r)\right)\Psi_E(r) = E\Psi_E(r)$	Ecuación de Maxwell: $\nabla \times \frac{1}{\varepsilon(r)} \nabla \times \mathbf{H}_\omega(r) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}_\omega(r)$
En que se manifiesta la periodicidad del sistema.	En el potencial: $V(r) = V(r+R)$ para todos los vectores de la red R .	En la constante dieléctrica: $\varepsilon(r) = \varepsilon(r+R)$ para todos los vectores de la red R .
Localización de la función principal.	La función de onda se concentra en regiones de bajo potencial.	Los campos concentran su energía eléctrica en regiones de alta constante dieléctrica.
Nombre de las bandas cercanas al gap.	Las bandas superior e inferior al gap se denominan banda de conducción y de valencia respectivamente.	Las bandas superior e inferior al gap son la banda de aire y la dieléctrica respectivamente.
Qué representa la estructura de bandas.	Las funciones $E_n(k)$, que nos dan las energías de los autoestados permitidos.	Las funciones $\omega_n(k)$, que nos dan las frecuencias de los modos armónicos permitidos.
Origen físico de la estructura de bandas.	La dispersión coherente de la onda electrónica al atravesar regiones con diferente potencial	La dispersión coherente de los campos electromagnéticos en las interfaces entre regiones de distinta constante dieléctrica.
Resultado de la inclusión de un defecto.	Puede crear un estado permitido en el interior del gap que posibilita la existencia de un estado electrónico localizado alrededor del defecto.	Puede crear un estado permitido en el interior del gap que posibilita la existencia de un modo localizado alrededor del defecto.

Tabla 1.1. Comparación entre la mecánica cuántica en un sólido cristalino y el electromagnetismo en un cristal fotónico.

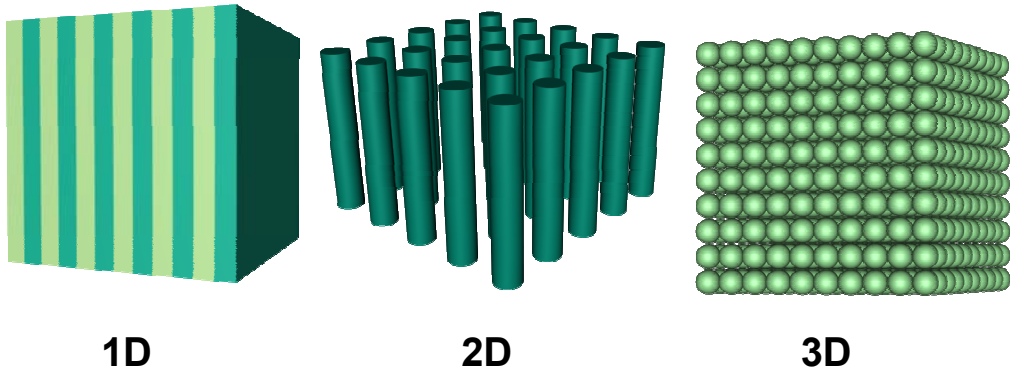


Figura 1.1. Ejemplo de cristales fotónicos en una (1D), dos (2D) y tres dimensiones (3D) del espacio. El cristal monodimensional consiste en un sistema de multicapas en las que el índice de refracción varía alternativamente. El cristal bidimensional consiste en una red de cilindros inmersos en un medio de distinto índice de refracción y, por último, como ejemplo de cristal tridimensional hemos elegido un empaquetamiento de esferas en un medio de diferente índice de refracción.

Los parámetros que determinan las propiedades de un cristal fotónico son su estructura cristalina, topología, contraste de índices de refracción y factor de llenado.

Estructura cristalina: que está relacionada con la forma en que queda modulado el índice de refracción. Pudiendo adoptar estructuras triangulares, cuadradas y de panal de abeja entre otras, para sistemas 2D. Mientras que los sistemas 3D pueden presentar cualquiera de las estructuras correspondientes a los 32 grupos puntuales cristalográficos (o 230 grupos espaciales).

Topología: Como queda recogido en la tabla 1.1 el campo queda concentrado en las zonas de mayor constante dieléctrica, por lo que es muy importante conocer la disposición de estos centros de scattering. Si éstos se encuentran aislados entre sí e inmersos en un medio de menor constante dieléctrica, se dice que tienen una topología tipo Cermet. Por el contrario, si los centros de scattering se encuentran interconectados se dice que adoptan una topología tipo Network (figura 1.2).

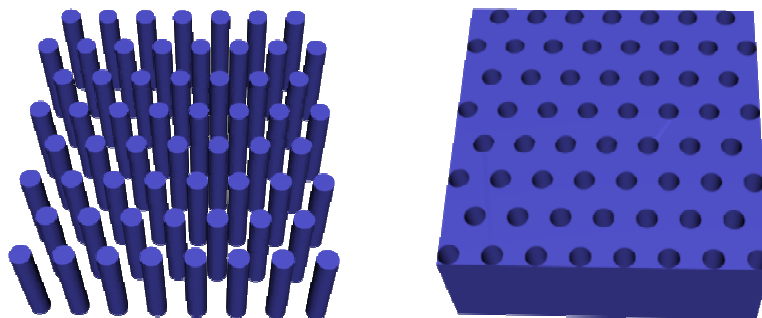


Figura 1.2. Cristales bidimensionales con una red triangular de cilindros con topología Cermet (izquierda) y Network (derecha).

Contraste de índices: Es la razón entre los índices de refracción mayor y menor del material compuesto que forma el cristal fotónico. En general existe un umbral por debajo del cual no se abre ningún gap fotónico completo. Este umbral será diferente para las distintas estructuras y topologías.

Factor de llenado: Es la razón entre el volumen ocupado por uno de los materiales con respecto al volumen total.

La combinación de todos estos factores hace que existan multitud de posibles estructuras con muy diversas propiedades fotónicas.

La aparición de un defecto puede dar lugar a modos localizados (ver tabla 1.1), de forma que un defecto puntual puede verse como una cavidad resonante donde el modo electromagnético quede atrapado.² Así mismo, la fabricación de un cristal fotónico con un defecto bidimensional nos permitirá guiar un cierto rango de longitudes de onda.^{3,4} Otras posibles aplicaciones de este tipo de cristales se irán mencionando a lo largo de este capítulo.

1.2 Origen y desarrollo de los cristales fotónicos 3D

En 1987 comienza la andadura de lo que actualmente se conoce como cristales fotónicos. Con apenas unas semanas de diferencia los profesores Eli Yablonovitch⁵ y Sajeev John⁶ proponen la utilización de materiales en los cuales ciertas frecuencias no pudiesen propagarse, si bien su motivación era bastante diferente. El primero, que trabajaba para la compañía *Bell Communications Research*, proponía la utilización de estos materiales en la fabricación de láseres más eficientes. Dado que este tipo de materiales podrían evitar las pérdidas del dispositivo en forma de emisión espontánea, que tienen lugar en la producción de la emisión estimulada que caracteriza a los láseres.

Por otra lado, la propuesta de John consistía en la utilización del rango de frecuencias prohibidas para la localización de luz, al igual que ocurre con los electrones que quedan confinados en sistemas desordenados.

Ambos investigadores se reunieron y decidieron usar una terminología común, ya sea gap fotónico, para referirse al rango de frecuencias prohibido, o cristal fotónico para denominar el material, como cuenta Yablonovitch en un artículo reciente publicado en *Scientific American*.⁷ En este mismo artículo el autor cuenta como sus intentos de obtener un material con gap fotónico resultaron infructuosos hasta que en 1990 Ho et al.⁸ muestran mediante cálculos teóricos que la estructura cúbica centrada en las caras (fcc, del inglés face centred cubic), que hasta ese momento había sido la abordada por Yablonovitch, tan solo posee un pseudogap, es decir la luz siempre encuentra alguna dirección por la que propagarse a través del cristal (más adelante se verá como esto ha resultado no ser cierto). Así mismo en este artículo Ho et al. concluyen que la estructura diamante sí presenta gap fotónico para todas las direcciones del espacio. Con estos datos en la mano, Yablonovitch se vuelca en la fabricación de un cristal con estructura tetraédrica y, en 1991, presenta el primer material con gap fotónico a partir de una variante de la estructura diamante y que, actualmente, se conoce como yablonovita.⁹

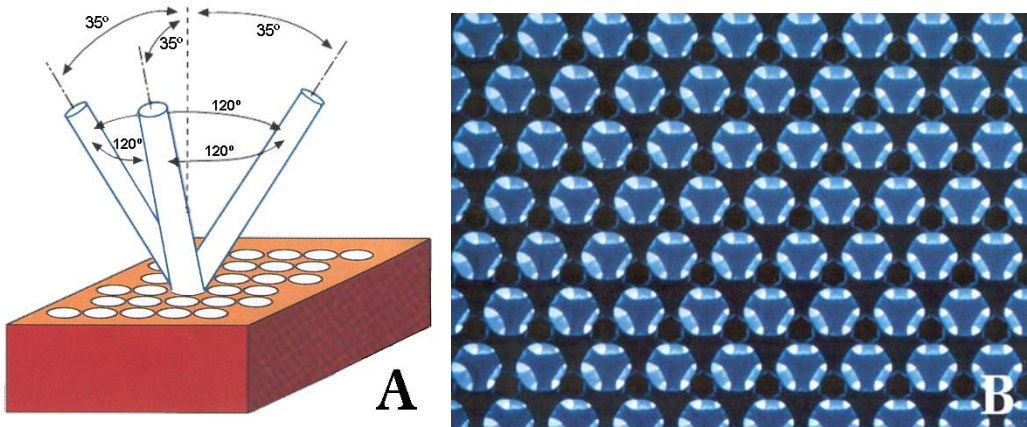


Figura 1.3. A: Esquema del proceso de fabricación de la yablonovita (extraído de la referencia 1). B: Fotografía de este material que con agujeros de 6 mm impide la propagación de ondas de entre 13 y 16 GHz (extraída de la referencia 7).

En la fabricación de la Yablonovita se utilizó un material de índice de refracción 3.6 (Emerson & Cumming Stycast-12) que fue cubierto con una máscara en la que los agujeros tenían una disposición triangular. En cada agujero se realizan tres perforaciones a ángulos de 35.26° con respecto a la normal y separados 120° con respecto al eje azimutal (figura 1.3). Debido a que la periodicidad del sistema es de alrededor de la decena de mm, éste presenta su gap fotónico en el rango de las microondas.

Por medio de técnicas litográficas Cheng et al.^{10,11} fabricaron esta misma estructura pero sobre un material (GaAs o GaAsP) y con unas periodicidades tales que el rango de frecuencias prohibido estuviera en el infrarrojo cercano o en el visible.

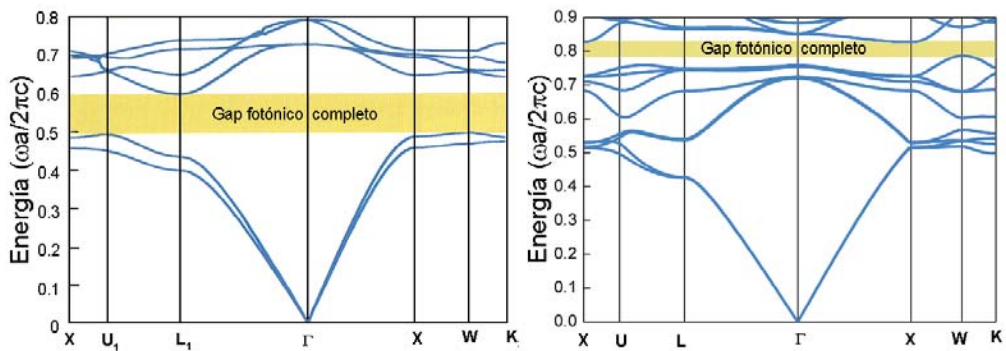


Figura 1.4. Estructura de bandas de la yablonovita (izquierda, extraída de la referencia 1) y de una estructura fcc de cavidades en un medio altamente dispersor (derecha, calculada con el programa desarrollado por J. D. Joannopoulos¹²). Las zonas sombreadas representan el rango de frecuencias prohibido o gap fotónico.

En 1992, Sözüer et al.¹³ muestran mediante cálculos teóricos que se había descartado demasiado pronto la estructura fcc. Ésta presenta un gap completo entre la octava y la novena banda para una topología de tipo network y un contraste de índices de refracción superior a 3. El ancho del gap de esta estructura resultó ser menor que el de la estructura diamante a la vez que menos robusto, ya que aparece a mayores energías y por tanto es mucho más sensible a la aparición de defectos en el cristal (figura 1.4).

En 1994, Ho et al.¹⁴ proponen una nueva estructura, que al igual que la yablonovita es una variante de la estructura diamante, y también presenta gap fotónico entre las bandas de más baja energía. Consistía esta estructura en un apilamiento de barras o cilindros, como el que se observa en la figura 1.5 y cuya simetría es tetragonal centrada en las caras.

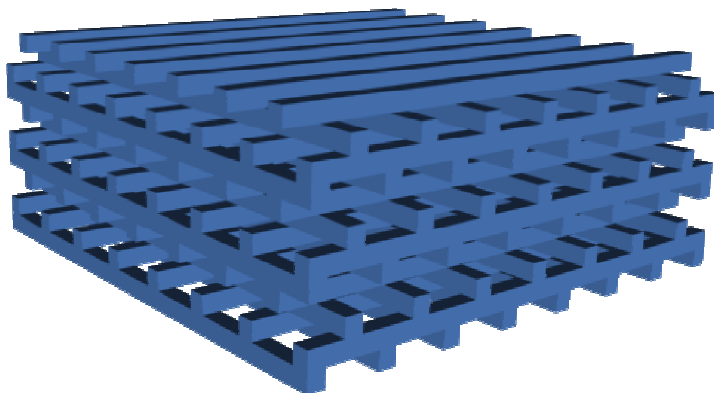


Figura 1.5. Estructura propuesta por Ho et al. y que denominaron estructura capa a capa (del inglés, layer by layer periodic structures) y que posteriormente todo el mundo ha denominado pila de leña (del inglés, woodpile).

Este tipo de estructura es un claro ejemplo de como podemos ajustar el rango de frecuencias prohibido tan sólo variando la periodicidad y tamaño del cristal. El primer cristal con esta estructura presentaba el gap en el rango de las microondas, alrededor de 100 GHz.¹⁵ Con pocos meses de diferencia, el mismo grupo, demuestra la existencia de un gap fotónico alrededor de 13 GHz.¹⁶ Pero no es hasta dos años más tarde, en 1996, cuando Noda et al.¹⁷ muestran la forma de obtener este tipo de estructuras, mediante técnicas de microfabricación, con una periodicidad tal, que el gap fotónico apareciera en la zona del infrarrojo.¹⁸ En 1998, Lin et. al.¹⁹ muestran las primeras medidas de atenuación óptica para este tipo de estructuras dentro del rango óptico de longitudes de onda (alrededor de 11 μm) y un par de meses más tarde Noda et al.²⁰ muestran el mismo efecto, alrededor de 8 μm . Un año más tarde, en 1999, ambos grupos presentan estructuras que atenúan longitudes de onda, ya en el infrarrojo cercano.^{21,22} La presunción de la existencia un gap fotónico completo en el rango del infrarrojo cercano (alrededor de 1.5 μm), tan importante en comunicaciones ópticas, fue presentado en el año 2000 por Noda et al.²³ En la figura 1.6 se muestran tanto la estructura, que puede ser fabricada con GaAs o InP, como las propiedades ópticas de este material.

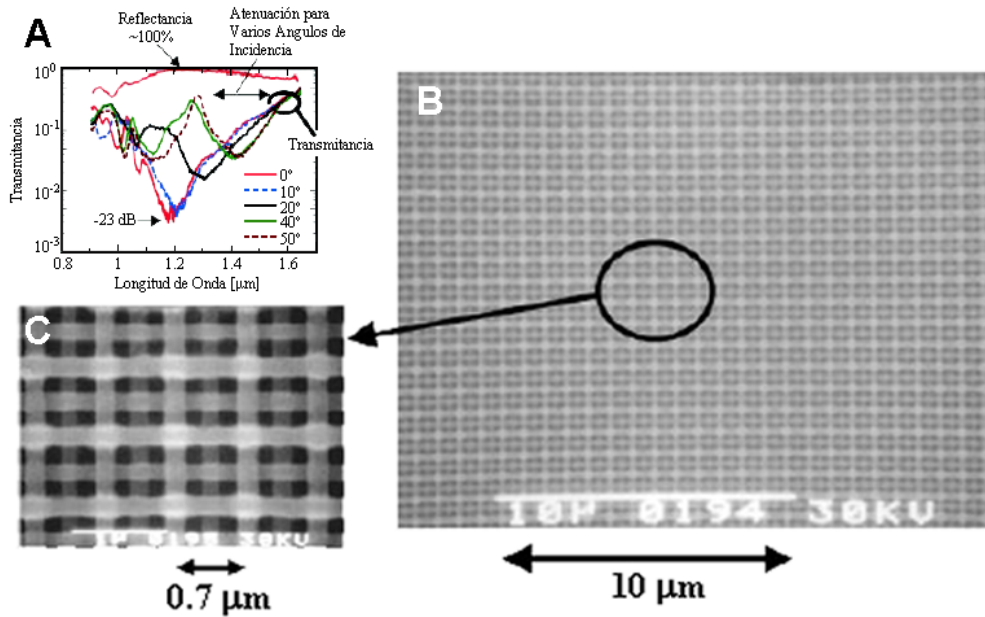


Figura 1.6. A: Propiedades ópticas de la estructura woodpile, que se muestra en las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido B y C, a diferentes ángulos de incidencia. Imágenes extraídas de la referencia 23.

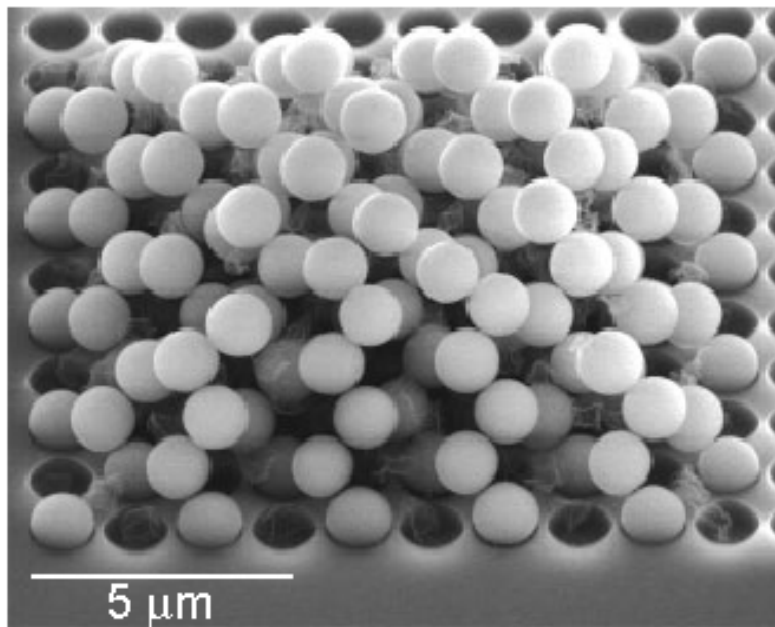


Figura 1.7. Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de una estructura diamante formada por esferas. Imagen extraída de la referencia 24.

Lo último que recoge la bibliografía en cuanto estructuras tipo diamante, aparece en el año 2002. García-Santamaría et al. muestran el modo de fabricar esta estructura a partir de partículas micrométricas (ver figura 1.7) mediante el uso de un nanorobot.²⁴

1.2.1 Cristales fotónicos basados en ópalos

A continuación daremos un resumen de los resultados mas relevantes en el campo de los cristales coloidales en general y de los ópalos en particular.

Desde que Sözüer et al.¹³ demostraran la posibilidad de que las estructura fcc podía presentar un gap completo, han aparecido distintos métodos de fabricación y diseños de estas estructuras.^{25,26} Sin embargo los resultados mas espectaculares han tomado como modelo los ópalos²⁷ por su sencillez y económica fabricación.^{28,29}

Dado que el contraste de índices de refracción ha de ser superior a 3, y la topología tipo network, se hace necesario la infiltración de materiales como el Si y el Ge que tienen índices de refracción muy altos, así como la eliminación de las partículas que hicieron de plantilla. La utilización de estos materiales nos impone una serie de condiciones, entre las que destaca la necesidad de utilizar una plantilla con una periodicidad lo suficientemente grande como para que las propiedades fotónicas del ópalo inverso aparezcan en la zona de transparencia del semiconductor.

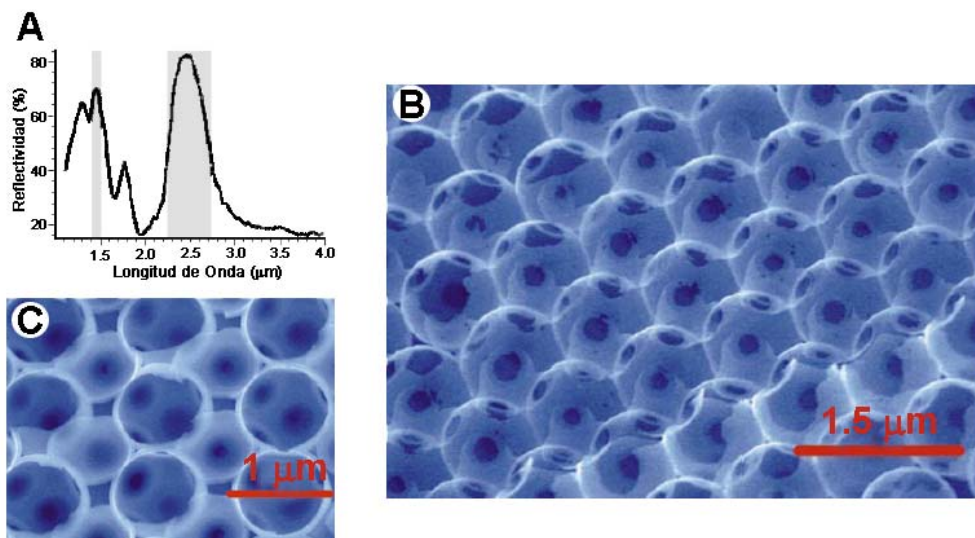


Figura 1.8. A: Propiedades ópticas del primer ópalo inverso de Si, que se muestra en las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido B y C. Imágenes extraídas de la referencia 36.

En 1997, Velez et al. presentan la primera estructura macroporosa de sílice obtenida mediante el uso de un cristal coloidal como plantilla.³⁰ Este mismo método fue utilizado por el grupo de Andreas Stein para preparar estructuras inversas de

otros óxidos (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), en 1998.³¹ Tan sólo dos semanas más tarde Wijnhoven y Vos presentan las primeras propiedades ópticas de un ópalo inverso de TiO_2 (red de cavidades esféricas con estructura fcc, en una matriz de titanía).³² Tras estas primeras estructuras obtenidas por método sol-gel y precipitación de disoluciones saturadas de sales, han ido apareciendo otras muchas preparadas por muy diversas técnicas como son la deposición química en fase vapor (CVD, del inglés Chemical Vapour Deposition) utilizada en 1998 por Zakhidov et al. en la preparación de un ópalo inverso de carbono,³³ la inclusión de nanocristales en una estructura opalina y su posterior tratamiento térmico que permitió a Velev et al. obtener una red macroporosa metálica,³⁴ así como la utilización de técnicas de electroquímica que permitió a Braun y Witzius la fabricación de un ópalo inverso de CdSe .³⁵ En el año 2000 Blanco et al.,³⁶ mediante CVD preparan el primer ópalo inverso que permite inferir la existencia de un gap fotónico completo (ver figura 1.8). Además, éste aparece a $1.5\ \mu\text{m}$, que es la zona de mayor interés en comunicaciones por fibra óptica.

Aparte de estos primeros ejemplos publicados en revistas de máxima repercusión, han aparecido muchos otros.²⁹ Se han preparado estructuras inversas de óxidos simples,^{30-32,37-41} óxidos ternarios,⁴²⁻⁴⁵ calcogenuros,^{35,46-48} elementos tanto metálicos^{34,49-54} como no metálicos,^{33,36,55} aleaciones,⁵⁶ organo-silicatos⁴² y polímeros.⁵⁷⁻⁶²

De todas las estructuras preparadas tan sólo unas pocas poseen un contraste de índices de refracción suficiente^{36,48,52,53,55} para presentar un gap fotónico de acuerdo con los estudios de estructuras de bandas.^{12,63} De la comparación de las propiedades ópticas de algunos de estos materiales y sus correspondientes estructuras de bandas se infiere la posición del gap fotónico completo^{36,48,53,55} que ha sido constatado recientemente para los ópalos inversos de silicio.⁶⁴

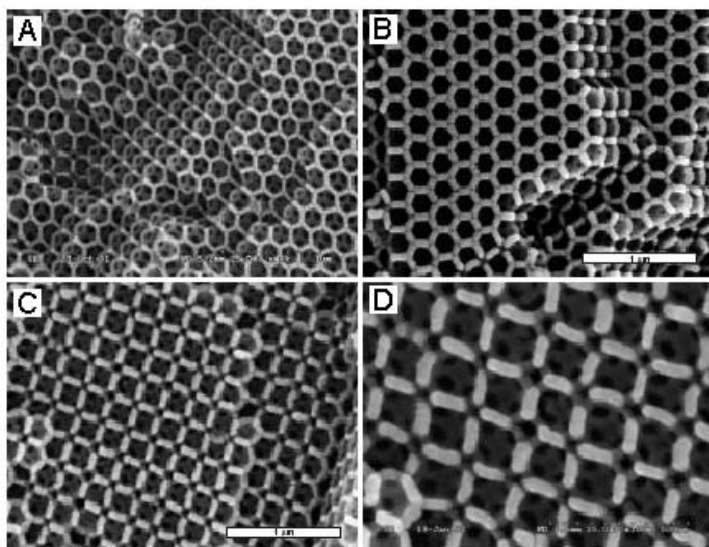


Figura 1.9. Imágenes de SEM de un ópalo inverso de TiO_2 con “estructura de esqueleto” preparado por Dong et al.. A y B corresponden a facetas $\{111\}$ y C y D a superficies $\{100\}$. Imágenes extraídas de la referencia 65.

Una nueva estructura, basada en ópalos inversos, ha sido propuesta y preparada por Dong et al.⁶⁵ recientemente. Consiste en cilindros que conectan las uniones o cruces entre tetraedros y octaedros (ver figura 1.9). Según su estructura de bandas ésta presentaría un gap fotónico completo entre la quinta y sexta banda, que dependiendo del factor de llenado puede coexistir o no con el gap entre la octava y la novena. El contraste de índices necesario para que se abra este gap es prácticamente el mismo que se necesita para los ópalos inversos.

Como ya se ha mencionado, existen otros tipos de estructuras fcc que nada tienen que ver con los ópalos. En el año 2000, Campbell et al.²⁵ muestran como mediante litografía holográfica se puede obtener un material polimérico con estructura fcc y que utilizan para obtener una réplica de mayor constante dieléctrica.

Por otro lado Johnson y Joannopoulos²⁶ proponen la formación de una estructura fcc por apilamiento de cristales fotónicos bidimensionales. Éstos últimos están formados por barras en aire y cilindros de aire en un medio dieléctrico (ver figura 1.10 A). El diagrama de bandas de esta estructura muestra un gap fotónico entre sus bandas de más baja energía. En el año 2001, Toader y John^{66,67} proponen una nueva estructura con gap fotónico completo entre sus bandas de baja energía. Esta estructura está constituida de pilares en forma de espiral cuadrada en una red tetragonal (ver figura 1.10 B). En el año 2002, se consiguió obtener dicha estructura mediante deposición en ángulo oblicuo,⁶⁸ si bien todavía no se han presentado sus propiedades ópticas.

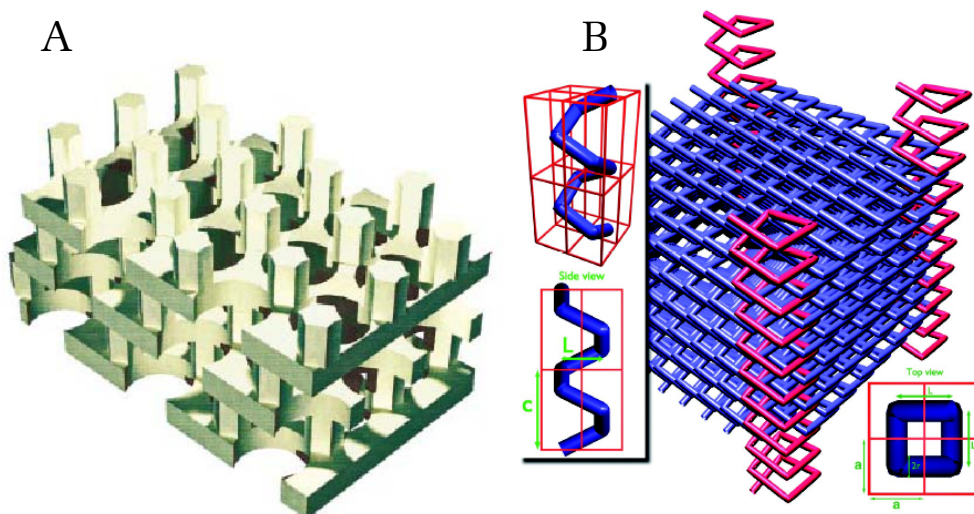


Figura 1.10. A: Estructura propuesta por Johnson y Joannopoulos consistente en el apilamiento de cristales fotónicos bidimensionales. Imagen extraída de la referencia 26. B: Estructura propuesta por Toader y John, consiste en una red tetragonal formada por pilares en forma de espiral cuadrada. Imagen extraída de la referencia 66.

1.3 Aplicaciones de los cristales fotónicos

La inclusión de defectos en un cristal fotónico nos permite generar estados en el gap de igual forma que la inclusión de átomos dopantes los genera en un semiconductor. Esta propiedad hace posible el uso de este tipo de materiales para muy diversas aplicaciones.^{1,69}

Una de las aplicaciones más importantes de estos materiales es la inhibición de la emisión espontánea. De hecho el interés en controlar dicha emisión fue lo que dio lugar al primer artículo de Yablonovitch sobre este campo.⁵ Para conseguir inhibir dicha emisión se ha de hacer coincidir la energía de ésta con el gap fotónico del material.

Otras muchas aplicaciones han ido surgiendo a lo largo del tiempo. Una de las primeras funcionalidades creadas fue la de guiar la luz, y se hizo, por primera vez en cristales bidimensionales. La inclusión de un defecto lineal en un cristal bidimensional hace que el rango de frecuencias prohibido para el cristal se propague por esta línea de defectos (ver figura 1.11 A).⁷⁰ De forma análoga a las fibras ópticas convencionales que poseen un núcleo de alto índice de refracción y que confinan la luz por reflexión total interna, se han fabricado fibras en las que la onda se propaga por una guía que se encuentra inmersa en un cristal fotónico 2D (ver figura 1.11 B).⁷¹ Este tipo de guía permite mandar mayor potencia óptica por el hueco central que por vidrio, lo que permite mandar mas información que por guías ópticas convencionales.

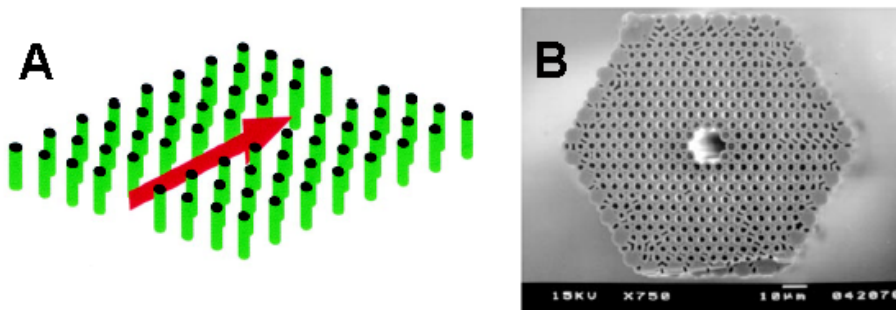


Figura 1.11. A: Diagrama esquemático de una guía de onda en un cristal fotónico. Los cilindros verdes son material dieléctrico y la flecha representa la dirección del flujo de luz. Imagen extraída de la referencia 70. B: Imagen de SEM de una fibra de núcleo de aire. Imagen extraída de la referencia 71.

La primera guía de onda inmersa en un cristal fotónico 3D permitía guiar frecuencias en el rango de las microondas.⁷² En el año 2000, Noda et al.²³ fabrican la primera guía de onda en un cristal tridimensional que haría pasar la luz a través de un ángulo de 90° , si bien no presentan sus propiedades ópticas.

En sistemas bidimensionales se ha demostrado que se puede guiar la luz a través de una línea de defectos que se curva abruptamente a 90° y 120° .^{70,73}

La inclusión de un defecto puntual en un cristal fotónico puede dar lugar a cavidades que alberguen un modo electromagnético local. Defectos puntuales en un cristal fotónico 2D han permitido al grupo de Axel Scherer fabricar láseres de microcavidad realmente muy pequeños ($\sim 0.03 \mu\text{m}^3$ de volumen).^{2,74}

Los cristales fotónicos se han usado para fabricar otros dispositivos como colimadores,⁷⁵ demultiplexores,⁷⁶ divisores de haz⁷⁷ y convertidores de tamaño de haz.⁷⁸ La mayoría de éstos fenómenos están asociados al efecto superprisma,⁷⁹ según el cual, la luz que se propaga anómalamente dentro de un cristal fotónico⁸⁰ hace que la refracción en estos sistemas sea 500 veces mayor que en los prismas convencionales y que longitudes de onda que tan sólo difieren entre sí en un 1% se dispersen en un ángulo superior a los 50° .

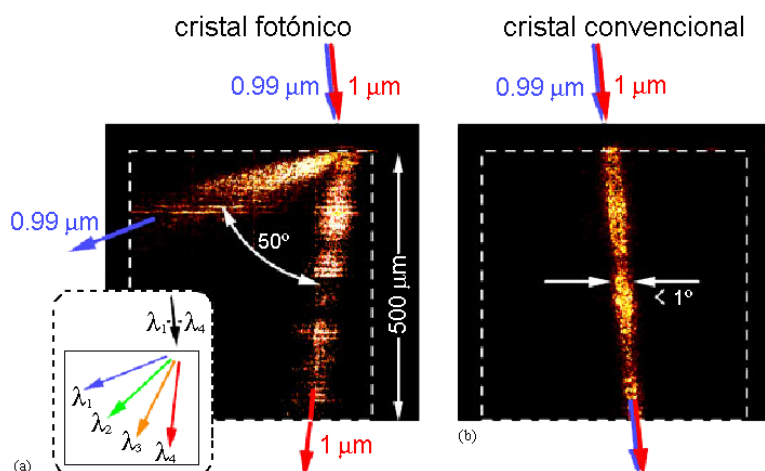


Figura 1.12. Imagen de las trayectorias de la luz dentro de un cristal fotónica (a) y de un sustrato de silicio (b) para dos diferentes longitudes de onda (0.99 y $1 \mu\text{m}$). Imagen extraída de la referencia 76.

La gran ventaja de los cristales fotónicos frente a la tecnología actual es que permitirá fabricar dispositivos mucho mas pequeños que los de hoy. Además permitirá la integración de diferentes funcionalidades en un mismo chip.⁸¹ Sin embargo, hasta ahora la gran dificultad es encontrar sistemas en que tanto las pérdidas de transmisión como las de acoplo a fibra óptica sean comparables a las de la tecnología tradicional.

Recientemente el grupo del Dr. Notomi de los laboratorios NTT ha conseguido fabricar dispositivos de comunicaciones ópticas con pérdidas muy bajas⁸² que ya empiezan a ser competitivos frente a los mismos dispositivos fabricados por tecnología planar de guías de onda.

No es probable que los cristales fotónicos sean de mucha utilidad para las ondas de radio, ya que serían necesarios cristales demasiado grandes. En este caso para atenuar ondas de radio, como las utilizadas por los teléfonos móviles ($\sim 35 \text{ cm}$), tendríamos que utilizar circuitos LC (bobina y condensador) que permiten comprimir ondas en

un volumen muy pequeño.⁸³ Un ordenamiento de circuitos LC puede comportarse como un cristal fotónico permitiéndonos controlar longitudes de onda mayores que el espaciado del cristal.

En el año 2001, Shelby et al.⁸⁴ mostraron como un sistema ordenado de circuitos LC (ver figura 1.13) mostraba un índice de refracción negativo. Esto quiere decir que mientras las crestas de las ondas viajan en una dirección, sus energías lo hacen en dirección opuesta. Las propiedades de los materiales con índice de refracción negativo ya fueron imaginadas por Victor Veselago en 1968.⁸⁵ Y en el año 2000, John Pendry sugiere que éstos darían lugar a lentes “perfectas”.⁸⁶

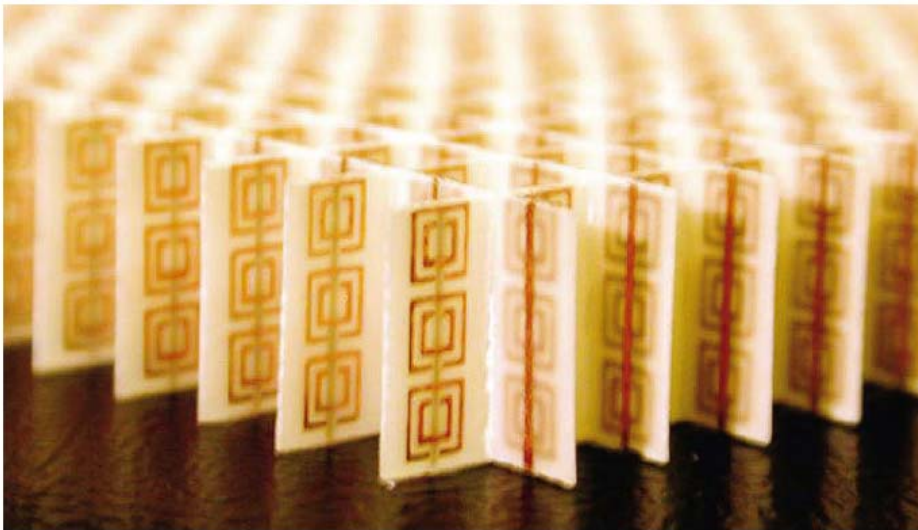


Figura 1.13. Cristal bidimensional formado por circuitos LC y que presenta un índice de refracción negativo. Extraído de la referencia 84.

Los materiales presentan un índice de refracción negativo cuando tanto su constante dieléctrica como su permeabilidad magnética lo son, o bien cuando la velocidad de grupo dentro del material es negativa,^{80,87} lo que ocurre en algunos cristales fotónicos.⁷⁹ La constante dieléctrica negativa de algunos metales, como la plata, a la luz visible es bien conocida, mientras que no se conocen materiales con permeabilidad negativa. En 1999, Pendry et al.⁸⁸ muestran como un sistema ordenado de cilindros, que a su vez están formados por una lámina metálica muy delgada en forma de espiral (LC), presenta una permeabilidad negativa para radio frecuencias. Este tipo de dispositivos LC, con intervalo de banda electromagnética, han sido utilizados para manipular campos magnéticos de radiofrecuencias con fines médicos en resonancias magnéticas.⁸⁹

Este tipo de materiales están siendo investigados para controlar ondas de radio. Y una de sus posibles aplicaciones sería en la fabricación de antenas GPS (del inglés, Global Positioning System) de mayor precisión, al reducir las reflexiones en la Tierra y aumentar la eficiencia del teléfono móvil por la reducción del acople con la cabeza del usuario.

1.4 Bibliografía

- ¹ J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn. "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light". Princeton University Press, Princeton 1995.
- ² O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, I. Kim, Science, **284**, 1819 (1999).
- ³ R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, P. J. Roberts, D. C. Allan, Science, **285**, 1537 (1999).
- ⁴ T. Baba, N. Fukaya, J. Yonekura, Electron. Lett., **35**, 654 (1999).
- ⁵ E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., **58**, 2059 (1987).
- ⁶ S. John, Phys. Rev. Lett., **58**, 2486 (1987).
- ⁷ E. Yablonovitch, "Photonic Crystals: Semiconductors of light", Scientific American, Diciembre de 2001. Este mismo artículo ha aparecido en: Investigación y Ciencia en Febrero de 2002.
- ⁸ K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett., **65**, 3152 (1990).
- ⁹ E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung, Phys. Rev. Lett., **67**, 2295 (1991).
- ¹⁰ C. C. Cheng, A. Scherer, J. Vac. Sci. Technol. B, **13**, 2696 (1995).
- ¹¹ C. C. Cheng, A. Scherer, V. Albert-Engels, E. Yablonovitch, J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, 4110 (1996).
- ¹² Software disponible en: <http://ab-initio.mit.edu/mpb>. Desarrollado por: Ab-initio Physics Group, dirigido por J. D. Joannopoulos del Massachussets Institute of Technology.
- ¹³ H. S. Sözüer, J. W. Haus, R. Inguva, Phys. Rev. B, **45**, 13962 (1992).
- ¹⁴ K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas, Solid State Commun., **89**, 413 (1994).
- ¹⁵ E. Özbay, E. Michel, G. Tuttle, R. Biswas, M. Sigalas, K. M. Ho, Appl. Phys. Lett., **64**, 2059 (1994).
- ¹⁶ E. Özbay, A. Abeyta, G. Tuttle, M. Tringides, R. Biswas, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, K. M. Ho, Phys. Rev. B, **50**, 1945 (1994).
- ¹⁷ S. Noda, N. Yamamoto, A. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **35**, L909 (1996).
- ¹⁸ N. Yamamoto, S. Noda, A. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **36**, 1907 (1997).
- ¹⁹ S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, J. Bur, Nature, **394**, 251 (1998).
- ²⁰ N. Yamamoto, S. Noda, A. Chutinan, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **37**, L1052 (1998).
- ²¹ J. G. Fleming, S. Y. Lin, Opt. Lett., **24**, 49 (1999).
- ²² S. Noda, N. Yamamoto, H. Kobayashi, M. Okano, K. Tomoda, Appl. Phys. Lett., **75**, 905 (1999).
- ²³ S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan, Science, **289**, 604 (2000).
- ²⁴ F. García-Santamaría, H. T. Miyazaki, A. Urquía, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. López, Adv. Mater., **14**, 1144 (2002).
- ²⁵ M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, Nature, **404**, 53 (2000).
- ²⁶ S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, Appl. Phys. Lett., **77**, 3490 (2000).
- ²⁷ J. V. Sanders, Nature, **204**, 1151 (1964).

- ²⁸ Número especial: "Photonic Crystals, 3D Semiconductor Photonic Crystals", *Adv. Mater.*, **13** (6), 363-450 (2001).
- ²⁹ A. Stein, R. C. Schroden, Review "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5**, 553 (2001).
- ³⁰ O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 447 (1997).
- ³¹ B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science*, **281**, 538 (1998).
- ³² J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science*, **281**, 802 (1998).
- ³³ A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998).
- ³⁴ O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature*, **401**, 548 (1999).
- ³⁵ P. V. Braun, P. Wiltzius, *Nature*, **402**, 603 (1999).
- ³⁶ A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature*, **405**, 437 (2000).
- ³⁷ J. S. Yin, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **11**, 469 (1999).
- ³⁸ B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *Chem. Mater.*, **11**, 2827 (1999).
- ³⁹ H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **12**, 1134 (2000).
- ⁴⁰ A. Richel, N. P. Johnson, D. W. McComb, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1816 (2000). Errata: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1062 (2000).
- ⁴¹ D. W. McComb, B. M. Treble, C. J. Smith, R. M. De la Rue, N. P. Johnson, *J. Mater. Chem.*, **11**, 142 (2001).
- ⁴² B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 795 (1999).
- ⁴³ G. Gundiah, C. N. R. Rao, *Solid State Sci.*, **2**, 877 (2000).
- ⁴⁴ Z. B. Lei, J. M. Li, Y. G. Zhang, S. M. Lu, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2629 (2000).
- ⁴⁵ I. Soten, H. Míguez, S-M. Yang, S. Petrov, N. Coombs, N. Tetreault, N. Matsuura, H. E. Ruda, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 71 (2002).
- ⁴⁶ Y. A. Vlasov, N. Yao, D. J. Norris, *Adv. Mater.*, **11**, 165 (1999).
- ⁴⁷ A. Blanco, H. Míguez, F. Meseguer, F. López-Tejiera, J. Sánchez-Dehesa, C. López, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3181 (2001).
- ⁴⁸ B. H. Juárez, S. Rubio, J. Sánchez-Dehesa, C. López, *Adv. Mater.*, **14**, 1486 (2002).
- ⁴⁹ P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7957 (1999).
- ⁵⁰ H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.*, **11**, 1003 (1999).
- ⁵¹ J. E. G. J. Wijnhoven, S. J. M. Zevenhuizen, M. A. Hendriks, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, W. L. Vos, *Adv. Mater.*, **12**, 888 (2000).
- ⁵² H. Míguez, F. Meseguer, C. López, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud, V. Fornés, *Langmuir*, **16**, 4405 (2000).
- ⁵³ H. Míguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. Van Driel, *Adv. Mater.*, **13**, 1634 (2001).
- ⁵⁴ L. K. Van Vugt, A. F. Van Driel, R. W. Tjerkstra, L. Bechger, W. L. Vos, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Chem. Commun.*, 2054 (2002).
- ⁵⁵ Y. A. Vlasov, X-Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001).
- ⁵⁶ H. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Commun.*, 1477 (2000).

- ⁵⁷ S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1045 (1998).
- ⁵⁸ P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11630 (1999).
- ⁵⁹ K. Yoshino, Y. Kawagishi, S. Tatsuhara, H. Kajii, S. Lee, A. Fujii, M. Ozaki, A. A. Zakhidov, Z. V. Vardeny, M. Ishikawa, *Microelectronic Eng.* **47**, 49 (1999).
- ⁶⁰ M. Deutsch, Y. A. Vlasov, D. J. Norris, *Adv. Mater.*, **12**, 1176 (2000).
- ⁶¹ T. B. Xu, Z. Y. Cheng, Q. M. Zhang, R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, J. Su, *J. Appl. Phys.*, **88**, 405 (2000).
- ⁶² H. Míguez, F. Meseguer, C. López, F. López-Tejiera, J. Sánchez-Dehesa, *Adv. Mater.*, **13**, 393 (2001).
- ⁶³ K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E*, **58**, 3896 (1998).
- ⁶⁴ E. Palacios-Lidón, A. Blanco, M. Ibisate, F. Meseguer, C. López J. Sánchez-Dehesa, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4925 (2002).
- ⁶⁵ W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.*, **14**, 1457 (2002).
- ⁶⁶ O. Toader, S. John, *Science*, **292**, 1133 (2001).
- ⁶⁷ O. Toader, S. John, *Phys. Rev. B*, **66**, 16610 (2002).
- ⁶⁸ S. R. Kennedy, M. J. Brett, O. Toader, S. John, *Nano Lett.*, **2**, 59 (2002).
- ⁶⁹ "Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century". NATO Science Series C, Mathematical and Physical Sciences, vol. 563. Ed. C. M. Soukoulis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001.
- ⁷⁰ S. Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, *Science*, **282**, 274 (1998).
- ⁷¹ R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, P. J. Roberts, D. C. Allan, *Science*, **285**, 1537 (1999).
- ⁷² B. Temelkuran, E. Özbay, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 486 (1999).
- ⁷³ M. Tokushima, H. Kosaka, A. Tomita, H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 952 (2000).
- ⁷⁴ M. Loncar, T. Yoshie, A. Scherer, P. Gogna, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2680 (2002).
- ⁷⁵ H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1212 (1999).
- ⁷⁶ H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1370 (1999).
- ⁷⁷ M Bayindir, B. Temelkuran, E. Özbay, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3902 (2000).
- ⁷⁸ H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, T. Sato, S. Kawakami, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 268 (2000).
- ⁷⁹ H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **58**, R10 096 (1998).
- ⁸⁰ M. Notomi, *Phys. Rev. B*, **62**, 10696 (2000).
- ⁸¹ S. Noda, *Physica B*, **279**, 142 (2000).
- ⁸² M. Notomi, K. Yamada, A. Shinya, J. Takahashi, C. Takashashi, I. Yokohama, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 253902 (2001).
- ⁸³ D. F. Sievenpiper, E. Yablonovitch, J. N. Winn, S. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2829 (1998).
- ⁸⁴ R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz, *Science*, **292**, 77 (2001).
- ⁸⁵ V. G. Veselago, *Sov. Phys. Usp.*, **10**, 509 (1968).
- ⁸⁶ J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3966 (2000).

- ⁸⁷C. Luo, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, J. B. Pendry, Phys. Rev. B., **65**, 201104(R) (2002).
- ⁸⁸J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, W. J. Stewart, IEEE Trans., Microwave Theory Tech., **47**, 2075 (1999).
- ⁸⁹M. C. Wiltshire, J. B. Pendry, I. R. Young, D. J. Larkman, D. J. Gilderdale, J. V. Hajnal, Science, **291**, 849 (2001).

Capítulo 2

Síntesis de esferas de Sílice

En este capítulo se abordan algunos de los aspectos más importantes que afectan a la síntesis de esferas coloidales de sílice. Nuestro principal objetivo es encontrar las condiciones óptimas para la obtención esferas de diámetro superior a 700 nm. Dando así continuidad, a trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación donde se abordaron la obtención de esferas de menor tamaño.

Se muestran las condiciones utilizadas para preparar dichas esferas en un rango amplio de tamaños (100 a 1400 nm) con una distribución relativamente estrecha de los mismos. Esto nos permitirá obtener ópalos artificiales cuyas bandas de atenuación aparecerán en el visible o el infrarrojo cercano dependiendo de su parámetro de red.

El principal objetivo de esta Tesis fue la preparación de ópalos artificiales que atenuaran la luz en un rango relativamente amplio del infrarrojo cercano, dado que como ya se vio en el capítulo 1 los ópalos artificiales por sí solos no presentan un gap fotónico completo, pero pueden ser utilizados como moldes en la preparación de ópalos inversos de materiales de alto índice de refracción que sí lo presentan.¹ La gran mayoría de estos materiales son semiconductores y su gap electrónico condiciona el parámetro de red del ópalo a utilizar. Se debe elegir adecuadamente la periodicidad del ópalo para garantizar que el gap fotónico completo aparezca por debajo del borde de absorción electrónico del semiconductor (en términos de frecuencia).

Trabajos previos desarrollados en este grupo de investigación permitieron preparar ópalos artificiales cuyas bandas de atenuación aparecían en el visible y una pequeña parte del infrarrojo cercano (hasta 1300 nm).²

La fabricación de ópalos artificiales requiere ante todo la obtención de partículas esféricas con un estrecha distribución de tamaños. Por tanto, la llave para el desarrollo de este trabajo de investigación, así como para la obtención de un material con gap fotónico completo, basado en ópalos en el infrarrojo³ se encuentra en la preparación de partículas de tamaño adecuado, a dicho objetivo está dedicado el esfuerzo de este capítulo de la tesis.

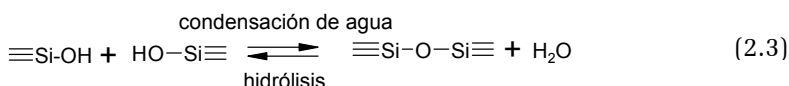
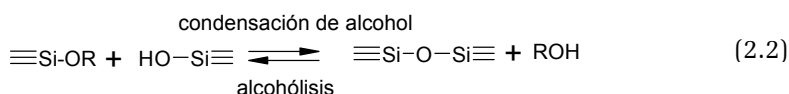
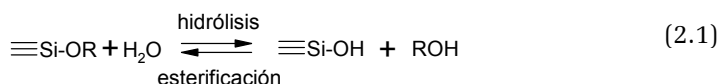
Existen una gran variedad de técnicas (diferentes métodos en fase vapor, aerosoles y sistemas coloidales en disolución) que permiten la obtención de materiales particulados de muy diversa naturaleza.⁴ De entre ellas son sin lugar a dudas los sistemas coloidales en disolución los que presentan una mayor versatilidad a la hora de preparar partículas de materiales muy distintos con una distribución de tamaños muy estrecha y en un rango bastante amplio de tamaños.⁵

El proceso de formación de la sílice coloidal ha dado lugar a innumerables trabajos desde que en 1968 Stöber et al.⁶ publicaran sus primeros resultados. Trabajos encaminados a elucidar el mecanismo de reacción,⁷⁻¹¹ contribución de cada uno de los parámetros de la misma tanto sobre el tamaño de partícula como sobre la monodispersidad de las muestras,¹²⁻¹⁴ así como sus propiedades fisicoquímicas.¹⁵⁻¹⁹

2.1 Método de Stöber. Factores que influyen en la cinética de reacción

El método de Stöber consiste en la hidrólisis de un alquilalcóxido de silicio ($\text{Si}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$) en un medio alcohólico amoniacal y la posterior condensación de las especies hidrolizadas formando grupos siloxano. El proceso queda descrito por las reacciones 2.1, 2.2 y 2.3.

Generalmente las reacciones de condensación (ver reacciones 2.2 y 2.3) comienzan antes de que la hidrólisis sea completa. El uso de alcoholes como medio de reacción se debe a la inmiscibilidad de los alcoxisilanos y el agua,²⁰ siendo necesario un disolvente común a ambos como agente homogeneizante. Si bien, como queda reflejado en las reacciones 2.1 y 2.2 éste no es simplemente el disolvente sino que está involucrado en las reacciones de esterificación y alcoholisis.



El mecanismo de la reacción de hidrólisis consiste en un ataque nucleófilo del ión hidróxido, obtenido de la hidrólisis del amoníaco, sobre el átomo de silicio del alcóxido, formando un intermedio pentacoordinado.²¹⁻²³ Un aumento de la concentración de iones OH^- induce un aumento en la velocidad de reacción. Por tanto para que la velocidad aumente es necesario incrementar la concentración de NH_3 . De hecho la velocidad de hidrólisis aumenta casi linealmente con la concentración de NH_3 .²⁴ Aún más acusada es la dependencia de esta constante con la concentración de H_2O , según los resultados de Harris et al.⁷ la constante de la velocidad depende de $[\text{NH}_3]^{0.9} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{1.5}$. El efecto del medio alcohólico sobre la constante de hidrólisis es un poco complejo, aunque excepción hecha de su valor cuando la reacción tiene lugar en metanol, se puede decir que ésta será tanto mayor cuanto menores sean las interacciones de enlace de hidrógeno entre el alcóxido de silicio y el disolvente.^{7,24}

La influencia de los sustituyentes del átomo de Si se deriva de su capacidad de retirar carga o el impedimento estérico que ofrecen frente a un ataque nucleófilo. Por ello, los alcóxidos de cadena más corta se hidrolizan mas rápidamente que los de cadena larga o ramificada. La hidrólisis de los alcóxidos sucede en varias etapas. Dado que los grupos alcóxido son más básicos y más voluminosos que los grupos hidróxido la pérdida de un grupo alcóxido favorece la siguiente y así sucesivamente.

Por otro lado, la reacción de condensación tiene lugar por ataque nucleófilo de un oxígeno deprotonado de un grupo silanol sobre un átomo de silicio. La acidez del H del silanol aumenta según disminuye la basicidad de los otros grupos enlazados al silicio. Esto implica que los ácidos polisilícicos son más ácidos que el ácido ortosilícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$).¹⁸ De ahí que los monómeros reaccionen preferentemente con especies altamente polimerizadas.

La sustitución de algún grupo alcóxido por un alquilo o derivado²⁵ que forme un enlace Si-C hace disminuir tanto la velocidad de hidrólisis como la de condensación, ya que por efecto inductivo la cadena alquímica hace que la densidad de carga sobre el silicio sea mayor y por tanto el ataque nucleófilo, bien de los grupos OH^- o Si-O^- , sobre el átomo de silicio sea menos favorable.

La presencia de NaCl durante la reacción apenas afecta los valores de las constantes de hidrólisis y condensación aunque el tamaño final de las partículas aumenta considerablemente.⁸ La presencia de un electrolito en la disolución inicial disminuye de forma importante la estabilidad¹⁸ de los sistemas coloidales llegando

incluso a provocar la floculación (agregación de partículas) en determinadas concentraciones.²⁶

Según la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) la estabilidad de los coloides se debe a las propiedades, por un lado, de la superficie de las partículas y por otro, a las del medio. En el caso de la sílice y otros sistemas coloidales obtenidos a partir de alcóxidos, las partículas obtenidas poseen superficies hidroxiladas que tendrán una mayor o menor carga superficial dependiendo del pH.

En la figura 2.1 se observan tres regiones claramente diferenciadas, para pHs menores que 2, comprendidos entre 2 y 7 y superiores a 7. El límite a pH 2 se debe al punto de carga cero (PCC), pH para el cual la carga de la superficie es cero, y al punto isoeléctrico, pH para el cual la movilidad de las partículas de sílice es nula. Ambos se encuentran en el rango de pHs comprendido entre 1 y 3. El límite a pH 7 se debe a que tanto la solubilidad de la sílice como las velocidades de disolución se maximizan a pHs iguales o superiores a 7 y a que las partículas de sílice se encuentran considerablemente ionizadas a estos pHs, de modo que el crecimiento de partículas ocurre sin agregación entre ellas evitándose así la formación de geles.

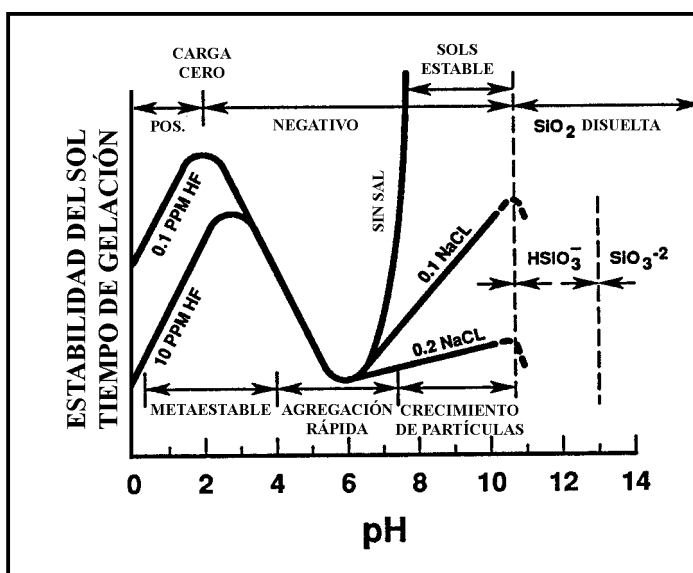
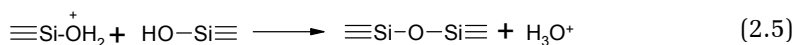
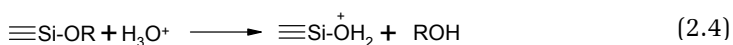


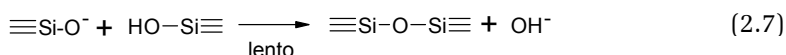
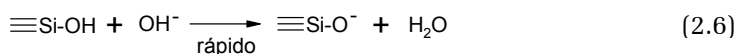
Figura 2.1. Efecto del pH en el sistema coloidal sílice-agua. Extraído de la referencia 18.

A $\text{pH} < 2$ la velocidad de polimerización es proporcional a la $[\text{H}^+]$ de acuerdo con el mecanismo propuesto por Keefer²² que involucra un intermedio pentacoordinado para el átomo de silicio.



La solubilidad de la sílice a estos pHs es bastante baja y la acidez moderada de los silicatos hace que se encuentren pobremente ionizados. Por ello la formación y agregación de primeras partículas ocurre simultáneamente dando lugar a la formación de geles por agregación de éstas. La presencia de trazas de iones F^- disminuye el tiempo de formación de estos geles.

Para pHs comprendidos entre 2 y 7 el tiempo de formación de geles disminuye considerablemente. Generalmente se asume que por encima del punto isoeléctrico la velocidad de condensación es proporcional a $[OH^-]$ y sigue la siguiente secuencia:



Los grupos silanoles más ácidos, que se encuentran deprotonados de acuerdo con la reacción 2.6, forman parte de las especies más altamente polimerizadas.¹⁸ Por tanto la condensación (reacción 2.7) ocurre preferentemente entre las especies más altamente polimerizadas y las que lo están en menor medida y se encuentran en estado neutro. Así pues, el crecimiento ocurre por la continua adición de especies de bajo peso molecular a especies más altamente condensadas, polimerización convencional, y por agregación de especies condensadas formando cadenas y redes. Cerca del punto isoeléctrico donde no hay repulsión electrostática entre partículas, los procesos de crecimiento y agregación ocurren de forma simultánea. Dado que la solubilidad de la sílice es baja en este rango de pH, el crecimiento de las partículas se detiene cuando alcanzan un tamaño de 2-4 nm, ya que la dependencia de la solubilidad con respecto al tamaño de partícula disminuye abruptamente en este punto.¹⁸

A pHs superiores a 7, la polimerización ocurre a través del mismo mecanismo descrito por las reacciones 2.6 y 2.7. Aunque, como las especies condensadas se encuentran considerablemente más ionizadas existe repulsión electrostática entre las especies y el crecimiento ocurre en primer lugar por adición de monómeros a especies más altamente condensadas antes que por agregación. Debido a la mayor solubilidad de la sílice y a una mayor dependencia del tamaño con la solubilidad por encima de pH 7, el crecimiento continua por agregación de estas partículas pequeñas y solubles hasta dar lugar a partículas insolubles.

La carga superficial sobre las esferas, debida a la disociación de los grupos silanoles, se compensa con los iones del medio que se disponen alrededor de las partículas en lo que se denominan capas de Stern y de Gouy, según la variación del potencial electrostático sea lineal o exponencial con la distancia.^{27,28} Un aumento en la concentración de iones induce una disminución en el potencial de repulsión con la distancia, lo que implica una distancia de apantallamiento menor o, lo que es lo mismo, el espesor de la doble capa disminuye y con ello, la estabilidad del coloide.

Así mismo la teoría DLVO predice un aumento de la estabilidad frente a la floculación con el radio de partícula. Por tanto, en presencia de un electrolito la

estabilidad del coloide se obtiene para tamaños de partícula mayores que en su ausencia.

La temperatura de reacción es uno de los factores que más influye en el tamaño final de partícula. Un aumento en la temperatura de 9 a 55 °C produce esferas hasta cuatro veces más pequeñas.¹³

2.2 Modelo de crecimiento

La mayoría de los procesos sujetos a un crecimiento cinético producen objetos con propiedades similares a los fractales.²⁹ El origen de la alta simetría de estos objetos se puede encontrar en tres elementos claves del proceso de crecimiento:

1. Las especies que reaccionan, bien sean monómeros o clusters (agregados).
2. Sus trayectorias, Browniana o balística.
3. Las velocidades relativas de reacción y transporte, crecimiento limitado por la cinética de la reacción o por el fenómeno de difusión.

Nosotros nos vamos a centrar en el modelo de crecimiento monómero-cluster que es el que mejor describe nuestro sistema.^{4,8,26} En este modelo, hay que considerar las dos situaciones límite. Por un lado que el crecimiento esté limitado por la reacción, lo que provoca una fuerte dependencia del tamaño con la velocidad de crecimiento. Por otro lado cuando el crecimiento está limitado por la difusión el efecto sobre el tamaño es menor.¹⁹

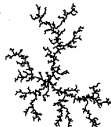
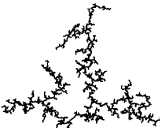
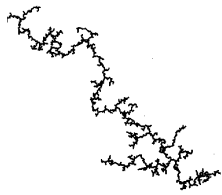
	LIMITADO-REACCIÓN	BALÍSTICO	LIMITADO-DIFUSIÓN
MONÓMERO-CLUSTER	EDEN 	VOLD 	WITTEN-SANDER 
CLUSTER-CLUSTER	RLC 	SUTHERLAND 	DLCA 

Figura 2.2. Estructuras simuladas para varios modelos de crecimiento cinético. Simulaciones de Meakin.³⁰ Extraído de la referencia 4.

Las ecuaciones de velocidad se basan en una sucesión de etapas irreversibles. La hidrólisis se modela como de primer orden con respecto al alcóxido de silicio que forma monómeros activos. Estos monómeros pueden reaccionar con otros monómeros dando lugar a la nucleación (segunda etapa), o pueden reaccionar con una especie ya altamente condensada. Todas las etapas posteriores son consideradas elementales y se describen con diferentes constantes de velocidad k_i (donde i es el número de monómeros que forman la partícula). Generalmente, k_i depende del radio de la partícula (R). En el caso de que k_i fuese independiente del tamaño de la partícula se considera que el crecimiento está limitado por la reacción (la dependencia correcta es $k_i \sim R$), mientras que cuando k_i es proporcional al volumen de la partícula (R^3) se asume un crecimiento limitado por la difusión (la dependencia correcta es $k_i \sim R^2$).

Teniendo en cuenta esto último, Matsoukas y Gulari³¹ formularon un modelo puramente cinético que consistía en la adición de monómero en un sistema cuya etapa de iniciación, determinante de la velocidad, obedecía a una cinética de primer orden, e investigaron el efecto del modelo sobre el tamaño de partícula y la polidispersidad. En su modelo la competencia entre la nucleación y el crecimiento estaba controlado por la hidrólisis que libera monómeros activos. Este monómero se produce en una reacción de hidrólisis lenta que inhibe la nucleación y por tanto promueve el crecimiento de partículas mayores.

El radio de las partículas según este modelo queda expresado como sigue:

$$R \sim (k_p c / k_h)^{1/9} \quad \text{crecimiento limitado por la difusión} \quad (2.8)$$

$$R \sim (k_p c / k_h)^{1/6} \quad \text{crecimiento limitado por la reacción} \quad (2.9)$$

Donde k_p y k_h son las constantes de velocidad de polimerización e hidrólisis respectivamente y c la concentración inicial de Teos ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

Teniendo en cuenta la dependencia del tamaño de partícula con k_i , obtuvieron las siguientes relaciones entre la polidispersidad y el radio medio de las muestras $\langle R \rangle$:

$$\sigma^2 \sim \langle R \rangle^{-3} \quad \text{crecimiento limitado por la difusión} \quad (2.10)$$

$$\sigma^2 \sim \langle R \rangle^{-2} \quad \text{crecimiento limitado por la reacción} \quad (2.11)$$

A la vista de sus resultados experimentales³² concluyeron que el mecanismo que mejor describía el sistema era el de crecimiento limitado por la reacción, cuya etapa limitante era la hidrólisis del monómero.

Bogush y Zukoski⁸ concluyen que todo el Teos se hidroliza completamente en los primeros minutos y que las partículas se forman a través de un mecanismo de nucleación y crecimiento, dependiente del tamaño. Este modelo sugiere que los núcleos de sílice que forman una disolución sobresaturada son coloidalmente inestables y se agregan. Según la distribución de tamaños de partícula va aumentando, las partículas mas grandes dejan de interaccionar y crecen principalmente a través de agregaciones con partículas más pequeñas y núcleos recién formados.

Philipse³³ también asume que una hidrólisis rápida produce un gran número de monómeros activos. Él estudió el crecimiento de núcleos de sílice, ya sintetizados, después de una adición extra de diferentes cantidades de Teos. Para explicar la variación del radio frente al tiempo, usó un crecimiento de partícula controlado por difusión en presencia de un número finito de monómeros o subpartículas. El modelo contiene ecuaciones de las teorías de floculación clásicas y tiene en cuenta, la pérdida de monómeros y la influencia de la repulsión electrostática entre las esferas y los monómeros.

Harris et al.⁷ concluyen que el sistema obedece al modelo de nucleación y crecimiento homogéneo de La Mer,³⁴ según el cual el Teos se hidroliza lentamente hasta formar una disolución sobresaturada en la que empiezan a aparecer núcleos de precipitación. Tras un breve periodo de nucleación las partículas crecen por adición de ácido ortosilícico cuya concentración ahora se encuentra por debajo de su valor crítico. La monodispersidad siempre se logra si la fase de nucleación es suficientemente corta, como para que el proceso de crecimiento esté controlado por difusión o por la reacción.³⁵ Vieron que si la concentración de ácido ortosilícico remanente era relativamente alta durante una parte importante de la reacción el resultado eran coloides polidispersos.

Schaefer y Keefer³⁶⁻³⁸ utilizaron el modelo desarrollado por Eden. Utilizaron este método de nucleación y crecimiento limitado por los reactivos para simular el crecimiento de estructuras de sílice en disoluciones de Teos con baja concentración de agua y amoniaco.

En su versión del modelo de Eden, se empieza con una semilla, que se encuentra en una red de dos dimensiones, aleatoriamente otra semilla elige y ocupa una de las cuatro posiciones vecinas. El siguiente crecimiento escoge una de las seis posiciones vecinas disponibles, etc. Según este método las partículas resultantes han de ser esféricas, con una estructura interna uniforme y superficies suaves.

Van Blaaderen et al.²⁶ observan que la etapa limitante de la velocidad es la hidrólisis, debido a que un pequeño porcentaje de los grupos etóxido del Teos no se hidrolizan completamente antes de que la polimerización tenga lugar. En este punto están de acuerdo con lo propuesto por Matsoukas y Gulari^{31,32} aunque los valores de las k_h y k_p que presentan estos, están lejos de los valores observados por Harris et al.⁷ De modo que aunque el modelo de Matsoukas y Gulari parece explicar la polidispersidad y crecimiento de una distribución de partículas, falla en la predicción del tamaño final. Están de acuerdo con Bogush y Zukoski en que la estabilidad del coloide es muy importante en el mecanismo de reacción, y por tanto, tienen lugar procesos de agregación, aunque para Van Blaaderen et al. estos sólo se producen en los primeros instantes de la reacción. De hecho, el proceso de agregación queda demostrado por la alta sensibilidad del tamaño final de partícula con la adición de LiNO_3 . Además se observa que el tamaño final de la partícula no queda afectado por la adición de sal después del periodo de inducción. A la vista de estos resultados, estos autores proponen un mecanismo por el cual una agregación controlada de núcleos se forman a partir de una nucleación homogénea, seguido por un crecimiento a través de adición de monómeros o pequeños oligómeros (crecimiento limitado por la reacción).

Lee et al.^{10,39} muestran que la etapa limitante de la nucleación es la segunda hidrólisis del monómero. Observan que el monómero doblemente hidrolizado ($\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OR})_2$) desaparece rápidamente de la disolución, ya que deja de ser detectada por ^{29}Si -RMN, por lo que consideran que ésta debe ser la primera especie insoluble que se forma durante la reacción, y la causante de la nucleación. Observan que el proceso de nucleación no es único, sino que el número de partículas va aumentando durante un tiempo considerable por lo que concluyen que el proceso de formación de las partículas tiene lugar por un proceso de agregación⁸ y no de crecimiento.^{26,34}

En el modelo de agregación^{8,10,37} las velocidades de nucleación y agregación tienen efectos opuestos sobre el tamaño final de las partículas. A mayor velocidad de nucleación menor tamaño de partícula, mientras que una mayor velocidad de agregación da lugar a partículas de mayor tamaño. Según se aumentan las concentraciones de H_2O y NH_3 , ambas velocidades aumentan, por lo que el tamaño de partícula obtenido dependerá de cual de las dos se vea modificada en mayor medida. Se observa que al aumentar las $[\text{H}_2\text{O}]$ y $[\text{NH}_3]$ llega un momento en que el efecto de la nucleación supera el de la agregación, provocando un tamaño máximo de partícula.

2.3 Preparación de esferas de sílice

En la síntesis de las esferas de sílice se utilizó: Tetraetilortosilicato (Teos) (Merck, para síntesis), etanol absoluto (Merck), amoniaco (Fluka 28%, Merck 32%, Scharlau 32%) y agua (Mili-Q 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). El amoniaco fue valorado antes de ser usado. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente bajo agitación magnética. Para el cálculo de las concentraciones se han considerado los volúmenes aditivos.

Se prepararon dos disoluciones de aproximadamente la mitad del volumen de etanol cada una, a una de ellas se añadió el agua y el amoniaco y en la otra el Teos. La disolución alcohólica de Teos se añade sobre la disolución de agua y amoniaco bajo fuerte agitación magnética. En otras ocasiones se preparó únicamente una disolución con el etanol, agua y amoniaco y se añadió el Teos sobre ella bajo fuerte agitación magnética. En ningún caso se observaron diferencias en el tamaño final de partícula debido al diferente método de preparación.

El volumen total de la disolución fue de 25 ml y el tiempo de reacción de 2 horas.

Para los experimentos realizados en presencia de NaCl, se preparó una disolución acuosa 1.25 M de dicha sal. Se añadieron 100 μl de esta disolución a la que contenía el resto del agua, de forma que la concentración final de NaCl presente en la disolución final fuera 5 mM.

Las muestras fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy. Equipo JEOL 6300). El diámetro medio (D) junto con su desviación estándar (σ) fueron determinados mediante el ajuste a una gaussiana normalizada del histograma obtenido a partir de los tamaños de no menos de cincuenta partículas.

Muestra	Teos (M)	NH ₃ (M)	H ₂ O (M)	D (nm)	σ (nm)
1	0.25	0.35	3.4	83	18
2	0.25	0.35	5.4	216	22
3	0.25	0.35	7.4	320	12
4	0.25	0.35	9.4	405	28
5	0.25	0.35	11.4	290	15
6	0.25	0.35	13.4	329	14
7	0.25	0.35	15.4	379	26
8	0.25	0.35	17.4	212	24
9	0.25	0.35	19.4	157	15
10	0.25	0.35	21.4	125	13
11	0.25	0.35	23.4	55	12
12	0.25	0.73	2.0	106	20
13	0.25	0.73	4.0	336	67
14	0.25	0.73	6.0	534	75
15	0.25	0.73	8.0	688	31
16	0.25	0.73	10.0	644	30
17	0.25	0.73	12.0	685	36
18	0.25	0.73	14.0	471	16
19	0.25	0.73	16.0	386	23
20	0.25	0.73	18.1	491	41
21	0.25	0.73	20.1	446	16
22	0.25	0.73	22.1	334	21
23	0.25	0.73	24.1	268	18
24	0.25	0.73	26.1	268	42
25	0.25	0.73	28.1	146	25
26	0.25	1.50	6.0	410	17
27	0.25	1.50	8.0	587	14
28	0.25	1.50	10.0	555	15
29	0.25	1.50	12.0	575	14
30	0.25	1.50	14.0	646	20
31	0.25	1.50	16.0	597	18
32	0.25	1.50	18.0	516	16
33	0.25	1.50	20.0	522	23
34	0.25	1.50	22.0	514	17
35	0.25	1.50	24.0	484	14
36	0.25	1.50	26.0	403	11
37	0.25	1.50	28.0	364	15

Tabla 2.1. Condiciones de reacción y diámetro de esfera obtenido. Las muestras 13 y 14 resultaron bimodales. La muestra 13 está formada por esferas de 238 ± 16 y 377 ± 17 mientras que la 14 está constituida por esferas de 375 ± 23 y 644 ± 25 .

Para este tipo de curva el área comprendida entre $D-\sigma$ y $D+\sigma$ corresponde al 68.27 % del área total, entre $D-2\sigma$ y $D+2\sigma$ al 95.45%, y entre $D-3\sigma$ y $D+3\sigma$ al 99.73%. Lo que quiere decir que para una muestra cuyo diámetro promedio es 650 nm y desviación estándar 20 nm (ver figura 2.3), menos del 5% de las partículas se desvían más de un 6% (40/650) del diámetro promedio.

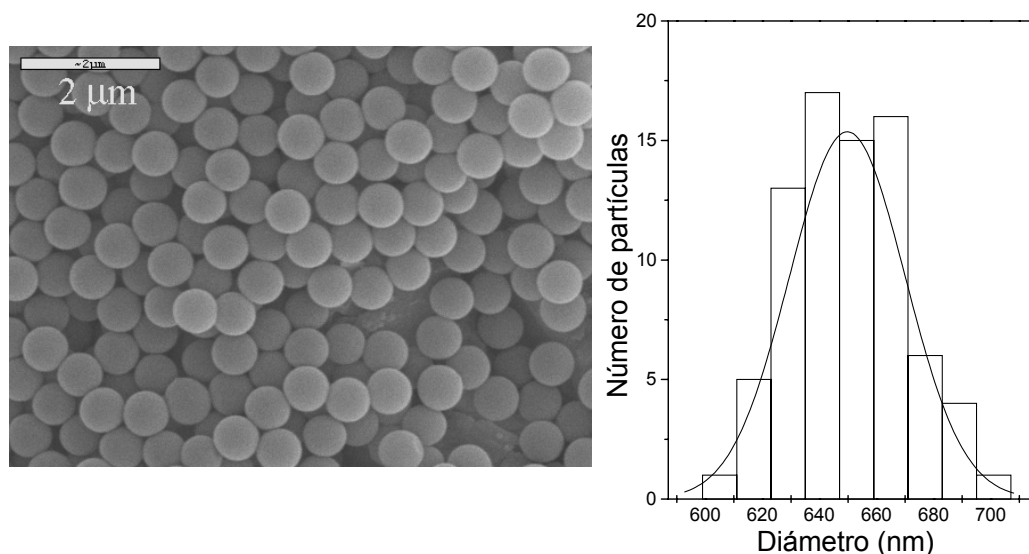


Figura 2.3. Imagen de SEM de esferas preparadas por el método de Stöber y su distribución de tamaños junto al ajuste a una curva gaussiana normalizada. El diámetro promedio es de 650 nm y su desviación estándar de 20 nm.

De acuerdo con el modelo de agregación,^{8,10} el tamaño final de partícula depende de la relación entre las velocidades de agregación (v_a) y nucleación (v_n), cuanto mayor sea esta relación tanto mayor será el tamaño final de partícula. Con el aumento de la cantidad de amoníaco y agua ambas van aumentando por tanto el tamaño de partícula dependerá de cuanto varíe la razón de ambas. Experimentalmente se observa que para una concentración fija de amoníaco el aumento en la concentración de agua provoca un aumento en el tamaño de partícula debido a que el aumento de v_a es más importante que el de v_n para disminuir posteriormente debido al efecto contrario (v_n aumenta mucho más que v_a).

En la figura 2.4 se recogen las variaciones en el tamaño de las esferas en función de la concentración de agua para tres concentraciones diferentes de amoníaco (0.35, 0.73, 1.50 M) y una concentración de Teos 0.25 M. En el caso de muestras bimodales (ver tabla 2.1) para incluirlas en la gráfica hemos ajustado el histograma a una única curva gaussiana.

Se observan claramente tres zonas en la gráfica para cada una de las concentraciones de amoníaco. El tamaño de partícula aumenta con $[H_2O]$, cuando ésta es baja, lo cual indica que el aumento de la v_a es el más importante. Sin embargo, la situación se invierte (es decir el tamaño disminuye con la concentración de agua)

en el caso de altos porcentajes de agua, e indica la mayor importancia de la v_n , en este caso. Para valores intermedios de $[H_2O]$ no se observa una tendencia clara. Esto puede ser atribuido a que además del balance entre v_a y v_n para el cual un aumento en la concentración de agua implica una mayor influencia de v_n y por tanto la formación de partículas más pequeñas, en este rango de concentraciones de agua aparece un mínimo en la solubilidad de la sílice, lo que induce la formación de núcleos más pequeños que darían lugar a partículas de mayor tamaño.⁴⁰

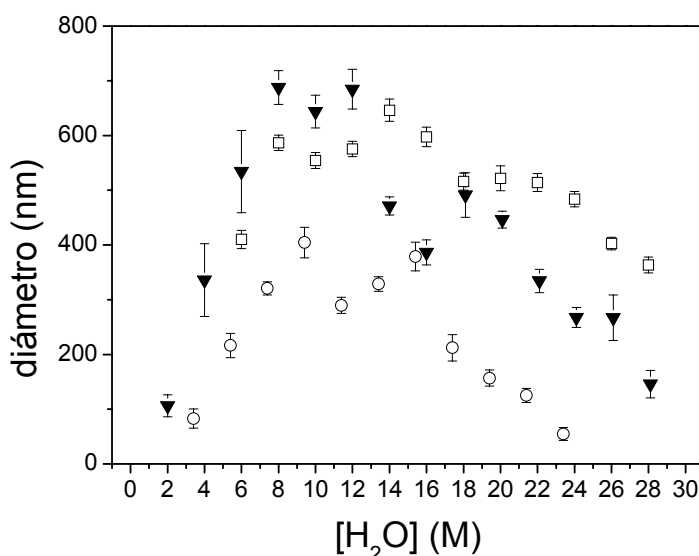


Figura 2.4. Tamaño promedio en función de la $[H_2O]$ para $[NH_3]$ s 0.35 (círculos), 0.73 (triángulos) y 1.5 M (cuadrados).

Para una concentración de Teos y agua dadas se observa que el aumento de la concentración de amoníaco induce un aumento en el tamaño final de partícula para concentraciones de agua relativamente altas. En cambio, alrededor de la concentración de agua para la cual el tamaño de partícula es máximo al aumentar la concentración de amoníaco de 0.73 a 1.50 M, el tamaño de partícula disminuye. Bogush et al.⁴⁰ observaron que para una concentración fija de agua y Teos al variar la concentración de amoníaco aparece un mínimo en la solubilidad de la sílice para $[NH_3] = 1$ M, lo que da lugar a núcleos más pequeño y por tanto partículas de mayor tamaño.

Según Lee et al.,³⁹ la distribución de tamaños depende tanto del tamaño del núcleo inicial como del potencial de interacción entre partículas. Según aumenta el tamaño del núcleo, disminuye la distribución de tamaños, al igual que ocurre cuando aumentan las interacciones entre las partículas. La variación en el tamaño del núcleo provoca un cambio más acusado en la distribución de tamaños que el cambio del potencial de interacción.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la distribución más ancha de tamaños obtenida para $[NH_3]$ de 0.73 M puede justificarse por el tamaño menor de los núcleos debido a una disminución de la solubilidad para concentraciones de agua menores a

18 M. Para $[H_2O]$ s superiores, con las que se obtiene un tamaño mayor de esfera utilizando $[NH_3] = 1.5$ M, la distribución más estrecha de tamaños para esta concentración de NH_3 puede atribuirse a un aumento del potencial de interacción entre las partículas, debido a que el aumento de $[NH_3]$ induce un aumento de la carga superficial de las partículas por el mayor grado de disociación de los grupos silanoles.

Muestra	Teos (M)	NH_3 (M)	H_2O (M)	D (nm)	σ (nm)
38	0.25	0.35	7.4	948	210
39	0.25	0.35	9.4	1088	36
40	0.25	0.35	11.4	790	24
41	0.25	0.35	13.4	688	33
42	0.25	0.35	15.4	598	14
43	0.25	0.35	17.4	520	19
44	0.25	0.35	19.4	471	20
45	0.25	0.35	21.4	387	20
46	0.25	0.35	23.4	334	15
47	0.25	0.35	25.4	299	21
48	0.25	0.35	27.4	238	19
49	0.25	0.35	29.4	116	11
50	0.25	0.35	31.4	89	23
51	0.25	0.73	12.0	1127	63
52	0.25	0.73	14.0	1062	39
53	0.25	0.73	16.1	816	39
54	0.25	0.73	18.1	514	23
55	0.25	0.73	20.1	712	33
56	0.25	0.73	22.1	626	15
57	0.25	0.73	24.1	416	16
58	0.25	0.73	26.1	454	16
59	0.25	0.73	28.1	278	25
60	0.25	0.73	30.1	144	21

Tabla 2.2. Condiciones de reacción y diámetro de esfera obtenido en presencia de NaCl (5 mM). La muestra 38 resultó con una distribución bimodal de esferas de 834 ± 73 y 1215 ± 179 .

La adición de un electrolito a la disolución inicial provoca un aumento en el tamaño final de partícula así como una disminución del rango de estabilidad del coloide.

Un aumento en la concentración de agua provoca un aumento en la estabilidad del coloide, así como un aumento en la concentración de amoníaco la disminuye (ver figura 2.5). Esto es debido a que la carga superficial de las partículas depende del grado de disociación de los grupos silanoles. Un aumento tanto en la concentración de agua como en la de amoníaco debería provocar un aumento en la carga superficial

de las partículas y por tanto, una mayor estabilidad contrariamente a lo que se observa al aumentar la concentración de amoníaco.

La desestabilización debida al aumento en la concentración de amoníaco debe ser resultado del aumento de la fuerza iónica del medio. El aumento de especies disociadas hace disminuir el espesor de la doble capa y por tanto favorece la floculación del coloide.²⁸

En el caso de baja concentración de NH_3 (0.35 M) en la zona próxima a la desestabilización del coloide, se obtienen muestras bimodales, mientras que para una concentración de NH_3 de 0.73 M pasamos de muestras monodispersas a una combinación de partículas y agregados para una $[\text{H}_2\text{O}]$ igual a 10 M.

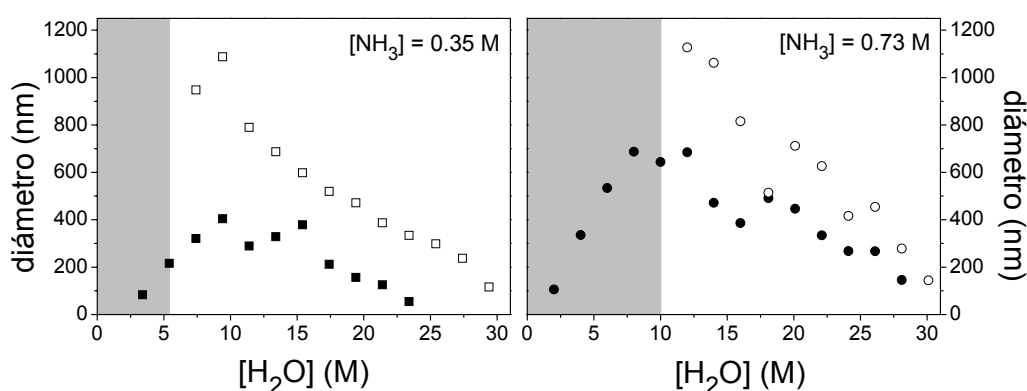


Figura 2.5. Tamaño promedio en función de la $[\text{H}_2\text{O}]$ para $[\text{NH}_3]$ s 0.35 (izquierda) y 0.73 M (derecha). En ausencia de sal (cuadrados y círculos rellenos) y en presencia de una concentración 5 mM de NaCl (cuadrados y círculos huecos). Las zonas sombreadas en gris representan sistemas coloidales inestables en presencia de NaCl 5 mM.

En presencia de NaCl (5 mM) hemos alcanzado un diámetro máximo de partícula de 1100 nm. Siguiendo con nuestro objetivo de ampliar el rango de tamaños de esferas, el siguiente paso hubiese sido un aumento en la concentración de amoníaco. Esto supondría ampliar mucho el rango de inestabilidad del coloide y las condiciones para las que obtendríamos partículas serían a altas $[\text{H}_2\text{O}]$, donde el efecto de la nucleación supera el de agregación con lo que en un principio no cabe esperar que las partículas obtenidas fuesen de tamaño superior a lo ya conseguido. Una disminución en la $[\text{NaCl}]$ a la vez que un aumento de $[\text{NH}_3]$ podría proporcionarnos lo que buscamos. No exploramos estas condiciones porque los ópalos obtenidos a partir de esferas preparadas en presencia de NaCl, al ser tratados térmicamente para proporcionarles estabilidad mecánica, perdían calidad óptica, pues se ensanchaba mucho el pico de reflexión bragg. Esto no sucede cuando los ópalos están constituidos por esferas preparadas en ausencia de NaCl.

2.3.1 Crecimiento a partir de semillas

Para obtener esferas de diámetro superior a 700 nm con una distribución de tamaños relativamente estrecha, que nos permita preparar ópalos de calidad, se utilizó la técnica de crecimiento de semillas.¹³ Esta técnica consiste en la preparación de una suspensión de partículas (semillas) y la posterior adición de Teos hasta alcanzar el tamaño deseado. Durante la hidrólisis y condensación de esta nueva cantidad de Teos, el número de partículas coloidales estables se mantiene constante y tan sólo aumenta su tamaño. Sin embargo, si la concentración del monómero monohidrolizado responsable de la nucleación supera una cierta concentración, el número de partículas estables aumenta y da lugar a muestras polidispersas.⁴¹

Giesche⁴¹ concluye que el punto más crítico en el crecimiento de las partículas es la velocidad de adición de Teos. Para bajas $[\text{NH}_3]$ y $[\text{H}_2\text{O}]$ la velocidad de crecimiento de las partículas es demasiado lenta de modo que la concentración de especies hidrolizadas aumenta de forma constante dando lugar a la formación de nuevas partículas. Por otro lado si tanto $[\text{NH}_3]$ como $[\text{H}_2\text{O}]$ son altas la velocidad aumenta, pero la suspensión se hace difícil de homogeneizar y provoca que haya altas concentraciones locales de especies hidrolizadas que da lugar a una segunda nucleación.

Muestra	V Teos ₁ (ml)	V Teos ₂ (ml)	D ₁ (nm)	σ_1 (nm)	D ₂ (nm)	σ_2 (nm)
61	1.5	0.5	577	26	653	23
62	1.5	1	577	26	708	25
63	1.5	1.5	576	22	773	25
64	1.5	2	576	22	796	40
65	1.5	2.5	571	21	794	25
66	1.5	3	571	21	842	25
67	5	5	718	24	912	33
68	5	5	709	24	912	33
69	5	12	727	33	1093	36
70	5	15	715	19	1142	31
71	5	20	726	19	1248	33
72	5	25	757	21	1382	37

Tabla 2.3. Volúmenes de Teos utilizados para la formación de semillas (V Teos₁) y su recrecimiento (V Teos₂) así como los tamaños obtenidos tanto para semillas (D₁) como partículas finales (D₂). Las condiciones de reacción para las semillas de las muestras de la 61 a la 66 fueron 0.25 M de Teos, 1.5 M de NH_3 y 8 M de H_2O . Las semillas de las muestras de la 67 a 72 se prepararon en condiciones próximas a 0.24 M Teos, 6 M de H_2O y 1.8 M de NH_3 .

Para evitar en la manera de lo posible una segunda nucleación, trabajamos con concentraciones de sílice menores de las estudiadas por Giesche para favorecer la

homogeneización de la suspensión. Se eligieron condiciones de síntesis para las cuales la relación entre v_a y v_n fuese alta, de forma que las especies hidrolizadas desaparezcan relativamente deprisa del medio de reacción evitando que lleguen a su concentración crítica y den lugar a una segunda nucleación. Se eligieron $[H_2O]$ de 6 y 8 M porque, como se puede observar en la figura 2.4 para las distintas $[NH_3]$ estudiadas, nos encontramos próximos a la relación máxima entre v_a y v_n .

Los experimentos realizados consistieron en la adición de una cierta cantidad de Teos sobre suspensiones de esferas recién sintetizadas, sin cambiar el medio de reacción. La adición de Teos para las muestras de la 61 a la 66, cuyo volumen total fue de 25 ml, se realizó en una única adición rápida, mientras que para las muestras de la 67 a la 72, cuyo volumen total fue de 93 ml, la adición se realizó desde un embudo de adición de forma lenta.

El volumen de Teos que hay que añadir, $VTeos_2$, para aumentar el diámetro de D_1 a D_2 responde a la siguiente ecuación:

$$VTeos_2 = VTeos_1 \left[\left(\frac{D_2}{D_1} \right)^3 - 1 \right] \quad (2.12)$$

donde, $VTeos_1$ es el volumen de Teos necesario para formar las semillas cuyo diámetro es D_1 . En la obtención de esta fórmula se parte de la premisa de que todo el Teos añadido crece sobre partículas ya existentes, y que la densidad de las capas crecidas es la misma que la de la semilla sobre la que crece.^{13, 26, 33}

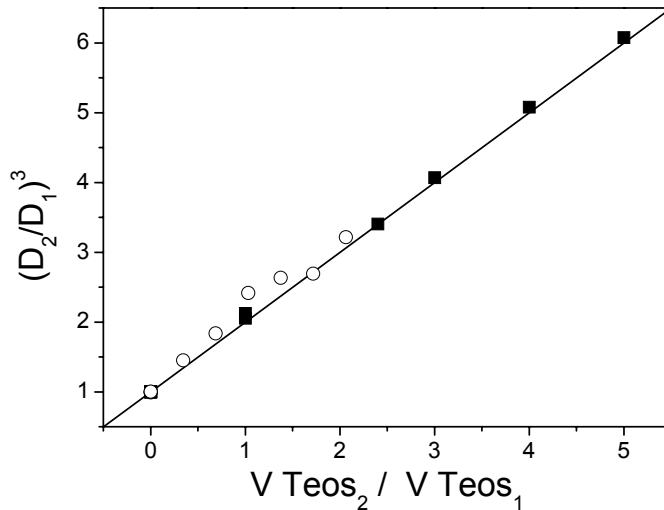


Figura 2.6. Relación entre el incremento en el tamaño de esfera con la relación de volúmenes de Teos utilizados para formarlas. Los círculos representan muestras crecidas a partir de semillas de unos 575 nm y los cuadrados muestras crecidas a partir de semillas de unos 725 nm. La línea representa los valores teóricos.

En la figura 2.6 se recogen los datos obtenidos en el recrecimiento de esferas así como los valores esperados según la ecuación 12. En general el acuerdo entre los datos experimentales y teóricos es bueno.

Esta relación nos permite fácilmente ajustando el $V\text{Teos}_2$, obtener el tamaño de esfera deseado, D_2 .

Como se observa en la figura 2.7, no todo el Teos añadido contribuyó al recrecimiento de semillas y aparecieron algunas esferas de menor tamaño. Dada la pequeña cantidad de esta segunda generación de esferas no se aprecia una disminución de D_2 con respecto a lo esperado según la ecuación 2.12. Para mejorar la calidad de las muestras y poder usarlas en la fabricación de ópalos se dejaron sedimentar, de forma que las esferas de menor tamaño que quedan por encima, puedan ser eliminadas. Este proceso se repitió hasta que el frente de caída de las esferas fue nítido.

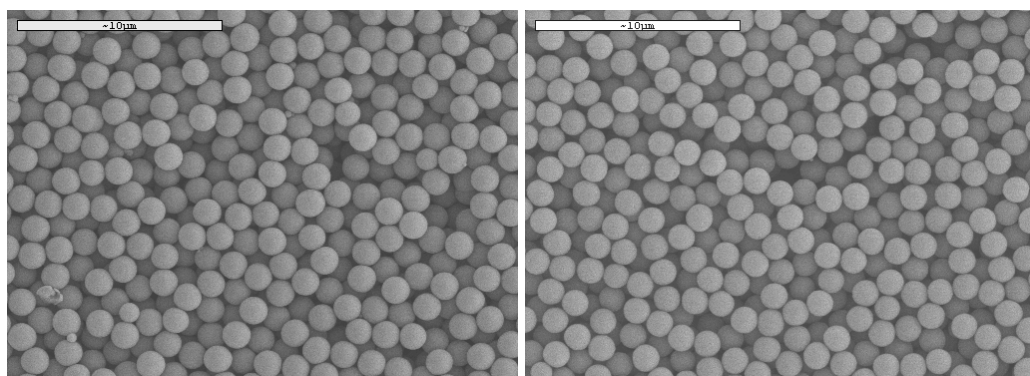


Figura 2.7. Imagen de SEM de la muestra 72 de 1382 nm.

La presencia de estas partículas debidas a una segunda nucleación indica que la adición de Teos no fue lo suficientemente lenta. Los experimentos realizados disminuyendo la velocidad de adición dieron lugar también a muestras polidispersas debido a que el Teos se hidrolizó en el embudo de adición antes de ser añadido a la suspensión. Por tanto, parece claro que el camino para mejorar la dispersión de las muestras sintetizadas, sin necesidad de decantarlas, requiere la adición sucesiva de muy pequeñas cantidades de Teos. Así mismo, dado que los valores absolutos de la desviación estándar para el crecimiento de muestras monodispersas aumentan relativamente poco, si partimos de semillas muy pequeñas y por tanto con un valor de la desviación estándar pequeño (aunque la desviación estándar relativa sea muy grande) se conseguirían muestras de una calidad muy superior. Estos puntos están siendo objeto de estudio actualmente.

2.4 Conclusiones

Se han obtenido esferas de SiO_2 con tamaños comprendidos entre 100 y 1400 nm con una distribución estrecha de tamaños.

La adición de NaCl provoca la desestabilización del coloide para concentraciones bajas de agua. El rango de desestabilización del coloide es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de amoníaco.

El tamaño de esfera aumenta en presencia de NaCl hasta casi un 3% en el caso más acusado.

El crecimiento de semillas nos permitió ampliar el rango de tamaños de 1100 a 1400 nm.

2.5 Bibliografía

- ¹ H. S. Sözüer, J. W. Haus, R. Inguva, *Phys. Rev. B*, **45**, 13962 (1992).
- ² H. Míguez, “Los ópalos como cristales fotónicos”. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2000.
- ³ A. Blanco, E. Chomski, S. Gratchak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonardo, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. Van Driel, *Nature*, **405**, 437 (2000).
- ⁴ C. J. Brinker, G. W. Scherer. “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”. Academic Press Inc., New York 1990.
- ⁵ E. Matijevic. “Science of Ceramic Chemical Processing”. Eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York 1986, pp 463-481.
- ⁶ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
- ⁷ M. T. Harris, R. R. Brunson, C. H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 397 (1990).
- ⁸ G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 1 (1991).
- ⁹ L. Jelinek, P. Dong, C. Rojas-Pazos, H. Taïbi, E. sz. Kováts, *Langmuir*, **8**, 2152 (1992).
- ¹⁰ K. Lee, J-L. Look, M. T. Harris, A. V. McCormick, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 78 (1997).
- ¹¹ R. Lindberg, G. Sundholm, G. Oye, J. Sjöblom, *Colloids Surf. A*, **135**, 53 (1998).
- ¹² A. K. Van Helden, J. W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 354 (1981).
- ¹³ G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95 (1988).
- ¹⁴ H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 189 (1994).
- ¹⁵ G. Büchel, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Adv. Mater.*, **10**, 1036 (1998).
- ¹⁶ C. Despas, A. Walcarius, J. Bessière, *Langmuir*, **15**, 3186 (1999).
- ¹⁷ F. García-Santamaría, H. Míguez, M. Ibisate, F. Meseguer, C. López, *Langmuir*, **18**, 1942 (2002).
- ¹⁸ R. K. Iler, “The Chemistry of silica”. Wiley, New York, 1979.
- ¹⁹ “The Colloid Chemistry of Silica”. *Advances in Chemistry Series 234*. Ed. H. E. Bergna. American Chemical Society, Washington 1994.
- ²⁰ H. D. Cogan, C. A. Setterstrom, *Chem. And Eng. News*, **24**, 2499 (1946).
- ²¹ B. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
- ²² K. D. Keefer, “Better Ceramics Through Chemistry”. Eds C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, North-Holland, New York, 1984, pp 15-24.
- ²³ E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, “Molecular Characterization of Composite Interfaces”. Eds. H. Ishida, G. Kumar, Plenum, New York 1985, pp 157.
- ²⁴ C. H. Byers, M. T. Harris, D. F. Williams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1916 (1987).
- ²⁵ R. Vacassy, R. J. Flatt, H. Hofmann, K. S. Choi, R. K. Singh, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 302 (2000).

- ²⁶ A. Van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij, J. Colloid Interface Sci., **154**, 481 (1992).
- ²⁷ B. V. Derjaguin, L. Landau, Acta Phisicochim. URSS **14**, 633 (1941).
- ²⁸ E. J. Verwey, J. T. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam 1948.
- ²⁹ D. W. Schaefer, MRS Bulletin, **13**, 22 (1988).
- ³⁰ P. Meakin, "On Growth and Form", Eds. H. E. Stanley, N. Ostrowsky. Martinus-Nijhoff, Boston 1986, pp 111-135.
- ³¹ T. Matsoukas, E. Gulari, J. Colloid Interface Sci., **132**, 13 (1989).
- ³² T. Matsoukas, E. Gulari, J. Colloid Interface Sci., **124**, 252 (1988).
- ³³ A. P. Philipse, Colloid Polym. Sci., **266**, 1174 (1988).
- ³⁴ V. K. La Mer, R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4847 (1950).
- ³⁵ J. Th. G. Overbeek, Adv. Colloid Interface Sci., **15**, 251 (1982).
- ³⁶ D. W. Schaefer, K. D. Keefer, Phys. Rev. Lett., **53**, 1383 (1984).
- ³⁷ D. W. Schaefer, K. D. Keefer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **72**, 277 (1986).
- ³⁸ K. D. Keefer, "Science of Ceramic Chemical Processing", Eds. L. L. Hench, D. R. Ulrich, Wiley, New York 1986, pp 131.
- ³⁹ K. Lee, A. N. Sathyagal, A. V. McCormick, Colloids Surf. A, **144**, 115 (1998).
- ⁴⁰ G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, J. Colloid Interface Sci., **142**, 19 (1991).
- ⁴¹ H. Giesche, J. Eur. Ceram. Soc., **14**, 205 (1994).

Capítulo 3

Crecimiento de Ópalos

En este capítulo se estudia la formación de ópalos artificiales tanto por sedimentación como por confinamiento de dispersiones coloidales diluidas. La cristalización de estos sistemas está altamente influenciada por el tamaño de partícula, las interacciones entre las mismas, así como con el medio y con las paredes cuando se trata de sistemas confinados. Por ello se mostrarán, aunque de forma resumida, las fuerzas que rigen la estabilidad de estos sistemas coloidales y como afectan éstas a la cristalización de dichos sistemas.

Las propiedades de la sílice coloidal vienen determinadas mayormente por las propiedades fisicoquímicas de la superficie de las partículas, que constituyen dicho coloide, en relación con el medio. Por tanto, la presencia de grupos silanoles en la superficie, principal característica de la sílice coloidal, marca el comportamiento de estos coloides.

3.1 Estabilidad de la sílice coloidal

La Teoría desarrollada por Derjaguin, Landau,¹ Verwey y Overbeek² (DLVO) describe la estabilidad de los coloides desde el punto de vista de las repulsiones electrostáticas. La fuerza neta entre las partículas en una suspensión viene determinada por el balance de las fuerzas atractivas de van der Waals y las repulsivas electrostáticas debidas a la carga superficial. La barrera repulsiva depende de dos tipos de iones que se encuentran en la doble capa: los iones determinantes de carga que controlan la carga sobre la superficie de la partícula y los contraiones que están en la disolución próximos a las partículas y que apantallan la carga de los iones determinantes del potencial.

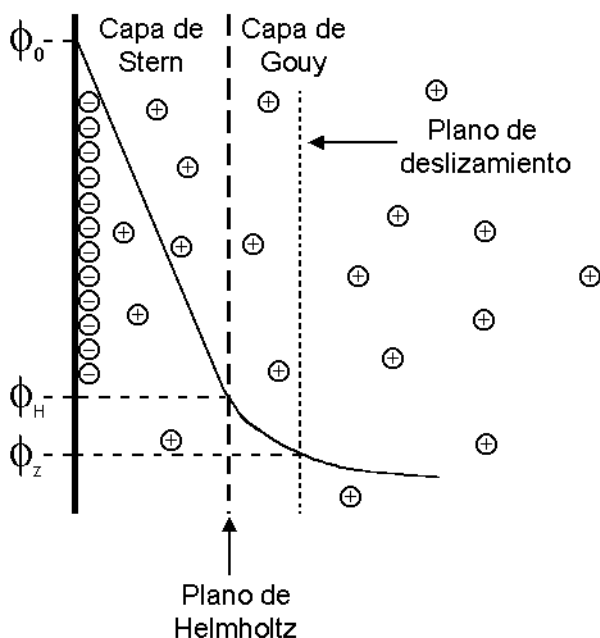


Figura 3.1. Representación esquemática de la doble capa para partículas cargadas negativamente. ϕ_0 , ϕ_H y ϕ_z son los potenciales electrostático en la superficie de la partícula, en el plano de Helmholtz y en el plano de deslizamiento respectivamente.

Para los óxidos hidrofílicos los iones determinantes de carga son los H^+ y OH^- , los cuales estabilizan la carga sobre las partículas por protonación o deprotonación de los grupos M-OH. El pH para el cual las partículas no poseen carga se denomina punto de carga cero (PCC). Cuando el $pH > PCC$ las partículas se encuentran cargadas

negativamente mientras que en caso contrario los grupos M-OH se protonan, lo que deja las partículas cargadas positivamente. Por tanto el potencial de la superficie depende del pH y este potencial atrae a los iones de carga contraria (contraiones) presentes en la disolución.

Los óxidos hidrofílicos poseen capas de moléculas de agua fuertemente adsorbidas en su superficie por enlace de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Los contraiones se encuentran fuertemente atraídos por las fuerzas de van der Waals, así como por el potencial electrostático de los iones determinantes de carga. Según la teoría DLVO, el potencial de repulsión electrostático (V_R) decae linealmente con la distancia a través de las capas de agua e iones fuertemente adsorbidas, capa de Stern, para después decaer exponencialmente en la capa de Gouy (ver figura 3.1). El potencial de repulsión electrostático en esta última capa, decae con la distancia a la partícula (h) aproximadamente de acuerdo con:

$$V_R \propto e^{-k(h-H)} \quad (3.1)$$

donde H es la distancia entre la superficie de la partícula y el plano de Helmholtz, $1/k$ es la distancia de apantallamiento de Debye-Hückel y k viene dada por:

$$k = \sqrt{\frac{F^2 \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}} \quad (3.2)$$

donde F es la constante de Faraday, ε_0 es la permitividad del vacío, ε es la constante dieléctrica del disolvente, y c_i y z_i son la concentración y valencia de los contraiones de tipo i . Cuando la distancia de apantallamiento es grande (k pequeña) el potencial de repulsión se extiende a grandes distancias; esto ocurre cuando la concentración de contraiones es pequeña, mientras que cuando esta concentración aumenta, el potencial decae más rápidamente con la distancia. Dado que la fuerza de repulsión es proporcional a la variación del potencial con la distancia,

$$F_R = \frac{dV_R}{dh} \propto k \cdot e^{-k(h-H)} \quad (3.3)$$

ésta aumenta al añadir cantidades pequeñas de electrolito (F_R proporcional a k) mientras que la presencia de cantidades mayores de contraiones hace que la doble capa colapse (el término exponencial supera al lineal), ya que se elimina la repulsión.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un coloide las partículas cargadas se desplazan hacia el electrodo de carga opuesta (electroforesis) arrastrando la capa de Stern y parte de la capa de Gouy mientras que la parte de la doble capa más alejada de la partícula se desplaza al electrodo opuesto. El plano de deslizamiento delimita la parte del fluido que se desplaza con la partícula del que fluye libremente. La velocidad de las partículas sometidas a un campo eléctrico depende del potencial en el plano de deslizamiento, denominado potencial zeta (ϕ_z). La estabilidad de los

coloides está relacionada con el valor ϕ_z . En general se puede decir que la estabilidad de los coloides requiere que ϕ_z sea superior a 30 ó 50 mV.

Como ya se ha mencionado anteriormente la estabilidad de estos coloides depende del balance entre la fuerza electrostática de repulsión y las fuerzas atractivas de van der Waals, que son las responsables de la floculación de los coloides. Para dos placas planoparalelas infinitas³ separadas una distancia h , el potencial atractivo es:

$$V_A = \frac{-A}{12 \cdot \pi \cdot h^2} \quad (3.4)$$

donde A es la constante de Hamaker, que es una propiedad del material, cuya magnitud es del orden de 10^{-19} a 10^{-20} J y que depende principalmente de ϵ . La dependencia de esta fuerza con la distancia cambia de $V_A \propto -1/h^6$ para átomos a $V_A \propto -1/h^2$ para placas; para esferas, la fuerza involucra una función logarítmica que decae más lentamente que para placas a cortas distancias (comparables al radio de la esfera) y mucho más rápidamente a grandes distancias.⁴ Debido a la pequeña dependencia de V_A con h , el alcance de las fuerzas atractivas es superior a los nanómetros.

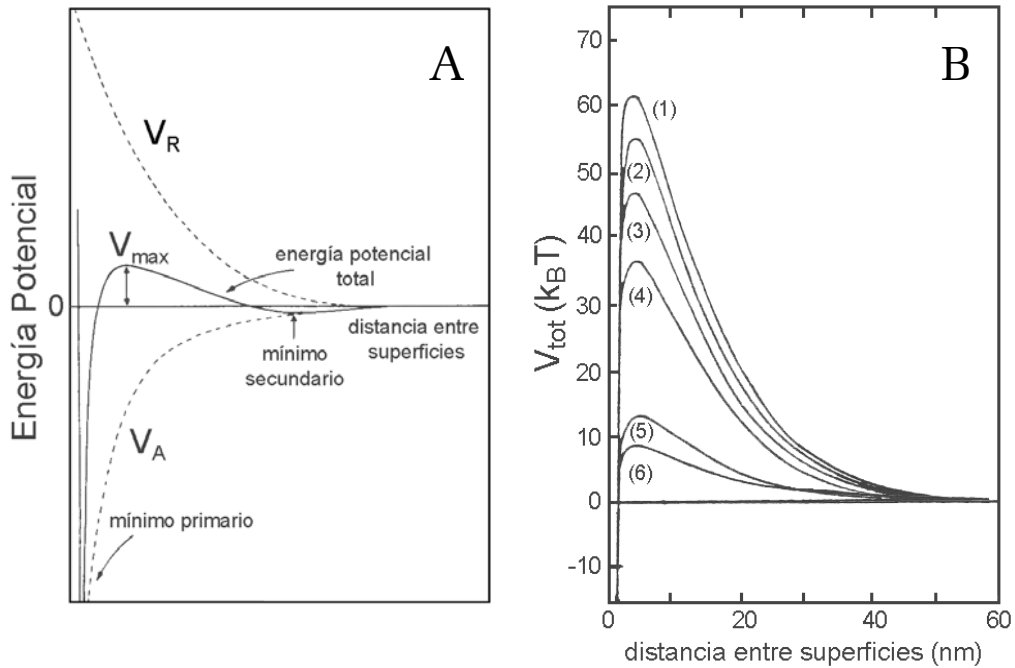


Figura 3.2. A: Energía potencial según DLVO. Donde V_A es el potencial atractivo de van der Waals, V_R es el potencial electrostático de repulsión y V_{max} es la barrera de repulsión. B: Curvas teóricas de energía potencial frente a la distancia de separación de dos partículas esféricas de radios a_1 y a_2 con $\phi_0 = 35.86$ mV, $A = 5 \times 10^{-20}$ J, $1/k = 10^{-6}$ cm⁻¹, $\epsilon = 78.5$. Para $a_1 = 125$ nm, $a_2 = 125$ nm (1), 100 nm (2), 75 nm (3), 50 nm (4), 12.5 nm (5), $a_1 = a_2 = 12.5$ nm (6). Extraídas de la referencia 5.

En la figura 3.2 A se muestra el esquema de potencial DLVO. Se observa como cerca de las partículas hay un mínimo de potencial, debido a la mayor importancia de las fuerzas atractivas de van der Waals. Cuando nos alejamos de la partícula aparece un máximo (barrera de repulsión) debido a las interacciones electrostáticas de las dobles capas. Si la barrera es mayor que $\sim 10 k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura, las colisiones provocadas por el movimiento Browniano generalmente no superarán la barrera de repulsión y no se produce la agregación. Algunos sistemas presentan un mínimo secundario, lo que indica que flocculan débilmente y los agregados formados pueden dispersarse mediante agitación o sonicación.

La figura 3.2 B refleja la importancia que tiene el tamaño de la partícula en la estabilidad: para potenciales superficiales iguales, la barrera de repulsión aumenta con el tamaño de la partícula.⁵ Este efecto se debe a la diferente dependencia de V_A y V_R con respecto al tamaño de la partícula. Otros factores que influyen en la magnitud de la barrera de repulsión son el valor del potencial superficial de la partícula (ϕ_0), el alcance de las fuerzas repulsivas, es decir la distancia de apantallamiento de Debye-Hückel ($1/k$) y el valor de la constante de Hamaker. El aumento tanto de ϕ_0 como de $1/k$, provoca el aumento de la barrera de repulsión, mientras que un incremento de A aumenta la inestabilidad del coloide. Por tanto variaciones en el pH, que modifican la carga superficial de las partículas (ϕ_0) cambian la estabilidad del coloide. Cuando ϕ_0 disminuye (al disminuir el pH) aumenta la desestabilización del coloide. También se observa una menor estabilidad de estos sistemas al añadir iones al medio. Estos apantallan la carga superficial de las partículas, llegando a provocar el colapso de la doble capa.

ϕ_0 también cambia al variar el disolvente,⁶ y con ello la polaridad del medio. La disminución de la polaridad da lugar a un menor grado de disociación de los grupos Si-OH,^{7,8} y, por tanto a un menor ϕ_0 . Así mismo, el apantallamiento de la carga también aumenta debido a la menor constante dieléctrica del medio (ecuación 3.2). Ambos efectos inducen el aumento de la desestabilización del coloide. Dado que los distintos disolventes poseen constantes de Hamaker (A) diferentes, la fuerza atractiva de van der Waals cambia de un sistema a otro.

La teoría DLVO predice cualitativamente la desestabilización de los coloides al disminuir ϵ , hecho que ha sido comprobado para algunos sistemas.⁹

3.2 Sedimentación de la sílice coloidal

La sedimentación natural ha demostrado ser un procedimiento adecuado para la obtención de ópalos artificiales para esferas de sílice de diámetros comprendidos entre 200 y 550 nm.¹⁰ Las partículas coloidales sometidas al campo gravitatorio se comportan de acuerdo con la ley de Stokes, siempre y cuando no interaccionen entre sí. Según esta ley, una concentración de esferas suficientemente diluida como para evitar colisiones entre partículas durante la sedimentación permite que éstas caigan a una velocidad constante, que depende del balance entre la fuerza gravitatoria, la fuerza de fricción y el empuje determinado por la ley de Arquímedes.

$$v_s = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot D^2}{18 \cdot \eta} \quad (3.5)$$

De la ecuación 3.5 obtenemos que la velocidad de sedimentación de Stokes (v_s) es proporcional a la diferencia de densidades de las partículas y el medio ($\Delta\rho$), la gravedad (g) y al diámetro de las partículas al cuadrado (D^2), e inversamente proporcional a la viscosidad del medio (η). La ecuación 3.5 es válida para concentraciones pequeñas en las que no existe interacción partícula-partícula. Cuando la fracción de volumen de las partículas (ϕ) aumenta, disminuye la velocidad de sedimentación,¹¹ como queda reflejado en la ecuación 3.6.

$$v(\phi) = v_s \cdot (1 - \phi)^6 \quad (3.6)$$

Las velocidades de sedimentación de suspensiones acuosas de esferas de sílice con tamaños comprendidos entre 200 y 550 nm, suficientemente diluidas, se ajustan perfectamente a la ley de Stokes,^{12,13} por lo que pueden considerarse como esferas duras efectivas.

Otro parámetro a tener en cuenta en la obtención de ópalos artificiales es la agitación térmica, ya que la velocidad de cristalización (v_c) es proporcional al coeficiente de difusión, que a su vez depende de la agitación térmica.¹¹ Lo que indica que la cristalización de un sedimento amorfo depende de la capacidad que tengan las partículas para difundir por él hasta encontrar sus posiciones de mínima energía.

El número de Peclet (P) nos permite estimar la importancia de la gravedad, ya que nos da la relación entre el tiempo que le lleva a una partícula caer una distancia igual a su radio (R) y el tiempo que le lleva difundir la misma distancia, o lo que es lo mismo la relación entre la energía gravitatoria y la térmica y cuya expresión es:

$$P = \frac{v \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot R}{k_B \cdot T} \quad (3.7)$$

donde v es el volumen de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para sedimentaciones en agua, que dieron lugar a sedimentos cristalinos, de partículas de sílice ($\rho=2.04$ g/ml)¹⁴ de diámetros comprendidos entre 200 y 550 nm el número de Peclet fue menor que 0.01.

La velocidad de sedimentación tiene una gran importancia en la formación de sedimentos cristalinos, ya que si ésta supera la velocidad de cristalización se obtienen sedimentos vítreos.¹⁵ La disminución de la velocidad de sedimentación por aplicación de un campo eléctrico ha permitido obtener ópalos artificiales formados por esferas de sílice de hasta 870 nm.¹⁶

Como se ha visto en el apartado anterior, el aumento del tamaño de la partícula induce un aumento en la magnitud de la barrera de repulsión y con ello las interacciones entre esferas que ya no pueden ser consideradas como esferas duras

efectivas. La intensidad y lo abrupto de las repulsiones entre las partículas cargadas se puede ajustar en un amplio rango entre sus límites teóricos, según se comporten como esferas duras o como componentes de un plasma, variando la densidad de número de las partículas $n = 3\phi/4\pi R^3$, la carga de la partícula y la concentración de electrolito que apantalla la carga, c .¹⁷ Como queda reflejado en la ecuación 3.1 el potencial de repulsión varía drásticamente con la inversa de la distancia de apantallamiento. Para valores altos de k , el alcance del potencial es pequeño y se comportan como esferas duras, mientras que cuando $k \rightarrow 0$ se aproxima a potenciales de Coulomb de largo alcance dando lugar a un plasma.

Los cálculos de factores de estructura han mostrado que el empaquetamiento cúbico compacto (fcc, del inglés face centred cubic) es el más favorable para esferas duras, aunque la diferencia de energía entre esta estructura y la hexagonal compacta (hcp, del inglés hexagonal close packed) es nula, la entropía lo favorece.¹⁸⁻²⁰ Por otro lado, las esferas cargadas pueden dar lugar a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc, del inglés body centred cubic) a partir de una fcc, cuando las interacciones son de largo alcance (valores de k pequeños) y la temperatura baja.²¹⁻²⁴ Duijneveldt et al.²⁵ observaron que los sedimentos constituidos por esferas cargadas sólo cristalizan en su parte superior al cabo de unas semanas, dada la baja movilidad de estas partículas en los sedimentos, y que aunque el crecimiento no se detiene, éste se hace muy lento al aumentar ϕ . Estos resultados eran previsibles a la vista de los estudios previos realizados sobre la dependencia de la cinética de cristalización tanto de esferas cargadas²⁶⁻²⁸ como de esferas duras.²⁹⁻³¹

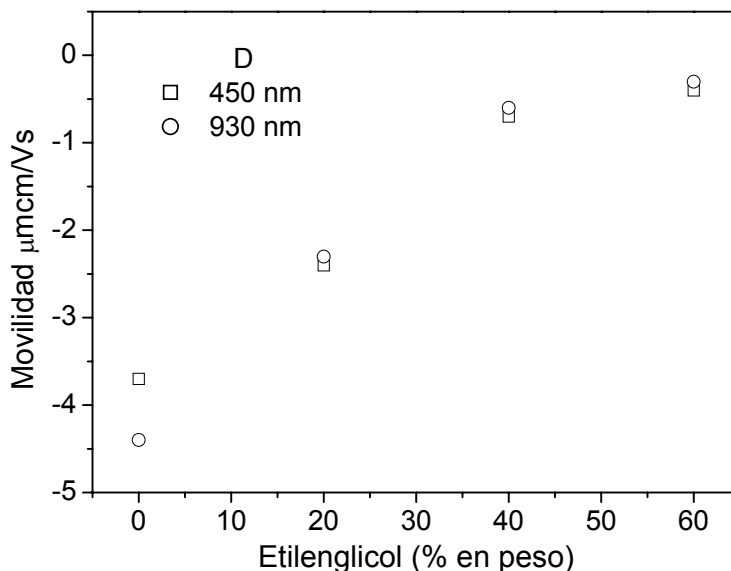


Figura 3.3. Medidas de movilidad para dos muestras de distinto tamaño en función de la composición del medio. La concentración de partículas fue 0.01 % en peso y la de electrolito soporte (KNO_3) 0.01 M.

En nuestro caso, las sedimentaciones llevadas a cabo en agua de esferas de diámetro superior a 600 nm dieron lugar a sedimentos análogos a los obtenidos por

Duijneveldt et al.,²⁵ en los que tan sólo unas pocas capas de la parte superior muestran una estructura fcc. Esto, junto con el incumplimiento de la ley de Stokes, indica que las partículas de tamaños superiores al mencionado ya no pueden ser consideradas como esferas duras efectivas. Por tanto, hemos usado en este caso medios con menor constante dieléctrica para disminuir la carga superficial³² y aumentar el apantallamiento de la misma, haciendo que las partículas tengan un comportamiento más parecido al de las esferas duras. Esto queda reflejado en las medidas de movilidad recogidas en la figura 3.3, donde se aprecia que la respuesta a un campo eléctrico externo disminuye al aumentar la proporción de etilenglicol en el medio dispersor, es decir, la carga superficial de las partículas disminuye. Estas medidas se realizaron en un equipo Coulter Delsa 440.*

A la hora de elegir el medio no sólo tuvimos en cuenta su ϵ , sino que, como la cristalización de esferas duras depende en gran medida de la relación entre las velocidades de cristalización y sedimentación (v_c y v_s) tuvimos en cuenta los valores del número de Peclet para nuestro sistema. Elegimos utilizar mezclas de etilenglicol y agua, dado que nos permitían ajustar la velocidad de sedimentación para esferas de gran tamaño, entre los límites óptimos observados para partículas pequeñas en agua.¹² Además, como se ha mencionado en el apartado anterior el cambio del medio también afecta a las fuerzas atractivas de Van der Waals. Éstas disminuyen al aumentar la proporción de etilenglicol, dado que la diferencia de índices de refracción entre las partículas y el medio, así lo hace. Okubo³³ ha mostrado que el balance de las fuerzas repulsivas y atractivas para esferas de sílice, disminuye con el aumento en la composición de etilenglicol. Al disminuir la interacción entre las partículas, aumentando el contenido de etilenglicol, la velocidad de cristalización ha de aumentar.²⁵

Suspensiones de esferas de $\phi \approx 0.005$ se dejaron sedimentar en tubos de polimetilmetacrilato de diámetro 2 cm sobre una superficie del mismo material cuya rugosidad era menor de 50 nm. La masa de sílice siempre se mantuvo alrededor de 180 mg y el medio dependió del tamaño de esfera a sedimentar. Esferas de $D < 500$ nm se sedimentaron en agua, para $500 < D < 750$ nm las sedimentaciones se realizaron en mezclas de etilenglicol y agua de riqueza entre 30 y 40 % de etilenglicol, para $750 < D < 1100$ nm la riqueza fue del 60% de etilenglicol en agua, y para $1100 < D < 1300$ nm del 79%. El aumento en la concentración de etilenglicol disminuye la ϵ de la mezcla, y por tanto la carga de las esferas se ve más apantallada. Con el aumento del diámetro de las esferas se hace necesario aumentar la cantidad de etilenglicol en la mezcla para hacer disminuir su mayor barrera de repulsión.⁵ Una vez sedimentadas las esferas se eliminó parte del disolvente y los tubos de sedimentación se introdujeron en una estufa a 60 °C. Las muestras sedimentadas en agua se mantuvieron a esa misma temperatura hasta que se secaron. Para aquellas muestras en las que se usaron mezclas de etilenglicol y agua, la temperatura se elevó a 80 °C tras pasar un día a 60 °C. Una vez seco el sedimento se retiró el sustrato, y la muestra fue sinterizada a 950 °C durante 3 horas para conferirle estabilidad mecánica.³⁴

* Agradecimientos al Profesor C. J. Serna y las doctoras N. Núñez y P. Morales por su colaboración en la realización de las medidas de movilidad.

3.3 Caracterización estructural de los sedimentos

El orden del sedimento se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy. Equipo JEOL 6300) y espectroscopía óptica de transmisión y reflectancia.

Todos los sedimentos obtenidos fueron analizados por SEM para estudiar la calidad de su estructura cristalina. En todas las muestras analizadas (ver por ejemplo figura 3.4) podemos descartar la formación de una estructura bcc, ya que la cara triangular compacta que muestran todos los sedimentos sólo es compatible con empaquetamientos compactos bien sean fcc o hcp. Esto pone de manifiesto que la carga superficial de las esferas sedimentadas en mezclas de etilenglicol y agua se encuentra muy apantallada y por tanto su estructura más estable es la fcc. Dado que cuanto más apantallada está la carga más se asemeja al comportamiento de esferas duras, no podemos descartar que se ordenen en una estructura hcp, ya que la diferencia energética entre ambas estructuras cristalinas (fcc y hcp) es nula en el caso de esferas duras, si bien la diferencia entrópica aunque muy pequeña (por debajo del $k_B T$) favorece la formación de una estructura fcc. Por tanto sería posible encontrar una mezcla de estructuras fcc y hcp.³⁵

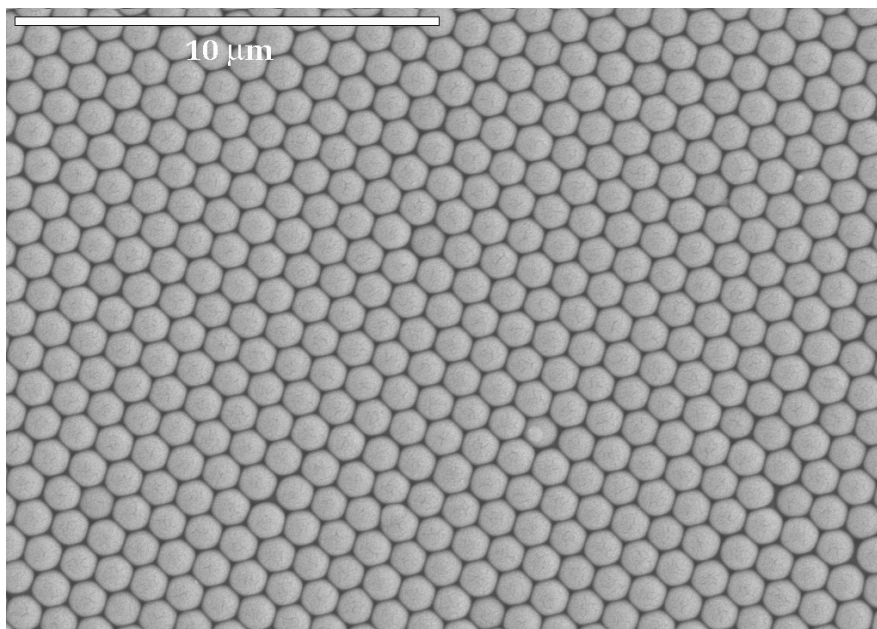


Figura 3.4. Imagen de SEM de la superficie externa de un sedimento sinterizado formado por esferas de sílice de 1 μm.

La diferencia entre la fcc y la hcp consiste en que, tras el apilamiento de dos capas de esferas A y B, la tercera puede colocarse en la misma posición que la primera, dando lugar a una estructura hcp o colocarse sobre las otras posiciones disponibles formando entonces una estructura fcc.

El estudio de las caras internas de los ópalos artificiales nos permitió determinar la estructura cristalina de los mismos. Las caras cristalinas observadas sólo son compatibles con la estructura fcc. Se han observado caras internas de simetría cuadrada, que corresponden a caras cristalográficas de la familia $\{100\}$ (figura 3.5 A), únicamente compatibles con la estructura fcc. También se han observado caras internas con simetría rectangular (figura 3.5 B) cuya relación de distancias es $\sqrt{2}$ y por tanto corresponde a una estructura fcc.³⁶ Además, la presencia de planos de red triangular observados en las superficies internas confirman que se trata de una estructura fcc (figura 3.5 C y D).

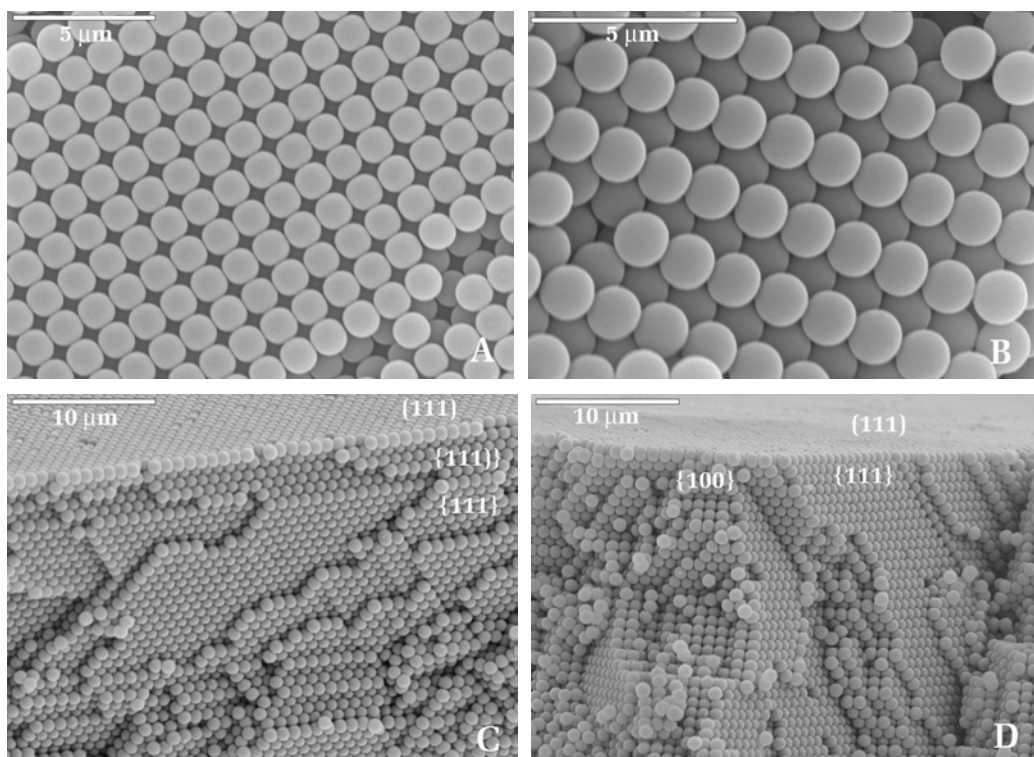


Figura 3.5. Imágenes de SEM de distintas caras cristalinas. A: cara $\{100\}$, B cara $\{110\}$ de un ópalo formado por esferas de 1.26 μm. C: orientación relativa de distintos planos $\{111\}$ con respecto a la superficie de crecimiento (111), D: Orientación relativa de los planos $\{100\}$ y $\{111\}$ con respecto a la superficie de crecimiento (111) de un ópalo formado por esferas de sílice de 1 μm.

En la figura 3.5 C se observa en la parte superior la cara superficial de simetría (111) y planos de la misma simetría triangular en caras internas. Los planos internos de simetría $\{111\}$ forman ángulos de 109.5° ó 70.5° con respecto al plano superficial (111). En la figura 3.5 D se observa además de los planos de simetría $\{111\}$, tanto superficial (en parte superior) como internos, un plano de simetría $\{100\}$ que forma un ángulo de 125.3° con respecto al plano superficial. Todas estas evidencias ponen de manifiesto una cristalización en estructura fcc. El análisis estructural de todos los sedimentos obtenidos, tanto en agua como en las distintas mezclas de etilenglicol y agua, dieron el mismo resultado y nos permiten afirmar que la estructura de los

ópalos artificiales obtenidos es la misma que presentan los ópalos naturales,³⁷ es decir una estructura fcc.

En la figura 3.6 A se muestran distintas terrazas de planos $\{111\}$ correspondientes a caras internas de un ópalo formado por esferas de $0.39\ \mu\text{m}$ sedimentadas en agua, quedando de manifiesto la coherencia del cristal a larga distancia.

La figura 3.6 B corresponde a un ópalo obtenido por sedimentación de esferas de $0.55\ \mu\text{m}$ en una mezcla al 40% en peso de etilenglicol en agua, y en ella se pueden observar distintas facetas correspondientes a la estructura fcc. En las figuras 3.6 C y D se pueden observar el mismo tipo de empaquetamiento en ópalos formados por esferas de $0.93\ \mu\text{m}$ y $1.26\ \mu\text{m}$ sedimentadas en medios mucho más ricos en etilenglicol.

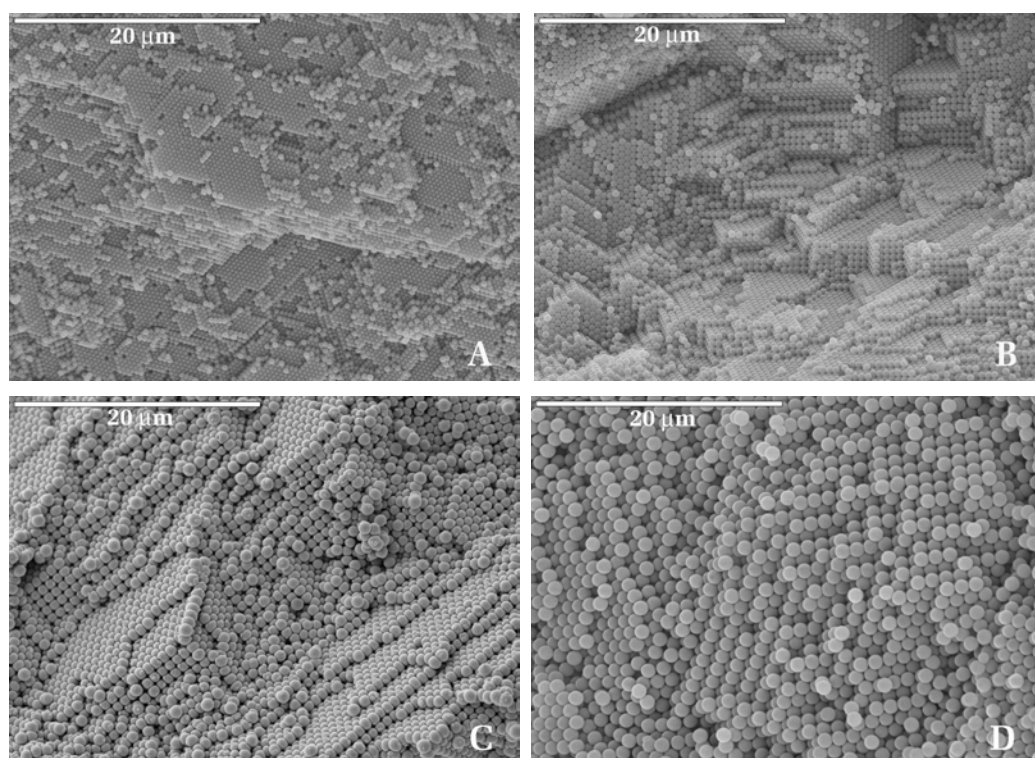


Figura 3.6. Imágenes de SEM a 3000 aumentos de ópalos obtenidos por sedimentación en agua de esferas de $0.39\ \mu\text{m}$ (A), y en mezclas de etilenglicol y agua: al 40% para esferas de $0.55\ \mu\text{m}$ (B), al 60% para esferas de $0.93\ \mu\text{m}$ (C) y al 79% para esferas de $1.26\ \mu\text{m}$ (D).

Los sedimentos obtenidos muestran defectos análogos a los observados en cristales atómicos, como vacantes, dislocaciones y defectos de apilamiento. El número de defectos de apilamiento podría controlarse teniendo en cuenta que su número disminuye con la velocidad de cristalización³⁵ y con el tiempo,³⁸ si bien este proceso puede llevar de meses a años.

3.4 Cristalización de partículas en espacios confinados

Un claro rasgo distintivo de suspensiones de partículas cargadas es el hecho de que al enfrentarse a paredes también cargadas, éstas últimas inducen la formación de cristales orientados con sus planos de empaquetamiento más densos paralelos a la pared.³⁹ En el crecimiento de los cristales, primero se forma una capa fluida próxima a la pared que posteriormente cristaliza capa a capa⁴⁰ a fracciones de volumen menores de las observadas en procesos de cristalización homogénea.⁴¹ Las repulsiones a las que está sometida una partícula, debidas tanto a la pared como a otras partículas, se minimizan por la formación de planos de máxima densidad (111) paralelos a las paredes, para los casos en que la estructura fcc sea la más favorecida. Monovoukas y Gast⁴² observaron que cuando aumenta el espesor de la celda y las paredes se distancian, aparecen cristales cuyas caras (111) forma un pequeño ángulo con respecto a la pared e incluso llegan a tener la cara (110), que forma 35.3° con respecto a la cara (111), paralela a aquella. Las dimensiones de la celda además de influir en la orientación de los cristales puede también afectar la estructura cristalográfica de los mismos. Van Winkle y Murray⁴³ observaron que partículas altamente cargadas, cristalizan en estructura de simetría hexagonal, cuando las paredes se encuentran suficientemente próximas. Esto sucede a pesar de que la estructura cristalográfica más estable para estos sistemas sea la bcc.

Como ya se ha comentado en el apartado 3.2 las esferas de sílice coloidal que hemos preparado se comportan como esferas cargadas bastante apantalladas dando lugar a sedimentos con estructura fcc independientemente del medio utilizado, si bien la velocidad de cristalización se ve considerablemente afectada por él.²⁵ Nuestros resultados indican que los ópalos obtenidos mediante el confinamiento en celdas del tipo utilizado por Xia et al.^{44,45} cristalizan en estructura fcc. Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de la pared cargada favorece la formación de planos de alta densidad, como son los planos (111) paralelos a las paredes. Por otro lado, dado que en sistemas confinados la cristalización comienza a valores menores de ϕ la movilidad de las partículas no se ve tan reducida en estos casos y sólo para tamaños de partícula superiores a 0.9 μm se hace necesario cambiar el medio, dado que aparecen zonas desordenadas al usar suspensiones acuosas.

Las celdas de confinamiento⁴⁵ utilizadas (ver figura 3.7 A) estaban formadas por dos placas plano paralelas de vidrio o cuarzo, de dimensiones $\sim 3.75 \times 2.5 \text{ cm}^2$, a una de las cuales se le había hecho un pequeño orificio de $\sim 1 \text{ mm}$ alrededor del cual se pegó con resina epoxi de secado rápido (Epoxi de 5 Minutos, Devcon) un pequeño tubo de $\sim 5 \text{ mm}$ de diámetro. Estas placas se encontraban separadas por un marco rectangular de Politereftalato de Etileno (PET) cuyo espesor fue 6, 13, 23 ó 50 μm . Esta estructura se mantiene unida con clips de tipo pinza.

Tanto las placas como la película de PET se limpiaron con acetona e isopropanol para eliminar cualquier resto orgánico, y por último se trataron con agua desionizada para eliminar cualquier resto de los disolventes anteriores. Manteniendo mojados tanto las placas como el polímero se cierra la celda con los clips, ya que cuando éstas se cierran estando el material seco, en bastantes ocasiones, al introducir el coloide o

bien agua en la celda se forman burbujas de aire que son difíciles de eliminar incluso desgasificando las celdas en un desecador conectado a una bomba rotatoria.

Al cerrar las celdas estando el material mojado no podemos evitar las películas de agua en las interfaces. Esto hace que todos los ópalos artificiales obtenidos de esta forma sean de espesor superior al de la película de PET, además de favorecer el flujo del coloide a través de la celda ya que no es un sistema completamente estanco.

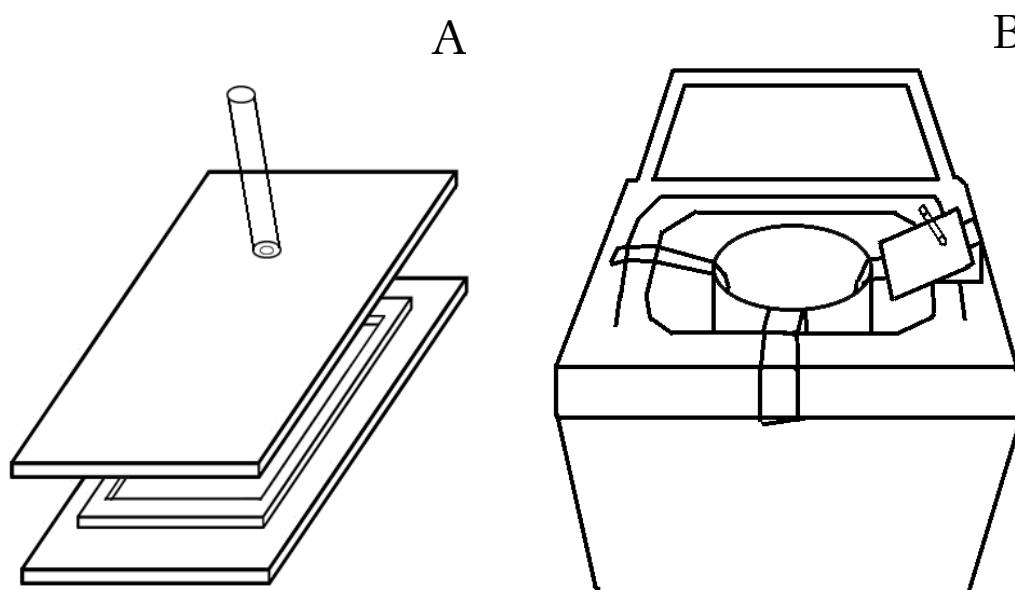


Figura 3.7. A: Esquema de la celda de confinamiento. B: Esquema del montaje del experimento de cristalización en espacios confinados.

La concentración de las suspensiones se fijó en $\phi \sim 0.01$ y el medio dispersivo utilizado fue agua y mezclas de etilenglicol y agua ($\sim 40\%$ en peso de etilenglicol) para partículas menores y mayores de $0.9 \mu\text{m}$ respectivamente.

Una vez que se ha introducido la suspensión de sílice coloidal a través del tubo se deja la celda sobre un baño de ultrasonidos (ver figura 3.7 B). La celda se coloca ligeramente inclinada para favorecer la formación de un material compacto en la parte más baja de la misma. La propagación de las ondas de ultrasonidos a través de las “cintas” sobre las que se encuentran las celdas, aportan una agitación que hemos observado que ayuda a una mejor cristalización de las muestras. Una vez producida la cristalización se elimina el agua o la suspensión que queda en el tubo y se deja secar durante un día al aire para posteriormente introducir las celdas en un desecador y mantenerlas allí al menos una semana. La utilización de estas celdas de confinamiento nos ha permitido obtener ópalos formados por esferas de diámetros comprendidos entre 0.3 y $1.26 \mu\text{m}$.

3.5 Caracterización estructural de los ópalos obtenidos por confinamiento

Al igual que hicimos con las muestras obtenidas por sedimentación, los ópalos obtenidos por confinamiento se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

En la figura 3.8 se observa como el proceso de secado fractura las muestras y las deja constituidas por dominios de muy diverso tamaño. Así mismo, se observa como en ocasiones al abrir la celda, algunas esferas y a veces unas pocas capas se quedan adheridas a la superficie superior. Esto permite ver que la simetría triangular de la superficie se extiende a las capas inferiores.

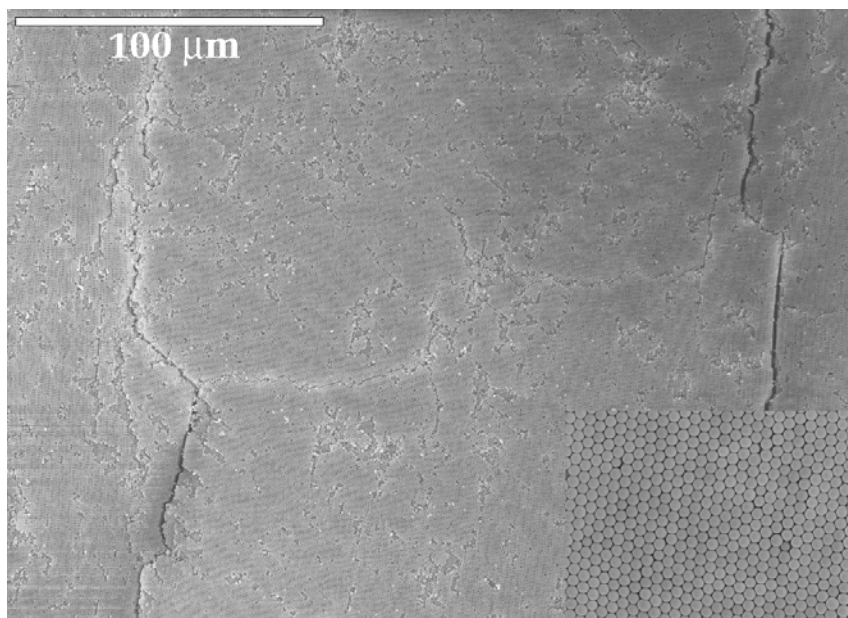


Figura 3.8. Imagen de SEM de la superficie externa de un ópalos de $\sim 50 \mu\text{m}$ de espesor formado por esferas de sílice de $0.82 \mu\text{m}$.

Las imágenes de las caras internas de las muestras (figuras 3.9 y 3.10) indican que al igual que ocurre con los ópalos obtenidos por sedimentación, la estructura cristalográfica que adoptan las partículas es fcc. Las figuras 3.9, tanto A como B, muestran amplios dominios de simetría $\{111\}$ correspondientes a caras internas del cristal.

En la figura 3.10 A se observan todos los rasgos distintivos de una estructura fcc, tanto planos de simetría $\{111\}$ formando ángulos de 109.5° y 70.5° con respecto a la superficie de crecimiento, como planos $\{110\}$ cuya relación de las distancias del rectángulo es $\sqrt{2}$, así como planos de simetría $\{100\}$ que en el caso de empaquetamientos compactos es únicamente compatible con una estructura fcc.

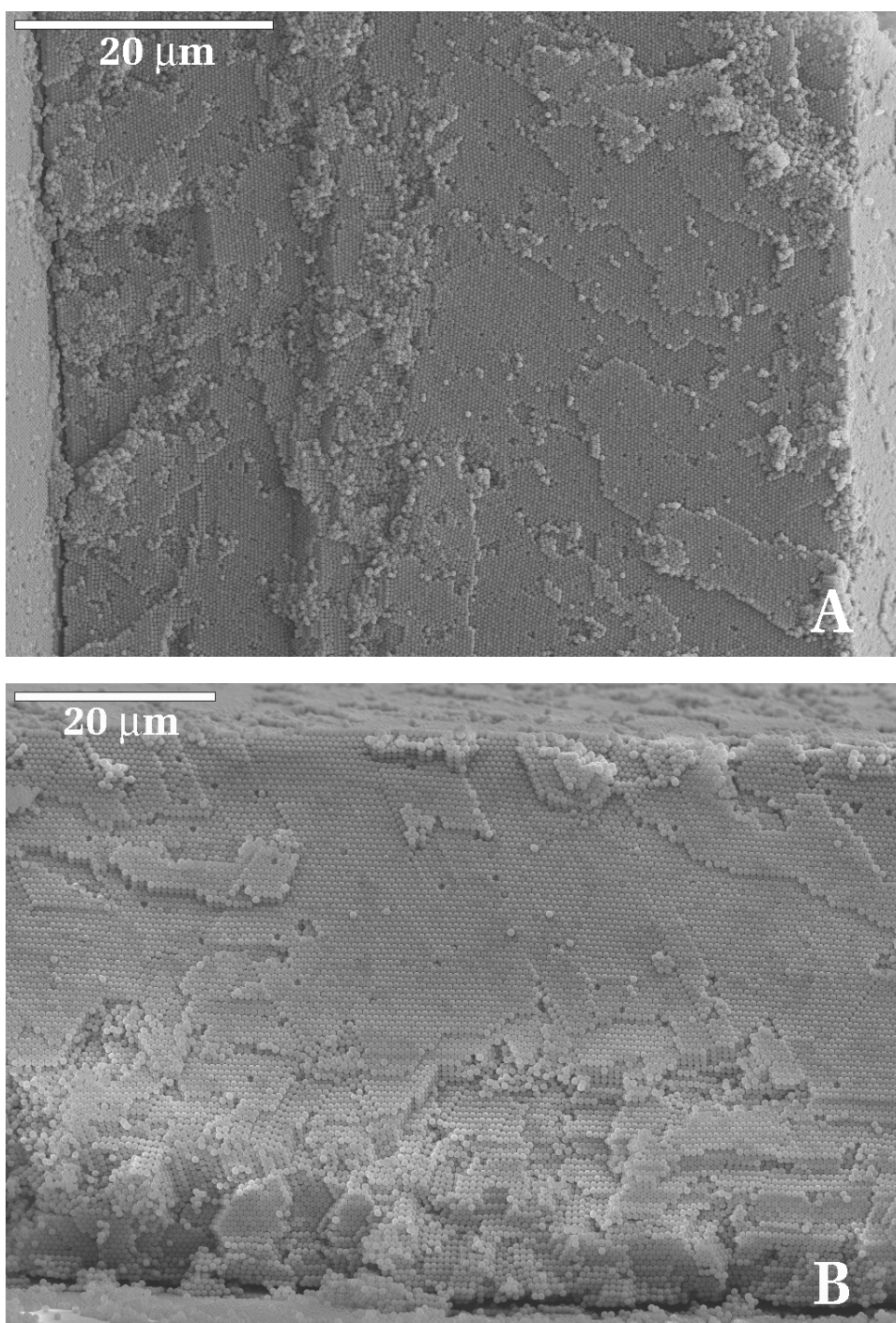


Figura 3.9. Imágenes de SEM de muestras obtenidas en celdas fabricadas con PET de 50 μm de espesor. A: Ópalo formado por esferas de 0.32 μm. B: Ópalo formado por esferas de 0.69 μm.

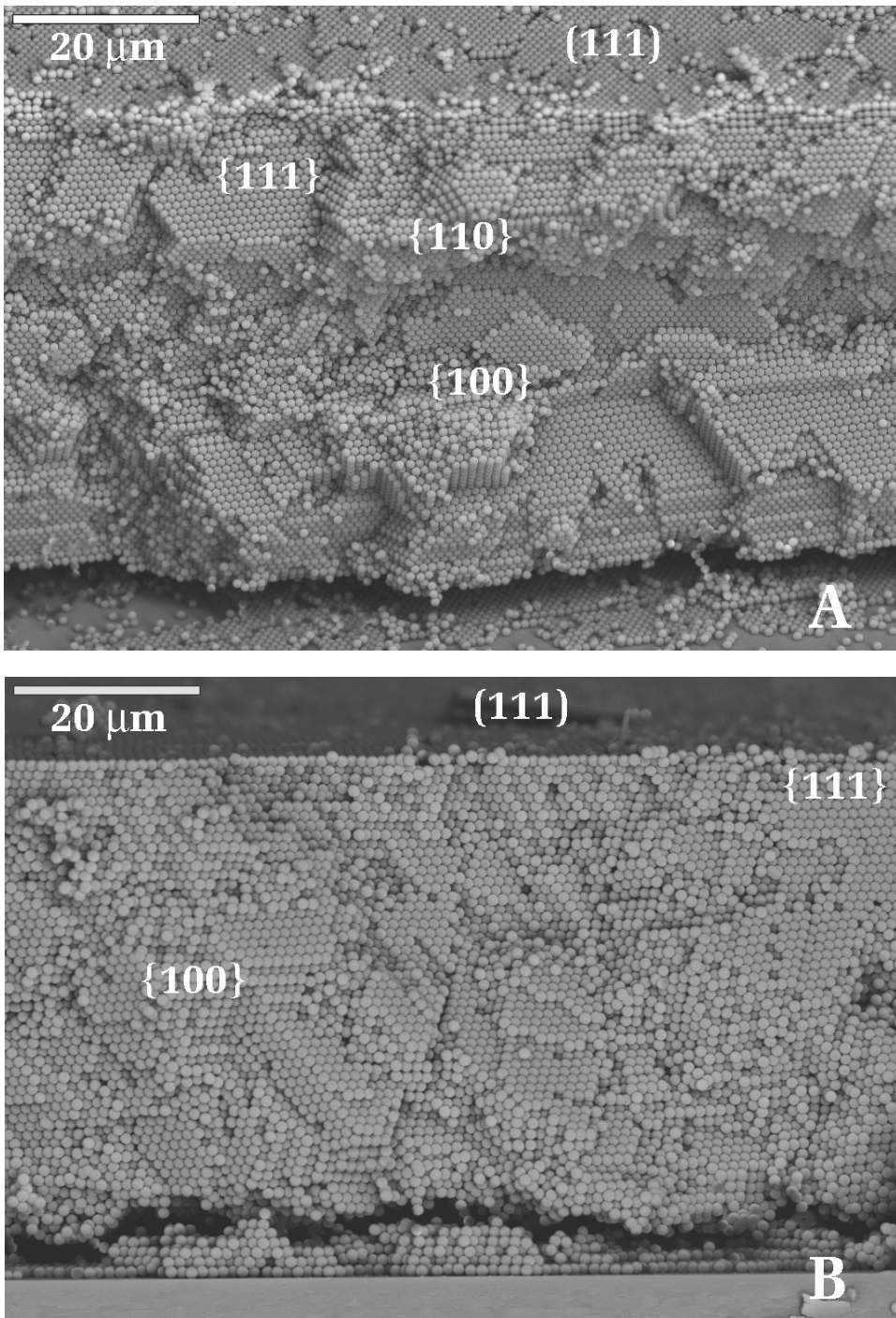


Figura 3.10. Imágenes de SEM de muestras obtenidas en celdas fabricadas con PET de 50 μm de espesor a partir de suspensiones de partículas en mezclas de etilenglicol y agua (~ 40 % en peso de etilenglicol). A: Ópalo formado por esferas de 0.93 μm. B: Ópalo formado por esferas de 1.26 μm.

En la figura 3.10 B también se observan planos de simetría $\{111\}$ y $\{100\}$ que ponen de manifiesto que la simetría de los cristales obtenidos es siempre fcc, independientemente del tamaño de esfera, en un rango bastante amplio de tamaños, desde 0.3 a 1.3 μm .

La estructura fcc se mantiene para todas las muestras obtenidas por confinamiento independientemente de la separación entre las paredes, en el rango estudiado entre 10 y 50 μm . Las imágenes de SEM (ver figura 3.11) muestran una pequeña discrepancia entre el espesor del ópalo y el de la lámina de PET utilizada como espaciador. Esta diferencia en el espesor puede ser atribuido a la formación de películas de agua entre las interfases de las paredes y la película de polímero. En la figura 3.11 se recogen las imágenes de SEM de ópalos obtenidos a partir de suspensiones de esferas de 0.82 μm de diámetro confinadas en celdas cuyo espaciador tenía un grosor de 6 (A), 13 (B), 23 (C) y 50 μm (D).

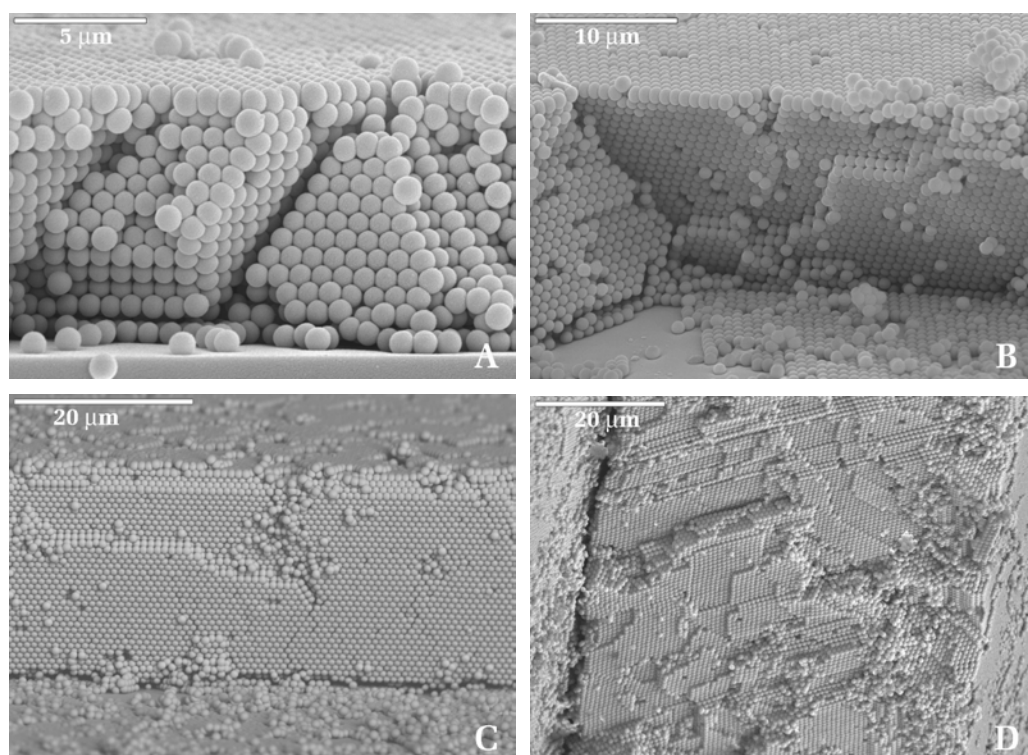


Figura 3.11. Imágenes de SEM de muestras formadas por esferas de 0.82 μm obtenidos en celdas fabricadas con láminas de PET de espesor 6 (A), 13 (B), 23 (C) y 50 μm (D).

La figura 3.11 A muestra el ópalo formado al usar la lámina de PET de 6 μm . Al medir el espesor de las muestras sobre una foto de SEM hay que tener mucho cuidado, ya que las muestras se encuentran en muchas ocasiones inclinadas y además los planos que observamos en el canto siempre forman un cierto ángulo con respecto al sustrato. Tan solo un plano de la familia $\{110\}$ forma 90° con el plano $\{111\}$ paralelo a la pared y dada su baja densidad es poco probable encontrarlo al fracturar

la muestra. Así pues, el valor obtenido mediante las imágenes de SEM no es exacto, pero sí una muy buena aproximación. El resultado obtenido midiendo sobre una imagen de esta muestra resultó ser de $\sim 10 \mu\text{m}$, lo cual se aproxima al valor que se obtiene teniendo en cuenta que está formado por 14 capas, que la distancia entre las mismas, dado que es una estructura fcc, ha de ser $\sqrt{2/3} \cdot D$, donde D es el diámetro de esfera ($0.82 \mu\text{m}$), lo que nos da un valor para el espesor de $9.37 \mu\text{m}$. De forma análoga, se han obtenido los espesores de las muestras correspondientes a la figura 3.11 B, C y D obteniéndose resultados de 18, 26 y $54 \mu\text{m}$ cuando se utilizaron espaciadores de 13, 23 y $50 \mu\text{m}$ respectivamente.

3.6 Conclusiones

Se han obtenido ópalos por sedimentación de esferas de SiO_2 de diámetro comprendido entre 0.3 y $1.3 \mu\text{m}$. La ordenación de esferas de diámetro superior a $0.6 \mu\text{m}$ requiere mezclas de disolventes, cuya constante dieléctrica sea menor que la del agua, aumentando así el apantallamiento de la carga superficial de las partículas.

Se han obtenido láminas delgadas de ópalos con espesor controlado ($\sim 10\text{-}50 \mu\text{m}$) por confinamiento en celdas de diferentes espesores para esferas de tamaños comprendidos entre 0.3 y $1.3 \mu\text{m}$. Para partículas de diámetro superior a $0.9 \mu\text{m}$ se observó una mejor calidad cuando el medio dispersivo utilizado fue una mezcla de etilenglicol y agua ($\sim 40\%$ en peso de etilenglicol) en lugar de esta última sola.

La estructura cristalográfica adoptada por las partículas siempre fue fcc independientemente del método utilizado para la cristalización.

3.7 Bibliografía

- ¹ B. V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. URSS* **14**, 633 (1941).
- ² E. J. Verwey, J. T. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier, Amsterdam 1948.
- ³ J. Mahanty, B. W. Ninham, "Dispersion Forces". Academic Press, New York 1976.
- ⁴ H. C. Hamaker, *Physica*, **4**, 1058 (1937).
- ⁵ G. D. Parfitt, "Dispersión of Powders in Liquids", Applied Science, London 1981.
- ⁶ M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 128 (1996).
- ⁷ M. Kosmulski, E. Matijević, *Langmuir*, **8**, 1060 (1992).
- ⁸ H. A. Ketelson, R. Pelton, M. A. Brook, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 600 (1996).
- ⁹ F. J. Rubio-Hernández, *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 518 (1995).
- ¹⁰ H. Míguez, "Los ópalos como cristales fotónicos". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2000.
- ¹¹ K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glantschnig, *Science*, **245**, 507 (1989).
- ¹² R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, A. Blanco, *Adv. Mater.*, **9**, 257 (1997).
- ¹³ A. Blanco, "Cristales Fotónicos Ópalo-Semiconductor". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2001.
- ¹⁴ G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95 (1988).

- ¹⁵K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glantschnig, J. Chem. Faraday Trans., **87**, 507 (1991).
- ¹⁶M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. López, Langmuir, **15**, 4701 (1999).
- ¹⁷T. Palberg, J. Phys.: Condens. Matter, **11**, R323 (1999).
- ¹⁸D. Frenkel, A. J. Ladd, J. Chem. Phys., **81**, 3188 (1984).
- ¹⁹L. V. Woodcock, Nature, **385**, 141 (1997).
- ²⁰P. G. Bolhuis, D. Frenkel, S. Mau, D. A. Huse, Nature, **387**, 235 (1997).
- ²¹M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, J. Chem. Phys., **88**, 3286 (1988).
- ²²E. J. Meijer, D. Frenkel, J. Chem. Phys., **94**, 2269 (1991).
- ²³C. F. Tejero, J. F. Lutsko, J. L. Colot, M. Baus, Phys. Rev. A, **46**, 3373 (1992).
- ²⁴Y. Monovoukas, A. Gast, J. Colloid Interface Sci., **128**, 533 (1989).
- ²⁵J. S. Van Duijneveldt, J. K. G. Dhont, H. N. W. Lekkerkerker, J. Chem. Phys., **99**, 6941 (1993).
- ²⁶A. P. Philipse, A. Vrij, J. Chem. Phys., **88**, 6459 (1988).
- ²⁷J. K. G. Dhont, C. Smits, H. N. W. Lekkerkerker, J. Colloid Interface Sci., **152**, 386 (1992).
- ²⁸P. N. Pusey, W. van Megen, "Properties of Concentrated Suspensions of Slightly Soft Colloidal Spheres, in Physics of Complex and Supramolecular Fluids", Eds. S. A. Safran, N. A. Clark, Wiley, New York 1987, pp. 673.
- ²⁹P. N. Pusey, W. van Megen, Nature, **320**, 340 (1986).
- ³⁰W. van Megen, R. H. Ottewill, S. M. Owens, P. N. Pusey, J. Chem. Phys., **82**, 508 (1995).
- ³¹A. Vrij, J. W. Jansen, J. K. G. Dhont, C. Pathmamanoharan, M. M. Kops-Werkhoven, H. M. Fijnaut, Faraday Discuss. Chem. Soc., **76**, 19 (1983).
- ³²M. Kosmulski, J. Colloid Interface Sci., **179**, 128 (1996).
- ³³T. Okubo, Colloid Polym. Sci., **270**, 1018 (1992).
- ³⁴H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornés, Adv. Mater., **10**, 480 (1998).
- ³⁵P. N. Pusey, W. van Megen, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. G. Rarity, S. M. Underwood, Phys. Rev. Lett., **63**, 2753 (1989).
- ³⁶H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vázquez, Langmuir, **13**, 6009 (1997).
- ³⁷J. V. Sanders, Nature, **204**, 1151 (1964).
- ³⁸S. Pronk, D. Frenkel, J. Chem. Phys., **110**, 4589 (1999).
- ³⁹J. E. Hug, F. van Swol, C. F. Zukoski, Langmuir, **11**, 111 (1995).
- ⁴⁰H. Yoshida, K. Ito, N. Ise, Phys. Rev. B, **44**, 435 (1991).
- ⁴¹D. G. Grier, C. A. Murray, J. Chem. Phys., **100**, 9088 (1994).
- ⁴²Y. Monovoukas, A. P. Gast, Langmuir, **7**, 460 (1991).
- ⁴³D. H. van Winkle, C. A. Murray, Phys. Rev. A, **34**, 562 (1986).
- ⁴⁴S. H. Park, D. Qin, Y. Xia, Adv. Mater. **10**, 1028 (1998).
- ⁴⁵Y. Lu, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, Langmuir, **17**, 6344 (2001).

Capítulo 4

Propiedades ópticas de los Ópalos artificiales

En este capítulo vamos a estudiar las propiedades ópticas de los ópalos sintetizados y descritos en el capítulo 3. La modulación periódica del índice de refracción entre las partículas y el aire hace que ciertas bandas de frecuencia estén prohibidas, dando lugar a gaps fotónicos. El rango de frecuencias prohibidas va a depender del parámetro de red del ópalo, lo que nos permite mediante la elección adecuada del tamaño de partícula, sintonizar el gap fotónico entre 0.6 y 2.4 μm . En trabajos anteriores a éste se han caracterizado ópalos cuyo tamaño de partícula estaba comprendido entre 0.2 y 0.6 micras. En esta memoria nos vamos a centrar en la caracterización óptica de ópalos, constituidos por partículas de sílice de tamaños comprendidos entre 0.7 y 1.3 micras.

Las iridiscencias que se observan a simple vista en las superficies de los ópalos, nos indican que la luz al incidir sobre estos materiales se difracta. El estudio óptico, mediante espectroscopía, tanto de transmisión como de reflexión, muestra la existencia de un rango de frecuencias cuya propagación por el cristal está prohibida (gap) para cada dirección.

En la caracterización de los ópalos, además de las técnicas de espectroscopía óptica mencionadas anteriormente, también se utilizó un microscopio acoplado a un espectrofotómetro de transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR, del inglés Fourier Transform Infra Red). Este equipo permitió realizar medidas en áreas muy pequeñas (de alrededor de unas pocas decenas de micras) que en algunos casos eran menores que las dimensiones de los monocristales que constituyen la muestra.

4.1 Caracterización óptica de los sedimentos

Las medidas de transmisión óptica, a incidencia normal con respecto a la superficie (111), se realizaron con un espectrofotómetro comercial (CARY5, de la casa Varian) en el rango del visible e infrarrojo cercano. La superficie analizada fue de $\sim 2 \text{ mm}^2$ por lo que la luz atraviesa diferentes dominios cristalinos.

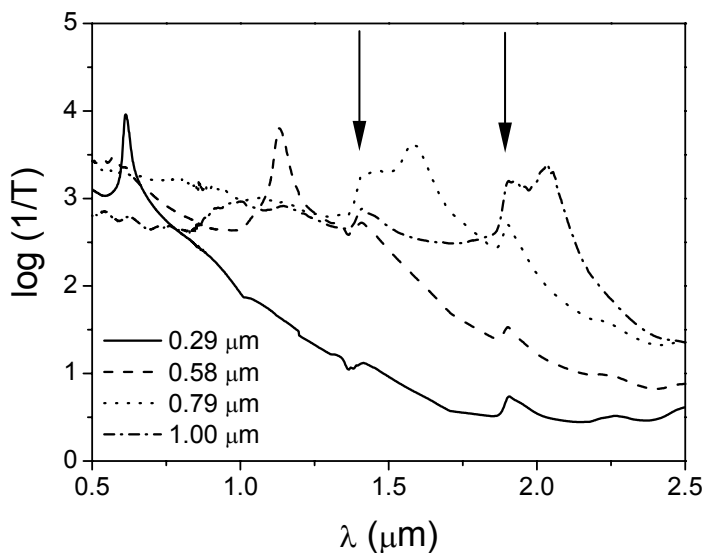


Figura 4.1. Espectros de transmisión a incidencia normal de ópalos formados por esferas de distintos diámetros. Las flechas señalan las bandas de absorción del agua y de los grupos silanoles.

En la figura 4.1 se muestran los espectros de transmisión de ópalos no sinterizados, formados por diferentes tamaños de esferas y obtenidos por sedimentación en el medio adecuado. Se observa que la posición de la banda de atenuación depende del tamaño de las esferas que forman los ópalos, así como el contenido en agua de las estructuras, que queda de manifiesto por la aparición de una banda a 1.9 μm debida a

moléculas de agua que forman enlaces de hidrógeno con los grupos silanol de la superficie de las partículas.¹ La banda que aparece a 1.41 μm corresponde a grupos silanoles adyacentes unidos entre sí por enlace de hidrógeno.² El fondo de luz que se observa en todos los espectros se debe a la dispersión incoherente de la misma, debida a los defectos de distinto tipo como son dislocaciones, fronteras de grano, fracturas y zonas desordenadas. Se observa claramente como la dispersión incoherente de la luz es mucho más acusada para longitudes de onda más pequeñas respondiendo al scattering Rayleigh.

El análisis de las bandas de atenuación se puede realizar haciendo uso de la ley de Bragg, que combinada con la ley de Snell queda expresada como sigue:

$$\lambda_{(hkl)} = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sqrt{\epsilon_p - \sin^2 \theta} \quad (4.1)$$

donde $\lambda_{(hkl)}$ es la longitud de onda del haz difractado por los planos cuyos índices de Miller son (hkl) , $d_{(hkl)}$ es la distancia entre dichos planos, ϵ_p es la constante dieléctrica promedio del ópalo y θ el ángulo que forma el haz incidente con respecto a la normal a la superficie.

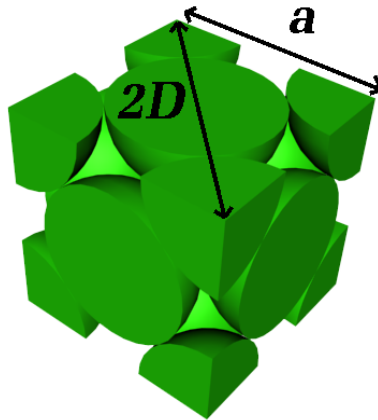


Figura 4.2. Celda unidad de la estructura fcc, a es el parámetro de red y D el diámetro de esfera.

La distancia entre planos $d_{(hkl)}$ para las redes cúbicas se define como:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

siendo a el parámetro de red de la celda unidad. Dado que al aplicar esta fórmula estamos considerando que la estructura fcc es una cúbica simple con base, las distancias interplanares obtenidas han de corregirse con un cierto factor dependiendo del plano cristalográfico del que se trate. Teniendo en cuenta que para los planos

(111) este factor es 1 y dado que para la estructura fcc $a = \sqrt{2} \cdot D$ como se deduce de la figura 4.2, la distancia entre los planos (111), cuya difracción estamos observando en la figura 4.1, queda expresado en función del diámetro de esfera (D) como sigue:

$$d_{(111)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot D \quad (4.3)$$

La ε_p se puede estimar teniendo en cuenta las fracciones de volumen, ϕ , y la ε de cada material, i ,³ aunque sería más apropiado usar la aproximación de Maxwell Garnett.

$$\varepsilon_p = \sum_i \phi_i \cdot \varepsilon_i \quad (4.4)$$

La fracción de volumen ocupada por las esferas (en estructura compacta) la podemos calcular teniendo en cuenta que hay 6 esferas (en la mitad de las caras) cada una de ellas compartida por dos 2 celdas y 8 (en los vértices) que forman parte de 8 celdas cada una, por tanto la fracción de volumen de las esferas, ϕ_e , es:

$$\phi_e = \frac{V_{esferas}}{V_{celda}} = \frac{\sqrt{2} \cdot \pi}{6} \quad (4.5)$$

y por tanto en el caso de una estructura perfecta las esferas ocupan $\sim 74\%$ del volumen total. El contenido en agua de los ópalos modifica tanto a como ε_p . Para caracterizar adecuadamente las estructuras se hace necesario eliminar el agua de las mismas. Las muestras se trataron térmicamente, mediante sinterizado, con la finalidad además, de conferir estabilidad mecánica a la estructura.

En la figura 4.3 se observa como la banda a $1.9 \mu\text{m}$ debida al agua que se encuentra formando enlaces de hidrógeno con los grupos silanol de la superficie aún aparece cuando la muestra se trata a 800°C , pero desaparece al tratar la muestra a 950°C . Esto es debido a la deshidroxilación de la superficie, que queda de manifiesto por la desaparición de la banda a $1.41 \mu\text{m}$. No se estudió el comportamiento de los ópalos a ninguna temperatura intermedia entre 800 y 950°C dada la fragilidad que presentan las muestras, incluso tratadas a 950°C , cuando a aumenta.

En ópalos formados por esferas de $0.43 \mu\text{m}$, la completa deshidroxilación de la superficie se produce a 700°C .⁴ Mientras que en nuestro caso a 800°C la superficie todavía se encuentra hidroxilada. El índice de refracción de las partículas de sílice a 700°C varía entre 1.372 y 1.418 .⁵ Esta diferencia tan acusada puede tener su origen en las distintas propiedades superficiales de las diversas muestras.

Por otro lado, la posición de la banda de atenuación se desplaza a menores longitudes de onda según aumenta la temperatura a la que se trataron las muestras, lo que se debe a la pérdida de agua, que induce una disminución de a y por tanto de

$d_{(111)}$ y a que el índice de refracción de la esfera, n_e , ($\epsilon_i = n_i^2$) en principio también disminuye debido a la deshidroxilación superficial, aunque al elevar la temperatura por encima de 800 °C éste aumenta. Este aumento del índice refracción de la sílice no supone un desplazamiento de la banda de atenuación a mayores longitudes de onda dado que al elevar la temperatura de 800 a 950 °C la densidad de la sílice⁶ aumenta lo que significa que el volumen de las esferas disminuye y con él $d_{(111)}$.

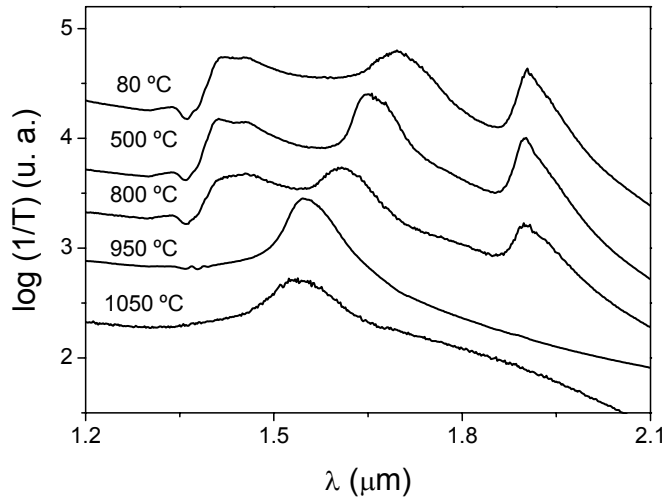


Figura 4.3. Espectros de transmisión a incidencia normal de ópalos formados por esferas de 0.81 μm tratadas a diferentes temperaturas durante 3 horas. Los espectros se han desplazado verticalmente para mayor claridad.

Por último se observa como al elevar la temperatura a 1050 °C la banda de atenuación pierde intensidad, lo que se debe al importante grado de interpenetración entre las esferas como se comprobó mediante SEM.

A partir de ahora, la caracterización óptica de los sedimentos se lleva a cabo sobre ópalos sinterizados a 950°C durante 3 horas. El análisis de SEM de partículas de diferentes tamaños, tratadas a 950 °C durante 3 horas, muestra que todas ellas presentan una disminución de su diámetro de entre el 11 y 13 % con respecto al diámetro de partida. El índice de refracción de las partículas de sílice a 950 °C,⁵ varía de unas muestras a otras, desde 1.417 hasta 1.444 (~ 4%) lo que unido a la disminución del tamaño de partícula genera una importante indeterminación de los parámetros a ajustar. Aún así, tomaremos el valor promedio del índice de refracción (1.43) para ésta temperatura cuando sea necesario estimar el valor del factor de llenado de los ópalos. Las medidas de reflectancia especular nos permiten obtener tanto ϵ_p como $d_{(111)}$ por medio de una simple regresión lineal, ya que la ley de Bragg también se puede expresar como:

$$\text{sen}^2\theta = \epsilon_p - \left(\frac{\lambda_{(111)}}{2 \cdot d_{(111)}} \right)^2 \quad (4.6)$$

donde $\lambda_{(111)}$ es la longitud de onda del haz difractado por los planos (111). Por tanto, mediante el ajuste de la posición de los picos de reflectancia especular de la figura 4.4 y haciendo uso de la ecuación 4.6, obtenemos que la ordenada en el origen de la recta nos da el valor de la constante dieléctrica promedio y del valor de la pendiente podemos obtener la distancia entre los planos (111).

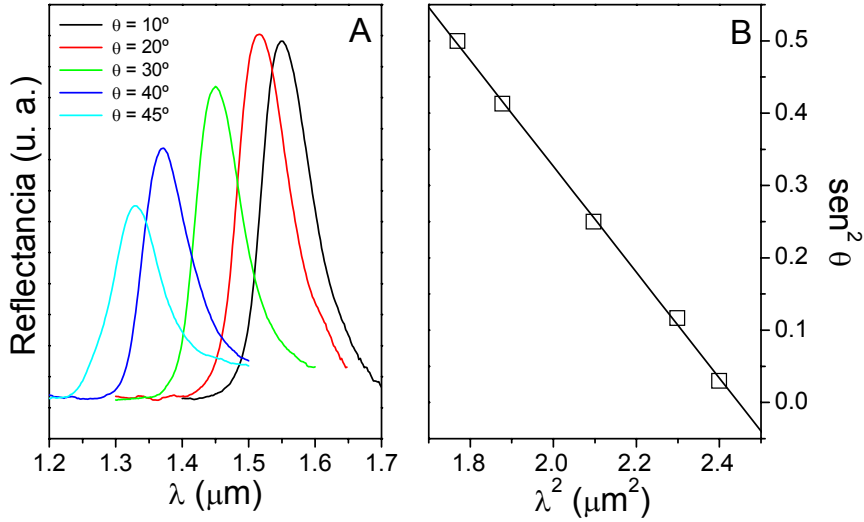


Figura 4.4. A: Espectros de reflectancia especular de un ópalo sinterizado a 950°C cuyo diámetro de esfera antes de sinterizar era $0.81 \mu\text{m}$. B: Posición de los máximos de atenuación al cuadrado para distintos valores de θ obtenidos a partir de A (cuadrados) y su ajuste mediante regresión lineal (línea).

La ecuación de la recta que ajusta los datos de la figura 4.4 es:

$$\sin^2 \theta = 1.79 - \left(\frac{\lambda}{1.17} \right)^2 \quad (4.7)$$

el valor ε_p junto con ε_e (2.04 ± 0.02) arroja un valor para la fracción de volumen ocupado por las esferas de sílice de 0.76 de acuerdo con la ecuación 4.4. Dicho valor se halla muy próximo al de una estructura compacta, es decir 0.74 de factor de llenado. Estos datos concuerdan con lo observado mediante microscopía, ya que como se observa en la figura 4.5 A, el sinterizado ha sido suave y la interpenetración de la esferas es apenas perceptible en contraposición a lo que observa en la figura 4.5.B, en la que se aprecia como al fracturar la muestra ésta no se parte justo por los cuellos sino que las esferas se rompen, poniendo de manifiesto la fortaleza de la unión entre ellas, si bien la temperatura y tiempo de sinterización para ambas muestra fue la misma, 950°C y 3 horas.

El efecto de este mayor grado de interpenetración de las partículas, en esta última muestra ($0.84 \mu\text{m}$), queda claramente reflejado en sus propiedades ópticas. El ajuste de la posición de sus bandas de atenuación a diferentes ángulos, medidas por

reflectancia especular que se recogen en la figura 4.6, arrojan un valor de 1.86 para ε_p , lo que nos da un valor para el volumen ocupado por la sílice de 0.82 (índice de refracción para la sílice 1.43) que es muy superior al correspondiente a un empaquetamiento compacto.

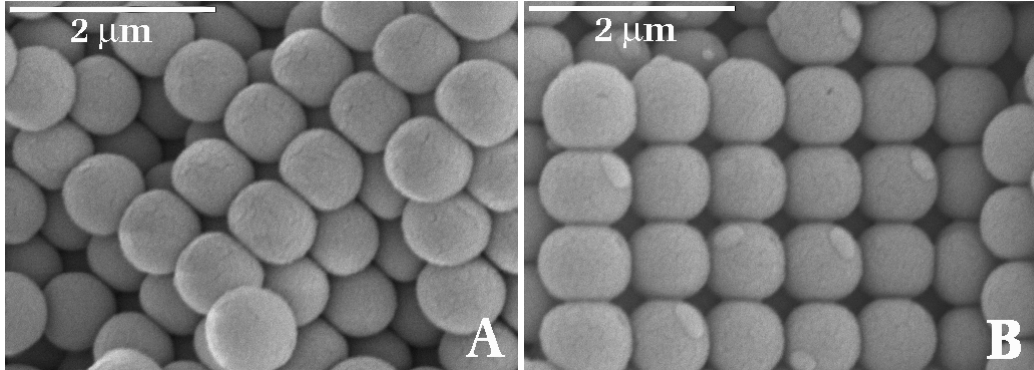


Figura 4.5. Imagen de SEM de ópalos sinterizados a 950 °C durante 3 horas formados por esferas cuyo diámetro, previo al sinterizado era 0.81 (A) y 0.84 μm (B).

Dado que la sinterización da lugar a la formación de cuellos más o menos importantes dependiendo de la muestra, no tiene sentido ajustar la distancia interplanar en función del diámetro de esfera. Pero lo que si podemos obtener del ajuste mediante regresión lineal es el parámetro de red de los ópalos de acuerdo con la ecuación 4.2. Esto nos va a permitir comparar los espectros con los cálculos de estructura de bandas fotónicas.⁷

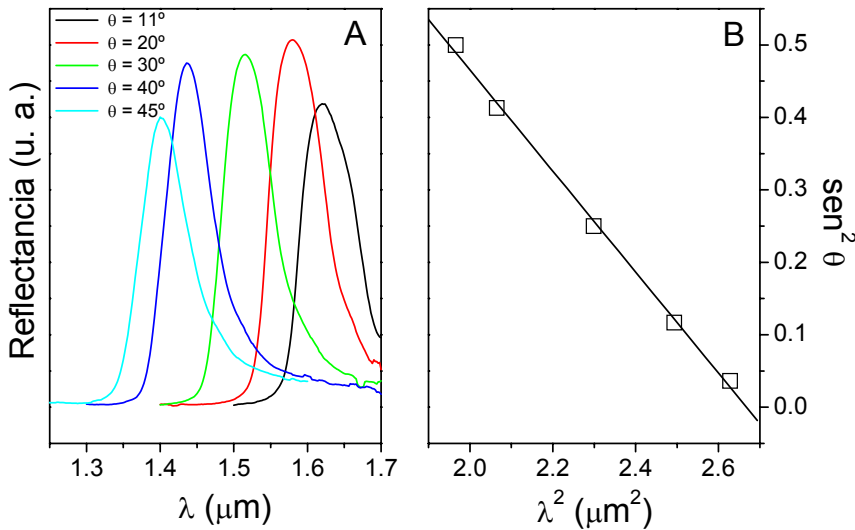


Figura 4.6. A: Espectros de reflectancia especular de un ópalo sinterizado a 950°C cuyo diámetro de esfera antes de sinterizar era 0.84 μm . B: Posición de los máximos de atenuación al cuadrado para distintos valores de θ obtenidos a partir de A (cuadrados) y su ajuste mediante regresión lineal (línea).

Los valores de a obtenidos para estos ópalos han sido 1.01 y 1.04 para el formado por esferas de diámetro inicial (D_0) 0.81 y 0.84 μm respectivamente. Estos valores han sido obtenidos teniendo en cuenta que $a = \sqrt{3} \cdot d_{(111)}$ como se desprende de la ecuación 4.2. Los valores $d_{(111)}$ obtenidos del ajuste de los datos experimentales, ecuaciones 4.7 y 4.8 para el primero ($D_0 = 0.81 \mu\text{m}$) y segundo de los ópalos mencionados ($D_0 = 0.84 \mu\text{m}$), arrojan valores de a un 12 y 13% respectivamente menores de lo que cabía esperar. Se ha observado que el efecto de la sinterización en ópalos formados por esferas de tamaños superiores a unos 500 nm es más acusado que en ópalos formados por esferas más pequeñas para la misma temperatura de tratamiento.⁸

$$\text{sen}^2\theta = 1.86 - \left(\frac{\lambda}{1.20} \right)^2 \quad (4.8)$$

Queda de manifiesto que el efecto del sinterizado sobre cada muestra es diferente y por tanto su caracterización requiere siempre medidas angulares. En un intento de generalizar, en la figura 4.7 se recoge la posición de los máximos de atenuación a incidencia normal con respecto al parámetro de red después de sinterizar (a_s). Se ha considerado que a_s es un 12.5% menor que a_0 (parámetro de red antes de sinterizar). El ajuste, mediante regresión lineal de los datos, nos da un valor del índice de refracción promedio (n_p), que está de acuerdo con los recogidos en la bibliografía⁵ y con una fracción de volumen ocupado por la sílice de ~ 0.74 . Lo que indica que las estructuras no se desvían mucho de una estructura fcc.

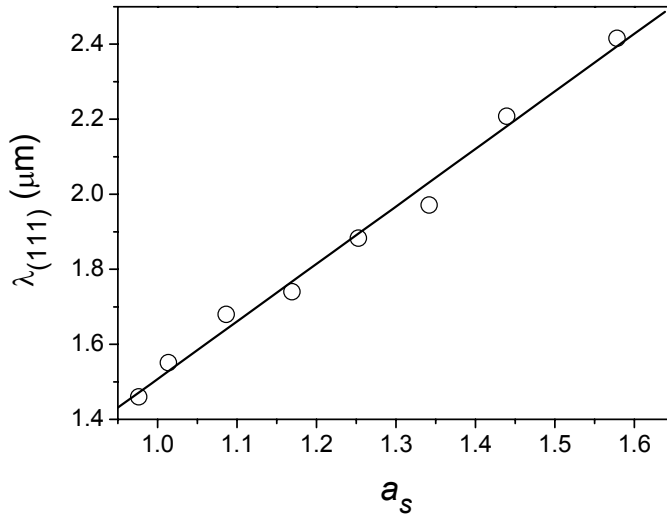


Figura 4.7. Posición de los máximos de atenuación obtenidos por transmisión a incidencia normal, de ópalos sinterizados a 950°C en función del parámetro de red de las estructuras después del sinterizado (a_s) (círculos) y su ajuste mediante regresión lineal (línea). La pendiente de la recta es proporcional a n_p .

A la vista de los resultados obtenidos, queda de manifiesto que el sinterizado a 950 °C durante tres horas, induce una contracción de la estructura cuyo valor medio es de aproximadamente un 12 %. Por tanto, el diseño de ópalos con propiedades ópticas específicas en el infrarrojo, implica tener en cuenta este nuevo factor que es exclusivo de los ópalos de gran parámetro de red.

4.2 Estructura de bandas fotónicas de ópalos artificiales

La ley de Bragg ha resultado muy útil a la hora de caracterizar los ópalos, aunque no deja de ser una aproximación que tiene en cuenta un valor promedio para el índice de refracción y por tanto, no considera el contraste de índices dentro del material del que depende la intensidad de la interacción entre el ópalo y la luz. Sólo los cálculos de la estructura de bandas, que tienen en cuenta este contraste de índices de refracción, nos permiten conocer como se propaga la luz dentro del cristal y que rangos de frecuencias no se pueden propagar para cada dirección cristalográfica.

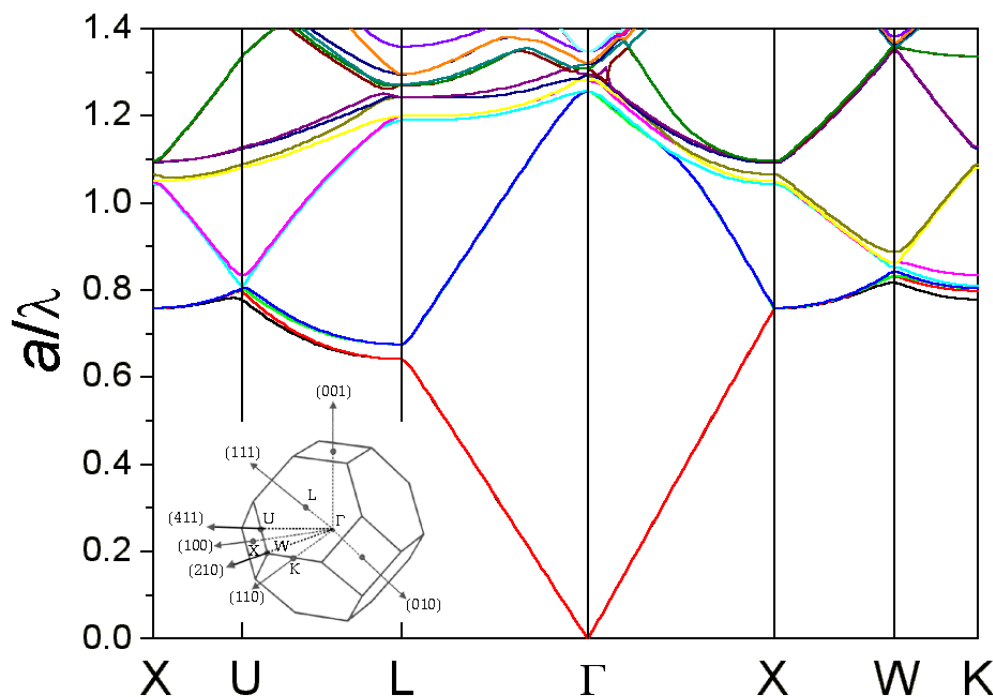


Figura 4.8. Diagrama de bandas fotónicas de una estructura fcc formada por esferas de sílice en aire. La figura insertada representa la primera zona de Brillouin de la estructura fcc y en ella se indica la correspondencia entre las direcciones en el espacio recíproco y el real.

Las estructuras de bandas que se presentan en este capítulo se obtuvieron mediante el programa desarrollado por J. D. Joannopoulos.⁹ En la figura 4.8 se representa el diagrama de bandas de una estructura fcc formada por esferas de sílice en aire. Las bandas representan los estados permitidos para los fotones en el interior del cristal

fotónico. Se representa la energía en unidades reducidas (a/λ) frente al módulo del vector de onda, k , que define la dirección dentro del cristal. Se observa que no existe ningún rango de frecuencias prohibido para todas las direcciones del cristal (gap completo) pero si varios pseudogaps, entre ellos, uno en la dirección Γ -L que se corresponde con la banda de atenuación descrita en el apartado anterior para diferentes muestras. La figura insertada representa la primera zona de Brillouin de la estructura fcc. El punto Γ indica el origen de coordenadas del espacio recíproco y los puntos en el borde de zona X, K, L, W y U determinan direcciones de alta simetría del cristal. También se indica la correspondencia entre las direcciones en el espacio recíproco y en el real.

En la figura 4.9 se recoge el espectro de transmisión a incidencia normal (B) del ópalo formado por esferas de diámetro inicial $0.81 \mu\text{m}$, normalizado con el valor de a obtenido del ajuste angular (ecuación 4.7), así como la estructura de bandas (A) en la dirección Γ -L. Se observa un buen acuerdo entre la teoría y el experimento con respecto a la posición del pseudogap en L. No se observa ningún otro pico en el espectro como si ocurriría para ópalos formados por esferas de menor tamaño,^{3,10} aunque la causa de estos picos es poco clara porque, como se observa en el diagrama de bandas no existe ningún otro pseudogap en esa dirección.

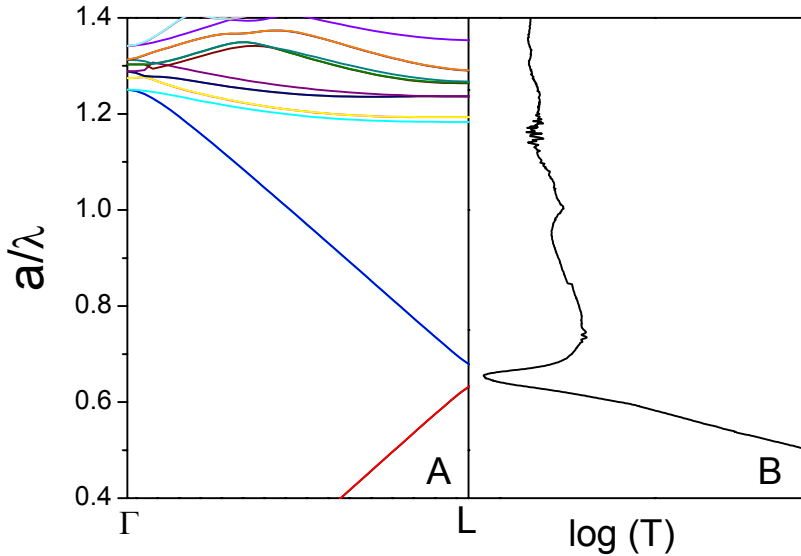


Figura 4.9. A: Estructura de bandas en la dirección Γ -L de un estructura fcc formada por esferas de sílice ($\epsilon=2.07$) en aire. B: Espectro de transmisión a incidencia normal a los planos (111) de un ópalo sinterizado formado por esferas de sílice cuyo diámetro previo al sinterizado era $0.81 \mu\text{m}$.

La dependencia angular de la banda de atenuación observada para esta muestra y recogida en la figura 4.5 también se ajusta razonablemente bien con los cálculos de estructura de bandas de estos materiales, como se recoge en la figura 4.10. Al incidir sobre la muestra, con un cierto ángulo con respecto al eje (111), la luz rastrea una

serie de direcciones comprendidas en un cono de luz centrado en la dirección Γ -L, dado que la muestra es policristalina.

El ángulo de incidencia en las medidas de reflectancia se varió entre 10° y 45° con respecto a la cara (111), lo que supone una variación dentro del cristal de entre 7.5° y 32° con respecto a Γ -L, según la ley de Snell. Esto supone considerar el ópalo como un medio homogéneo, esta aproximación resulta útil a la hora de analizar las bandas de menor energía pero no así, para las que se encuentran a valores mayores de a/λ como se verá más adelante.

A la hora de comparar las medidas de reflectancia a diferentes ángulos hemos considerado cómo varían los bordes de zona que los vectores de onda encuentran al cambiar su dirección entre Γ -L y Γ -U, lo que viene representado por L-U (figura 4.10). Del mismo modo podríamos haber representado los estados permitidos para la dirección L-K o L-W (ver imagen insertada en la figura 4.8) dado que se trata de un policristal.

En la figura 4.10 se muestra la estructura de bandas en la dirección Γ -L y L-U de una estructura fcc formada por esferas cuya ϵ es 2.07. La posición de las bandas de reflectancia también representadas han sido normalizadas teniendo en cuenta el valor de a obtenido de la ecuación 4.7.

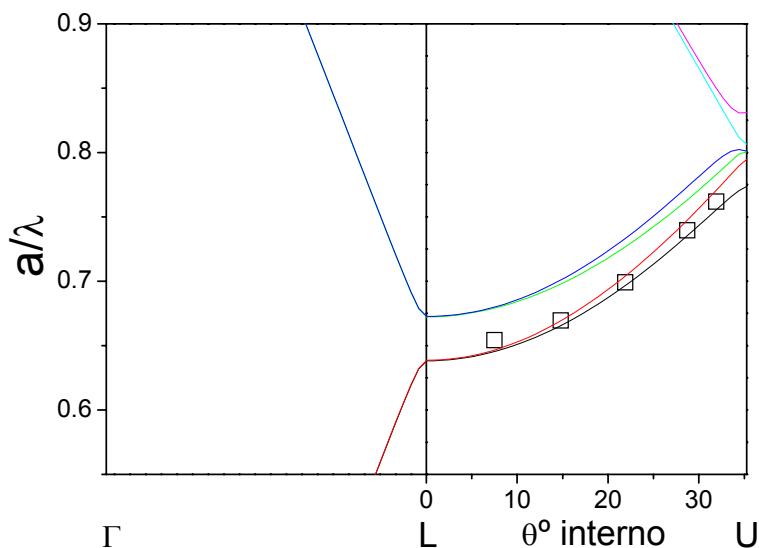


Figura 4.10. A: Estructura de bandas en la dirección Γ -L y L-U de un estructura fcc formada por esferas de sílice ($\epsilon=2.07$) en aire (líneas) y la posición de los picos de reflectancia (cuadrados) en función del ángulo interno, calculado mediante la ley de Snell, de un ópalo sinterizado formado por esferas de sílice cuyo diámetro previo al sinterizado era $0.81 \mu\text{m}$ y su parámetro de red posterior al sinterizado es $1.01 \mu\text{m}$.

Se observa que las bandas 1 (negra) y 2 (roja) por un lado y 3 (verde) y 4 (azul) por otro que se encontraban degeneradas para la dirección Γ -L dejan de estarlo para direcciones comprendidas entre L y U. El acoplamiento de la luz con las bandas

fotónicas del cristal depende de la simetría de las mismas, como se ha observado al incidir sobre el ópalo con luz polariza.¹¹ Como en nuestros experimentos la luz no se encuentra polarizada, la banda de atenuación tiene contribuciones de ambas polarizaciones y por tanto el ancho de la misma se corresponde con la separación entre las bandas que presentan mayor separación en frecuencias, es decir 1 y 4.

Se observa un buen acuerdo entre la teoría y el experimento, aunque no debemos olvidar que hemos realizado varias aproximaciones como son: A) Estimar la constante dieléctrica de la sílice a partir de la ley de Bragg (ley de campo medio) y B) un promedio de los volúmenes ocupados por la sílice y el aire además de aplicar la ley de Snell para calcular el ángulo interno correspondiente para cada medida de reflectancia. Dichas aproximaciones han resultado válidas para el estudio de las bandas de baja energía aunque, como se verá más adelante, fallan al aplicarse a las zonas de alta energía de los espectros. Este tipo de aproximaciones, también pueden presentar problemas en los ópalos infiltrados con materiales de alto índice de refracción.

4.3 Caracterización óptica de los ópalos obtenidos por confinamiento

Las medidas ópticas recogidas en este apartado se realizaron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier en el rango del visible e infrarrojo cercano. La superficie analizada mediante transmisión fue de $\sim 0.5 \text{ mm}^2$, por lo que la luz atraviesa diferentes dominios. Las medidas de reflectancia se realizaron con un microscopio acoplado a un espectrofotómetro, lo que nos permitió medir sobre monodominios.

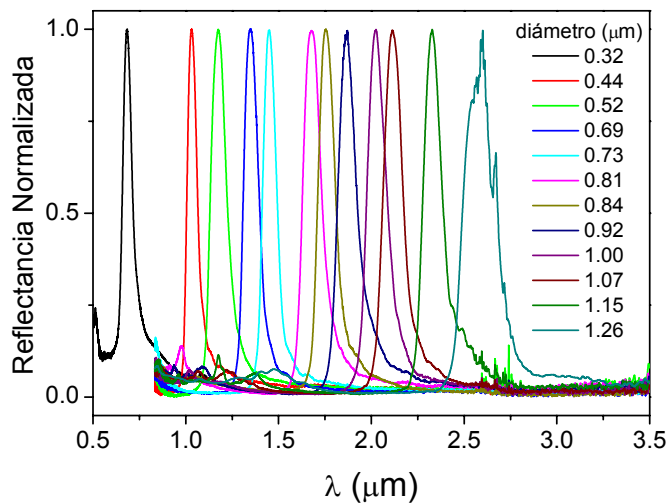


Figura 4.11. Espectros de reflectancia de ópalos de espesor 50 μm con distinto tamaño de partícula.

En la figura 4.11 se muestran los espectros de reflectancia de ópalos de espesor 50 μm formados por esferas de distintos tamaños. Mediante la elección del tamaño

adecuado podemos sintonizar el pseudogap en un amplio rango de longitudes de onda, desde el visible hasta casi 3 μm . El objetivo Cassegrain del microscopio hace que la luz recogida sea la comprendida entre 9.8 y 23.6° con respecto a la superficie (111) de acuerdo con las especificaciones del fabricante. Las medidas se realizaron sobre dominios de 30×30 μm^2 .

A diferencia de los ópalos obtenidos por sedimentación estos no fueron sinterizados, dado que este proceso provoca que las muestras se fracturen en dominios muy pequeños, de una pocas decenas de micras. En la figura 4.12 se observa que el contenido en agua de estas muestras es mucho menor. Tan solo aparece débilmente la banda de absorción de agua a 1.9 μm correspondiente a las moléculas de agua ligadas por enlace de hidrógeno a los grupos silanol de la superficie.¹ Las medidas ópticas de estas muestras no se ven afectadas tan drásticamente por el agua como en el caso de los ópalos obtenidos por sedimentación.

En la figura 4.12 también se observa como, a mayor número de capas, la intensidad de las bandas aumenta así como el fondo debido al scattering difuso. Además, la posición de la primera banda de atenuación se desplaza a menores longitudes de onda según aumenta el espesor de la muestra. Ambos efectos se explican mediante la aproximación de ondas planas desarrollado por Satpathy et al.¹² y Shung et al..¹³

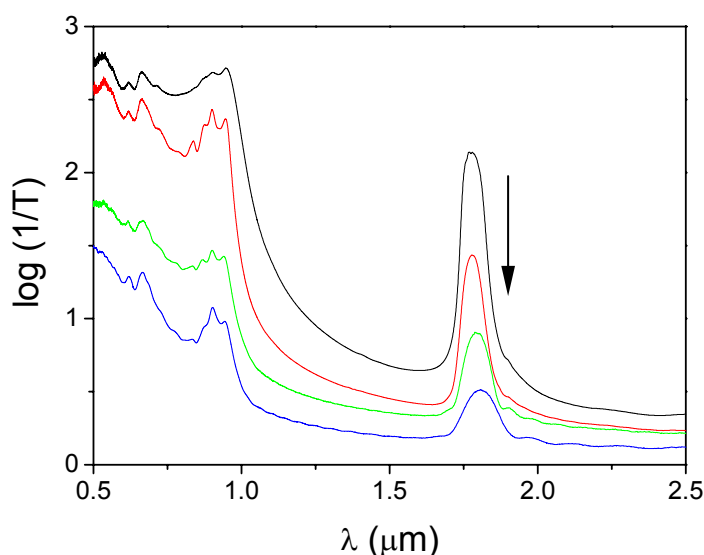


Figura 4.12. Espectros de transmisión a incidencia normal de ópalos formados por esferas de 0.82 μm y de espesor 54 μm (línea negra), 26 μm (roja), 18 μm (verde) y 9 μm (azul). La flecha indica la banda de absorción del agua a 1.9 μm .

Las bandas observadas a alta energía no se corresponden con ningún pseudogap. Hasta ahora, una posible explicación había sido que debido a cuestiones de simetría la luz incidente no pudiera acoplarse a algunas de estas bandas y por tanto no pudiera propagarse. López-Tejiera et al.¹⁴ han mostrado que las bandas cuya simetría no se puede acoplar con la luz incidente, coexisten con bandas que sí permiten su propagación a través del cristal. Esto hace insuficiente esta explicación.

Otra posible explicación se deriva del hecho de que los picos de alta energía coinciden con las zonas en las cuales las bandas son más planas (ver figura 4.13). En este caso, la velocidad de grupo de la onda electromagnética se hace muy pequeña e induciría que la onda se reflejase, lo que implicaría un pico en la absorbancia.

Se observa como la definición de las bandas es mucho menor para la muestra de mayor espesor, lo que nos indica un mayor número de defectos. Además, en la figura 4.13 también se observa como la concordancia entre los datos experimentales y la estructura de bandas disminuye al desplazarnos a mayores energías. Esto se debe a la mayor sensibilidad de las bandas altas con respecto al desorden. De hecho, para los ópalos artificiales obtenidos por sedimentación estas bandas o son muy débiles o no se observan. Su mayor espesor, de $\sim 300 \mu\text{m}$, hace que la probabilidad de que la luz se propague a través de los defectos sea muchísimo más alta.

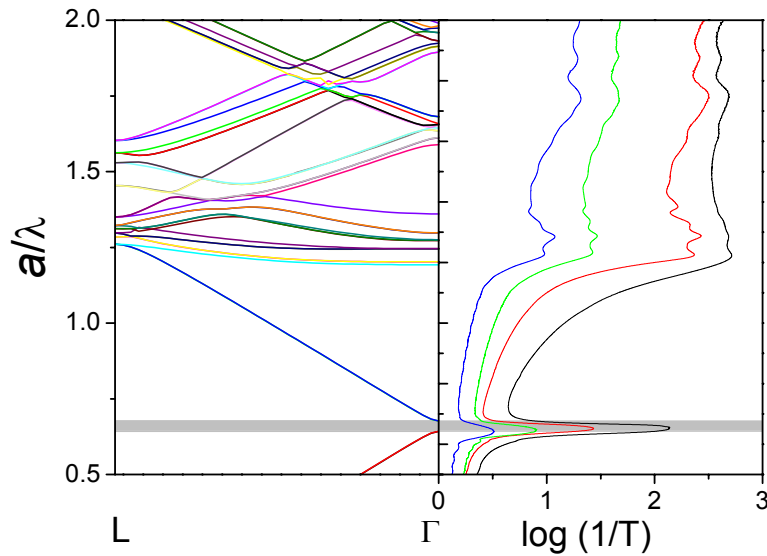


Figura 4.13. Izquierda: estructura de bandas en la dirección Γ -L de un estructura fcc formada por esferas de sílice ($\epsilon=2.04$) en aire. Derecha: espectros de transmisión a incidencia normal de ópalos formados por esferas de $0.82 \mu\text{m}$ y de espesor $54 \mu\text{m}$ (línea negra), $26 \mu\text{m}$ (roja), $18 \mu\text{m}$ (verde) y $9 \mu\text{m}$ (azul). La banda gris representa el pseudogap.

En la Figura 4.14 se recogen las medidas de transmisión a diferentes ángulos para la muestras de espesor $26 \mu\text{m}$. El acuerdo entre los datos experimentales y la teoría es muy bueno para la banda de más baja energía. Se observa claramente como el pico de atenuación se desplaza a menores longitudes de onda, aunque el acuerdo teoría experimento, para bandas de alta frecuencia, no es bueno, si se observa una consistencia interna de los datos experimentales. Además, como la teoría desarrollada aquí no da información de la absorción y su relación con la velocidad de grupo, sería conveniente incluirlo en un futuro desarrollo teórico. Este es un tema que es objeto del máximo interés en nuestro grupo.

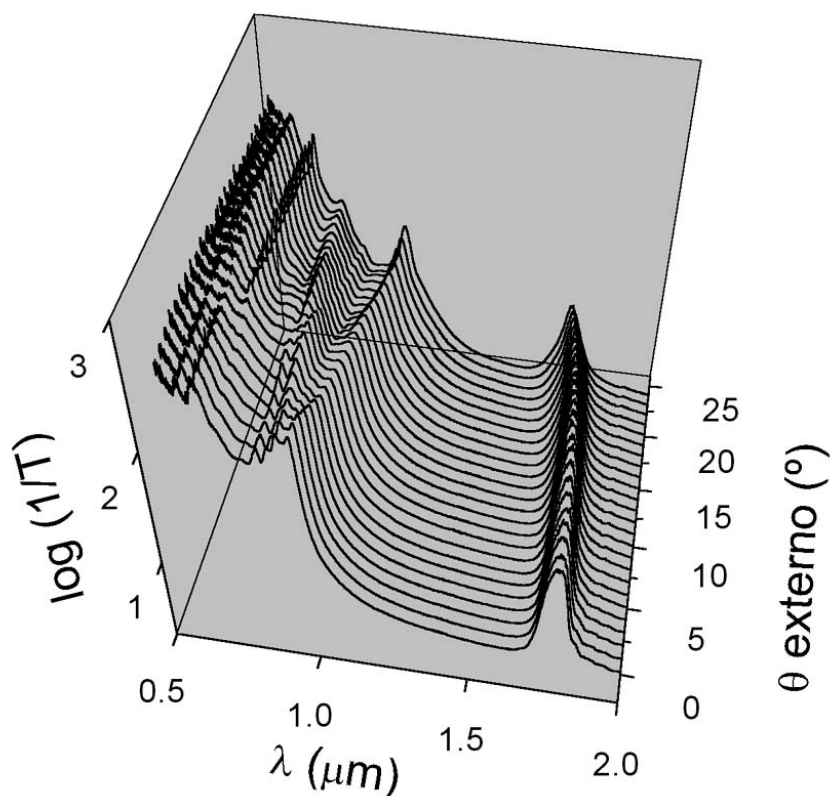


Figura 4.14. Espectros de transmisión a diferentes ángulos de incidencia de un ópalo formado por esferas de $0.82 \mu\text{m}$ y de espesor $26 \mu\text{m}$.

4.4 Conclusiones

Se ha demostrado el comportamiento de los ópalos como cristales fotónicos tridimensionales en una amplio rango de frecuencias. En especial, queremos resaltar la obtención de ópalos artificiales de calidad óptica cuyas bandas de atenuación aparecen en el infrarrojo cercano y que nos permitirán obtener estructuras de cristal fotónico con un gap completo.

Se ha mostrado como las propiedades ópticas de los ópalos dependen del tamaño de partícula, así como la importancia e influencia del sinterizado sobre las mismas. El tratamiento de sinterizado en ópalos de gran periodicidad produce una contracción de la estructura cristalina apreciable. Este efecto no se había observado en los ópalos de pequeña constante de red.

Se ha mostrado como la posición del pseudogap L de los ópalos en lamina delgada depende del espesor del mismo.

Se ha observado como el aumento del espesor hace que las bandas de alta energía se resuelvan peor e incluso desaparezcan, en el caso de ópalos obtenidos por sedimentación, debido al mayor número de defectos en la estructura.

4.5 Bibliografía

- ¹ D. L. Wood, E. M. Rabionovich, J. Non-Cryst. Solids, **82**, 171 (1986).
- ² H. P. Boehm, Adv. Catal., **16**, 179 (1966).
- ³ H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, A. Mifsud, Appl. Phys. Lett., **71**, 1148 (1997).
- ⁴ H. Míguez, “Los ópalos como cristales fotónicos”. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2000.
- ⁵ F. García-Santamaría, H. Míguez, M. Ibisate, F. Meseguer, C. López, Langmuir, **18**, 1942 (2002).
- ⁶ M. D. Sacks, T-Y. Tseng, J. Am. Ceram. Soc., **67**, 526 (1984).
- ⁷ R. Meade, A. M. Rappe, K. D. Rommer, J. D. Joannopoulos, O. L. Alerhand, Phys. Rev. B, **48**, 8434 (1993). S. G. John, Phys. Rev. B, **55**, 15942 (1997).
- ⁸ H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornés, Adv. Mater., **10**, 480 (1998).
- ⁹ Software disponible en: <http://ab-initio.mit.edu/mpb>. Desarrollado por: Ab-initio Physics Group, dirigido por J. D. Joannopoulos del Massachusetts Institute of Technology.
- ¹⁰ A. Blanco, “Cristales fotónicos ópalo-semiconductor”. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2001.
- ¹¹ J. F. Galisteo-López, F. López-Tejeira, S. Rubio, C. López, J. Sánchez-Dehesa, enviado.
- ¹² S. Satpathy, Z. Zhang, M. R. Salehpour, Phys. Rev. Lett., **64**, 1239 (1990). Errata: Phys. Rev. Lett., **65**, 2478 (1990).
- ¹³ K. W-K. Shung, Y. C. Tsai, Phys. Rev. B, **48**, 11265 (1993).
- ¹⁴ F. López-Tejeira, T. Ochiai, K. Sokoda, J. Sánchez-Dehesa, Phys. Rev. B, **65**, 195110-1 (2002).

Capítulo 5

Infiltración de Silicio en Ópalos

En este capítulo vamos a estudiar como la infiltración de un material de alto índice de refracción cambia drásticamente las propiedades ópticas del material de partida. La infiltración se realizará mediante deposición química en fase vapor dando lugar a un crecimiento homogéneo en toda la muestra. Esto nos va a permitir fabricar ópalos inversos de silicio, los cuales presentan un rango de frecuencias cuya propagación en cualquier dirección del cristal se encuentra prohibida.

En trabajos anteriores del grupo, las infiltraciones de silicio se realizaron en laboratorios externos. En esta memoria se presentan resultados de infiltración realizados con equipos diseñados y montados en nuestro laboratorio.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores el principal objetivo de esta tesis fue la preparación de ópalos susceptibles de ser utilizados como moldes para la obtención de un material con gap fotónico completo en el rango del infrarrojo. Es bien conocido que en el grupo de las estructuras opalinas son los ópalos inversos los que pueden presentar un gap completo. Este gap completo aparece cuando el contraste de índices de refracción es 2.8 o superior.¹ Como decíamos anteriormente la obtención de ópalos inversos se realiza infiltrando ópalos con materiales de alto índice de refracción. Posteriormente se elimina selectivamente el ópalo de partida y se consigue un material macroporoso con una topología complementaria a la del ópalo directo.

La infiltración de materiales de alto índice de refracción como son TiO_2 ,² CdS ,^{3,4} InP ,^{5,6} y GaP ⁷ en ópalos no han dado lugar a muestras con gap fotónico completo. En el caso de los dos primeros materiales mencionados debido a un insuficiente contraste de índices, y en los dos últimos a causa de un insuficiente llenado. Tan sólo las infiltraciones con Si^{8-10} y Ge^{11} han dado lugar a ópalos inversos con gap fotónico completo en el rango del infrarrojo cercano. La importancia de los cristales fotónicos basados en Si queda patente por el gran desarrollo de dicha tecnología. Por tanto, la utilización de este material en la fabricación de materiales fotónicos hace que sea más fácil su implementación en dispositivos optoelectrónicos.¹²

Recientemente se han obtenido ópalos inversos de Sb_2S_3 ^{13,14} que muestran un gap fotónico completo en el rango del visible.

Los resultados que se presentan en este capítulo de la memoria dan continuidad a los primeros estudios realizados por nuestro grupo en colaboración con varios grupos de la Universidad de Toronto.*

5.1 Síntesis de Silicio en ópalos

La infiltración de silicio se llevó a cabo mediante Deposición Química en Fase Vapor (CVD, del inglés Chemical Vapour Deposition). Esta técnica ya se había mostrado eficaz en la infiltración de Carbono en ópalos,¹⁵ así como en la infiltración de Si y Ge en zeolitas y materiales mesoporosos.^{16,17} La aplicación de esta técnica permitió obtener ópalos inversos de $\text{Si}^{8,9}$ y Ge^{11} en los que se puede inferir la posición del gap fotónico completo mediante su comparación con sus estructuras de bandas. Un estudio más detallado de la propagación de la luz en todas las direcciones cristalográficas ha permitido asegurar la existencia de un gap fotónico completo para ópalos inversos de Si.¹⁰

A continuación se describe la técnica experimental implementada en nuestro laboratorio. En la preparación de las muestras se utilizó una línea de vacío capaz de mantener la presión a $\sim 10^{-5}$ mm Hg, y por lo tanto constituida por conexiones de tipo rótula y llaves de alto vacío. En la figura 5.1 se muestra el esquema del montaje

* Grupos de los Profesores Sajeev John y Henri van Driel del Departamento de Física y el grupo del Profesor Geoffrey A. Ozin del Departamento de Química.

experimental. Este consta de una estación de bombeo turbomolecular (TSH 071 E, Pfeiffer) a cuya salida hemos colocado un medidor de vacío (PKR 251) y la conexión a la línea. La línea consta de 8 llaves. La primera de ellas (A) aísla la estación de bombeo de la trampa de gases. La segunda (B) separa el resto de la línea de la trampa de gases. Una tercera llave (C) nos permite conectar un segundo medidor de vacío en el otro extremo de la línea. La diferencia de presión entre los dos puntos de la línea es de $\sim$ un orden de magnitud. La llave D conecta la línea al N_2 gas y a través de las llaves E y H se pueden introducir GeH_4 o Si_2H_6 a la línea. Las llaves F y G nos permiten conectar las ampollas de cuarzo, donde tendrá lugar la descomposición de los gases, a la línea. A la salida de las balas de Si_2H_6 y GeH_4 se ha conectado un manoreductor (Matheson) que nos permite controlar la cantidad de gas que introduciremos en la ampolla.

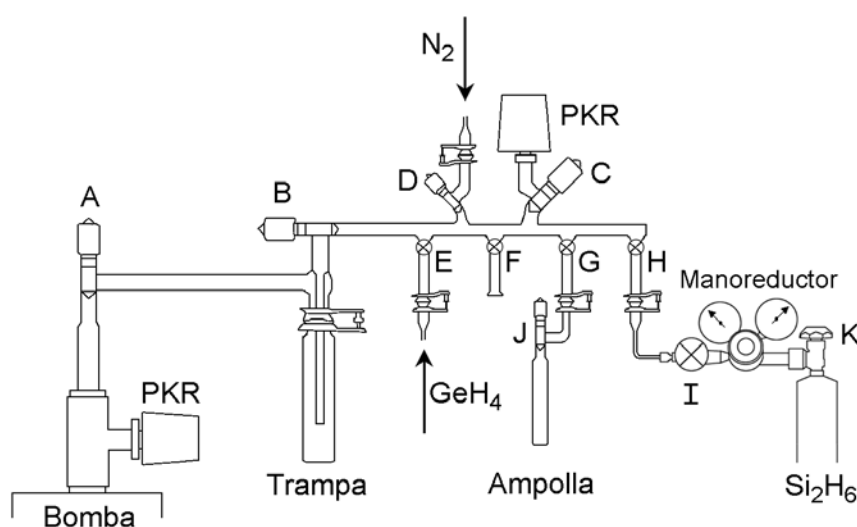


Figura 5.1. Esquema del montaje experimental.

A continuación se describe el procedimiento utilizado en el crecimiento de Si en ópalos. Una vez conectada la ampolla a la línea mediante una de la llaves (F o G) se hace vacío a todo el sistema (ver figura 5.1). Se van abriendo sucesivamente las llaves: A, B, C, G, H, J e I. Tras alcanzar una presión de $\sim 10^{-5}$ mm Hg, se enfría la trampa de gases con N_2 líquido y se cierran todas las llaves. Se abre K e inmediatamente se vuelve a cerrar, como medida de seguridad. Se abre el manoreductor hasta la presión deseada, tras lo que se vuelve a cerrar. Esto nos deja una cantidad de gas determinada entre la llave I y el propio manoreductor. Posteriormente se abren las llaves I, H, G y J. Esto nos permite condensar el Si_2H_6 en la ampolla al enfriarla con N_2 líquido. Transcurridos unos minutos, para asegurarnos de que hemos condensado todo el Si_2H_6 , cerramos la llave de la ampolla (J) y abrimos la llave B para condensar los posibles restos de gas en la trampa. Por último, saturamos la línea con N_2 gas de forma que los posibles restos de Si_2H_6 queden diluidos en un gas inerte y al abrir al aire no reaccionen violentamente con éste.

La ampolla se lleva a un horno a 400 °C donde se descompone el Si_2H_6 y se deposita el Si. Tras un periodo de tiempo de entre 1 y 5 horas, se saca del horno y se conecta a la línea donde, tras hacer vacío, se condensan en la trampa los restos de Si_2H_6 y se diluye el H_2 en N_2 para evitar su explosión. El silicio así obtenido es amorfo. Para su cristalización las muestras fueron tratadas a 650 °C durante 4 horas. Los espectros Raman confirmaron el cambio de fase del silicio.

Para todos los experimentos se utilizó una ampolla de 47 ml y la presión de Si_2H_6 se varió entre 190 y 315 mm Hg. Para la caracterización del sistema se calculó la relación entre la presión relativa dada por el manómetro y la de Si_2H_6 en la ampolla mediante la diferencia de peso de la ampolla a vacío y llena. En la figura 5.2 se ha representado la relación entre la presión medida por el manómetro y la masa de disilano. Así mismo, el eje de ordenadas de la derecha indica la presión de disilano en la ampolla (47 ml) a 25°C considerando que se trata de un gas ideal.

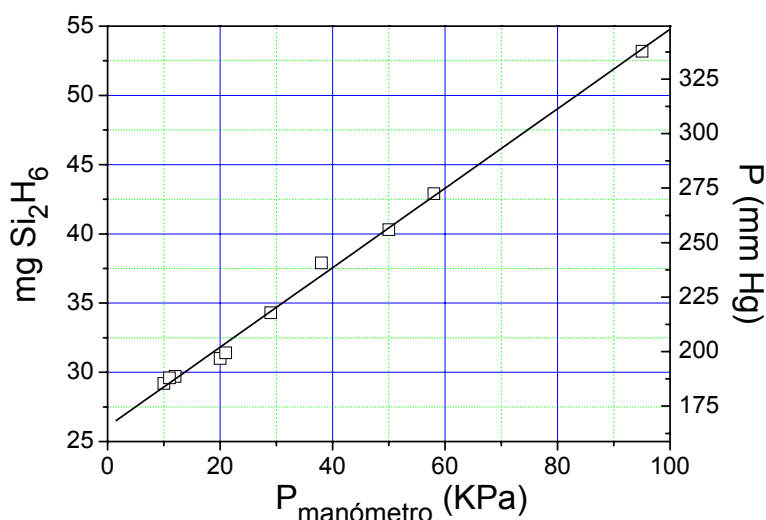


Figura 5.2. Relación entre la presión relativa medida por el manómetro y la cantidad de Si_2H_6 condensado en la ampolla. La escala de la derecha muestra la relación entre la cantidad de Si_2H_6 y su presión en una ampolla de 47 ml a 298 K. También se muestra el ajuste de los datos mediante regresión lineal.

Para optimizar las condiciones de crecimiento de forma que fuese más eficiente se realizó un estudio a diferentes presiones. En la figura 5.3 se muestran los espectros de reflectancia de un ópalo de 10 μm de espesor formado por esferas de 0.82 μm (tratado durante una hora a 400 °C) tras ser infiltrado con el gas precursor a diferentes presiones. Las medidas de reflectancia se realizaron con un microscopio acoplado a un espectrofotómetro de transformada de Fourier en el rango del visible e infrarrojo cercano. El objetivo de microscopio utilizado (15x) hace que la luz recogida sea la comprendida en un cono entre 9.8 y 23.6° con respecto a la superficie (111). Las medidas se realizaron sobre dominios de 30×30 μm^2 .

Se observa como en un principio, al aumentar la presión de Si_2H_6 , la banda de atenuación se ensancha y desplaza a valores mayores de λ . El ensanchamiento se

debe al aumento en el contraste de índices, mientras que el desplazamiento es consecuencia del incremento del índice de refracción promedio. Sin embargo, para presiones superiores a 218 mm Hg el grado de infiltración va disminuyendo según aumenta la presión. Los grados de infiltración alcanzados, al ir aumentando la presión, fueron 28, 71, 95, 83 y 56% del volumen accesible. Las oscilaciones Fabry-Perot ponen de manifiesto el bajo número de capas de estos ópalos.

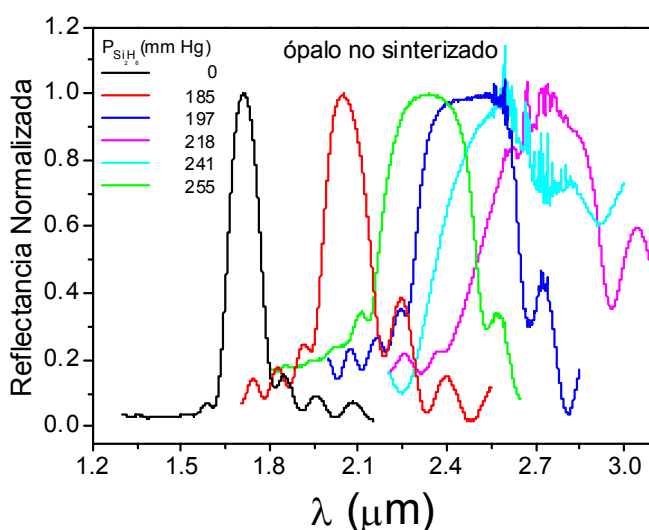
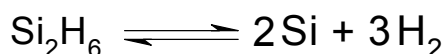


Figura 5.3. Espectros de reflectancia de un ópalo formado por esferas de $0.82 \mu\text{m}$, de espesor $10 \mu\text{m}$, infiltrado con Si a partir de diferentes presiones de Si_2H_6 . El tiempo y la temperatura de descomposición del disilano fueron de una hora y 400°C respectivamente. Los datos de las presiones se han obtenido aplicando la ley de los gases ideales conociendo la cantidad de Si_2H_6 introducida en la ampolla.

El menor factor de llenado en los ópalos al aumentar la presión por encima de 218 mm Hg se debe a que este aumento en la presión hace que la presión de hidrógeno generada por la reacción aumente drásticamente y nos esté limitando la reacción.



En la figura 5.4 se recogen los espectros de un ópalo sinterizado tanto vacío como infiltrado con Si a partir de diferentes presiones. No se observan variaciones tan apreciables en la posición del primer pseudogap como los observados en la figura 5.3. Esto se debe a la mayor anchura de esta banda dado el mayor número de defectos en estos ópalos. Si nos fijamos en la posición de la segunda banda de atenuación (marcada en la gráfica por un asterisco) se observa como el desplazamiento de ésta es máximo para 218 mm Hg.

Tanto para ópalos con superficie hidrofílica (figura 5.3) como con superficie hidrofóbica (figura 5.4) el máximo factor de llena se alcanza para presiones iniciales de Si_2H_6 de alrededor de 220 mm Hg.

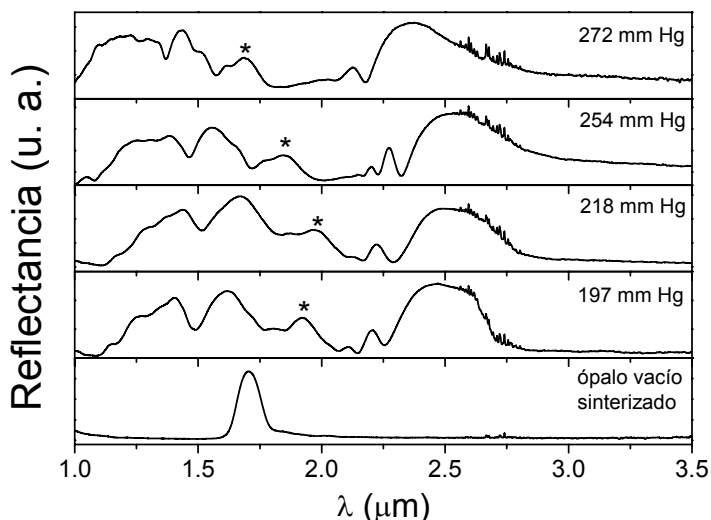


Figura 5.4. Espectros de reflectancia de un ópalo sinterizado cuyo parámetro de red es $1.15 \mu\text{m}$, de espesor $300 \mu\text{m}$, infiltrado con Si a partir de diferentes presiones de Si_2H_6 . El tiempo y la temperatura de descomposición fueron de una hora y 400°C respectivamente. Los datos de las presiones se han obtenido aplicando la ley de los gases ideales conociendo la cantidad de Si_2H_6 introducida en la ampolla. El asterisco denota la segunda banda de atenuación.

Los ópalos de partida de estos dos estudios tienen el pseudogap prácticamente en la misma posición (1.710 y $1.715 \mu\text{m}$). El desplazamiento de este pseudogap para ambas muestras, en las mismas condiciones, es mucho menor para los ópalos sinterizados. Esto pone de manifiesto la importancia de las propiedades fisicoquímicas de los substratos en el crecimiento de Si mediante CVD.

La infiltración completa de estos ópalos con Si amorfo (cuyo índice de refracción¹⁸ se encuentra alrededor de $3.86 (\pm 0.02)$) implica un desplazamiento del pico de reflectancia a una posición 1.7 veces la posición del pico del ópalo vacío. En ningún caso una hora fue tiempo suficiente para una completa infiltración de los ópalos independientemente del espesor de los mismos. Aunque para ópalos de $10 \mu\text{m}$ de espesor, una hora a partir de una presión de 218 mm Hg nos permite un grado de infiltración de hasta el 95% , lo cual es suficiente para conferir estabilidad mecánica y hacer que se abra un gap fotónico completo para su estructura inversa.¹

Para aumentar el nivel de infiltración de silicio, en los casos que fue necesario, se fue eliminando periódicamente el hidrógeno resultante de la reacción. Es decir una vez introducido el precursor, tras cierto periodo de reacción (una hora) se condensaban (con N_2 líquido) los productos gaseosos en otra ampolla. Así se separaba el hidrógeno del disilano y el resto de gases derivados de él, formados durante la reacción. Posteriormente el material condensado se introducía de nuevo en el reactor y se realizaba un nuevo ciclo de síntesis de silicio. Este proceso se repetía varias veces. En la figura 5.5 se muestran los espectros de reflectancia de un ópalo de $10 \mu\text{m}$ de espesor formado por partículas de sílice de $0.82 \mu\text{m}$. Estos espectros corresponden tanto al ópalo vacío como infiltrado a partir de una presión de Si_2H_6 de 185 mm Hg para varios ciclos (4) de infiltración de una hora. En este proceso el hidrógeno se fue

eliminado cada hora y tras realizar la medida de reflectancia, para monitorizar el crecimiento del Si, los restos de los gases de Si que no habían reaccionado, y que se conservaron en otra ampolla, se vuelven a introducir en la primera y se repite el proceso hasta que el disilano se reduce completamente. Una muestra análoga a esta e infiltrada durante 4 horas sin interrupción a la misma presión y temperatura presenta su banda de atenuación a $2.2\ \mu\text{m}$, lo que indica que el factor de llenado es muy inferior al equivalente de cuatro horas con 4 ciclos (ver figura 5.5).

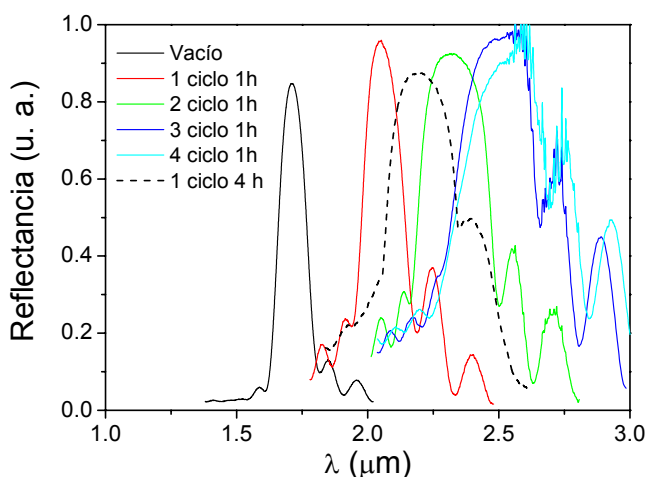


Figura 5.5. Espectros de reflectancia de un ópalo formado por esferas de $0.82\ \mu\text{m}$ y de espesor $10\ \mu\text{m}$ vacío (línea negra) e infiltrado con Si a partir de una presión de Si_2H_6 de $185\ \text{mm Hg}$, una temperatura de descomposición de $400\ ^\circ\text{C}$ y un tiempo total de reacción de 4 horas. Se presentan los espectros de reflectancia obtenidos para distintos ciclos de 1 hora así como el espectro correspondiente a un ciclo de 4 horas.

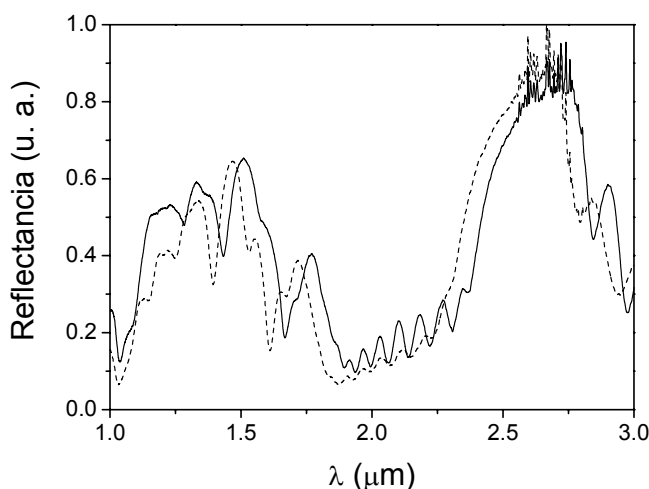


Figura 5.6. Espectros de reflectancia de un ópalo formado por esferas de $0.82\ \mu\text{m}$ y de espesor $10\ \mu\text{m}$ infiltrado con Si a partir de una presión de Si_2H_6 de $197\ \text{mm Hg}$, a $400\ ^\circ\text{C}$ y un tiempo total de reacción de 2 horas, eliminando el H_2 tras 1 h antes (línea continua) y después (línea discontinua) de haber sido tratado a $650\ ^\circ\text{C}$ durante 4 horas.

Antes de poder estimar el factor de llenado, tanto a partir de las medidas ópticas como en función del espesor del recubrimiento obtenido a partir de las imágenes de SEM, las muestras fueron tratadas a 650 °C durante 4 horas, con lo que se consiguió transformar el Si amorfo en Si cristalino. Tras este tratamiento térmico las bandas de atenuación se desplazan ~ 50 nm hacia menores longitudes de onda, lo que pone de manifiesto el menor índice de refracción del silicio policristalino con respecto al amorfo (ver figura 5.6).

5.2 Caracterización estructural de ópalos infiltrados con Si

Al igual que en los capítulos anteriores la caracterización estructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con un equipo JEOL 6300.

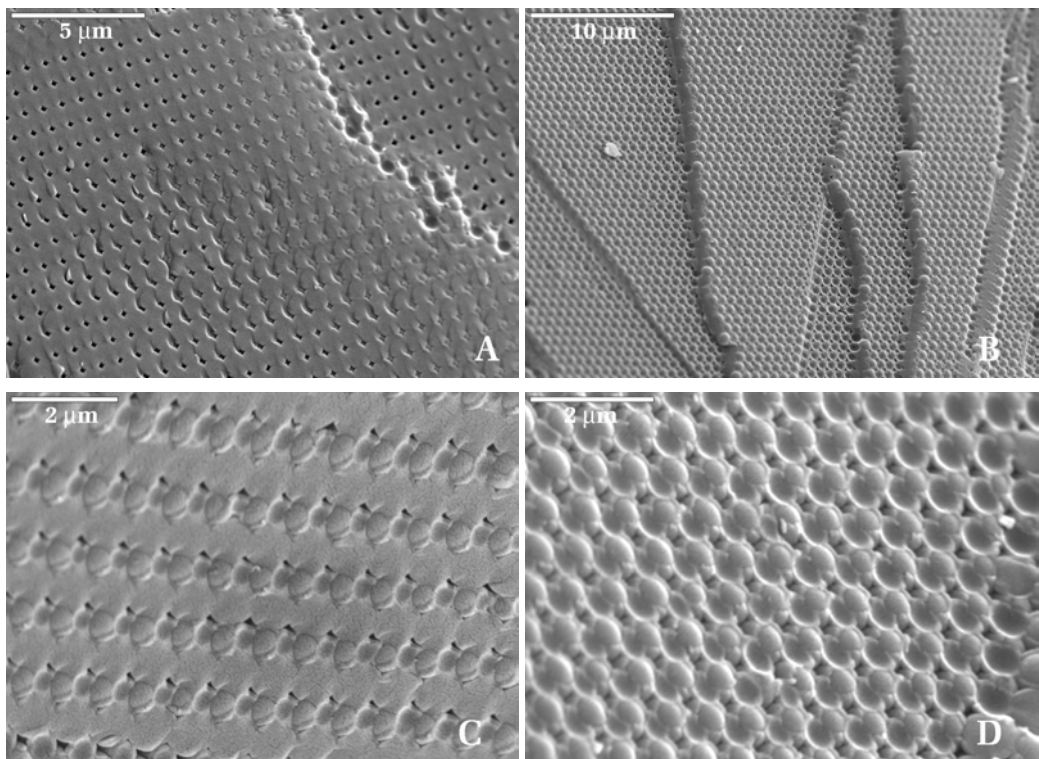


Figura 5.7. Imágenes de SEM de distintas caras cristalinas de un ópalo obtenido por sedimentación cuyo parámetro de red es 1.23 μm (diámetro de esferas ~ 0.87 μm) después de ser sinterizado, infiltrado con Si a partir de una presión de Si_2H_6 de 187 mm Hg, a 400 °C y un tiempo total de reacción de 3 horas, eliminando el H_2 a intervalos de 1 h y tras haber sido tratado a 650 °C durante 4 horas. A: cara {100}, B {111}, C: {113} y D: {012}.

La infiltración de Si en los ópalos imprime gran estabilidad mecánica a las muestras. La estabilidad mecánica de estos ópalos es tan grande, que para infiltraciones superiores al 60 %, hace la fractura aparezca en los planos ecuatoriales de las esferas de sílice como se puede apreciar en la figura 5.7 A y C. En la primera se

observa una faceta {100} donde las partículas de sílice han quedado divididas por la mitad. La figura 5.7 B muestra caras internas {111} donde se observa como la capa de Si crece como una lámina alrededor de las partículas de SiO_2 . En la figura 5.7. C se observa un plano de muy baja densidad {113} que en ningún caso se ha observado al fractura ópalos vacíos, lo que probablemente es consecuencia de la mayor fortaleza de estas estructuras. En la figura 5.7 D el plano observado es el {012}.

El factor de llenado de los ópalos se ha estimado a partir del espesor de la capa de Si en relación con el tamaño de partícula. Mediante un método numérico, ésta nos proporciona el factor de llenado del ópalo (ver figura 5.8).*

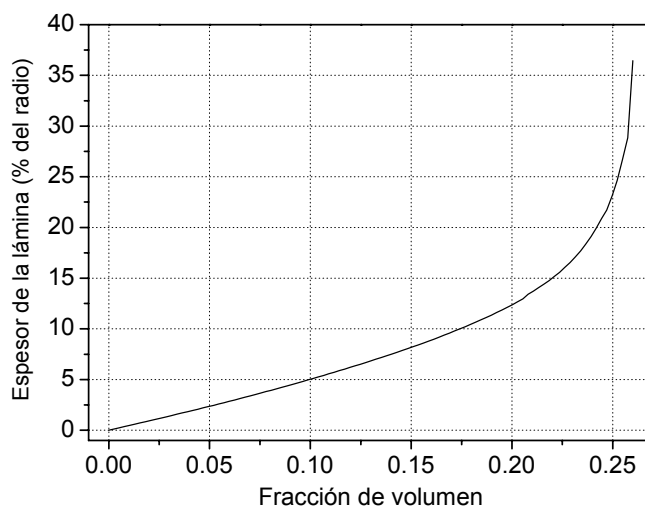


Figura 5.8. Espesor de la capa como función de la fracción de volumen ocupada.

El crecimiento del Si en las estructuras es bastante homogéneo y no se aprecian diferencias en el grado de infiltración según profundizamos en la muestra, como se puede ver en la figura 5.9. En ésta se muestran las imágenes de SEM de dos ópalos infiltrados prácticamente en su totalidad, de espesores 10 y 50 μm . El grado de infiltración que presentan es igual en cualquier punto de la muestra.

El crecimiento “capa a capa” del Si sobre las partículas, que se aprecia en cualquiera de las imágenes de SEM, hace que el seguimiento de sus propiedades ópticas mediante cálculos teóricos sea más sencillo, dado que en los cálculos de estructura de bandas obtenidos partir del programa desarrollado por J. D. Joannopoulos¹⁹ se considera que el crecimiento es laminar. Esto es importante, dado que se han encontrado ligeras discrepancias, tanto en la posición como anchura de las bandas, entre los cálculos que consideran un crecimiento granular del semiconductor y los que lo consideran laminar.³

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

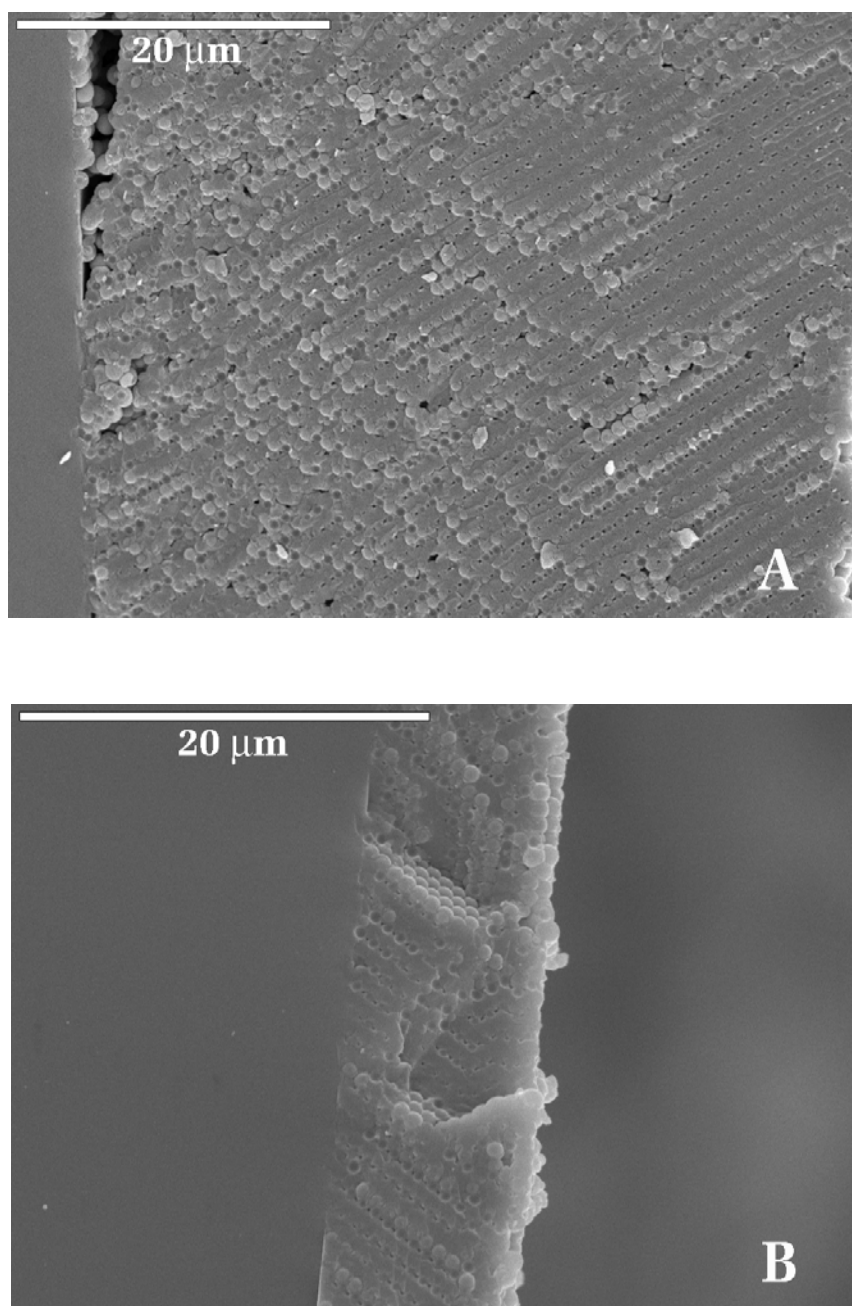


Figura 5.9. Imágenes de SEM. (A) Ópalo de 50 µm de espesor formado por partículas de 0.87 µm de diámetro infiltrado con Si a partir de una presión de Si_2H_6 de 220 mm Hg, a 400 °C durante 1 h. (B) Ópalo de 10 µm de espesor formado por partículas de 0.82 µm infiltrado con Si a partir de una presión de Si_2H_6 de 200 mm Hg, a 400 °C y un tiempo total de reacción de 2 h, eliminando el H_2 formado tras la primera hora.

5.3 Estructura de bandas fotónicas de ópalos infiltrados con Si

En la figura 5.10 B se representa el diagrama de bandas de una estructura fcc formada por esferas de sílice en silicio, es decir las fracciones de volumen ocupadas por la sílice y el silicio son 0.74 y 0.26 respectivamente. Si se compara con la estructura de bandas correspondiente al ópalo vacío (figura 5.10A) se observa como las bandas bajan en energía debido al aumento del índice de refracción promedio y como, dado que el contraste de índices también aumenta se produce un ensanchamiento de los pseudogaps. Esto se observa claramente si nos fijamos en el primer pseudogap entorno al punto L. Su anchura pasa de un 3 a un 8 % al infiltrar completamente el ópalo con Si. A pesar del aumento en el contraste de índices de refracción éste no es lo suficientemente grande como para presentar un gap completo.

Figura 5.10. Estructura de bandas fotónicas de una estructura fcc formada por esferas de sílice en aire (A) o en silicio (B).

En la figura 5.11 se muestran los espectros de reflectancia de ópalos de espesor 10 μm formados por esferas de 0.82 μm con distinto contenido en Si, alrededor del 95% del poro para la figura 5.11 A y un 92% para la B, así como sus correspondientes diagramas de bandas. Las medidas de reflectancia se realizaron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier en el rango del visible e infrarrojo cercano, acoplado a un microscopio. El objetivo del microscopio (15x) tiene un cono de colección de entre 9.8 y 23.6° con respecto a la superficie (111) lo que corresponde a valores de entre 5 y 12° para el ángulo interno si tenemos en cuenta la ley de Snell. A la hora de aplicar la ley de Snell se ha considerado que el índice de refracción promedio para el ópalo es el correspondiente al promedio de volumen de las constantes dieléctricas de los distintos materiales. Ambas aproximaciones son estrictamente válidas únicamente para valores bajos de energía aunque nos permiten comparar de forma aproximada las bandas de alta energía observadas para nuestros ópalos con respecto a sus diagramas de bandas.

En la figura 5.11 B se observa como las bandas de alta energía se encuentran desdobladas cosa que no se observa en la figura 5.11 A. Esto puede ser debido a una menor calidad del ópalo de partida o al mayor factor de llenado para este último. En cualquier caso el origen de este desdoblamiento que se ha observado tanto en ópalos

de espesor 10 μm como de 300 μm (ver figura 5.4) no está claro y sigue siendo tema de estudio.

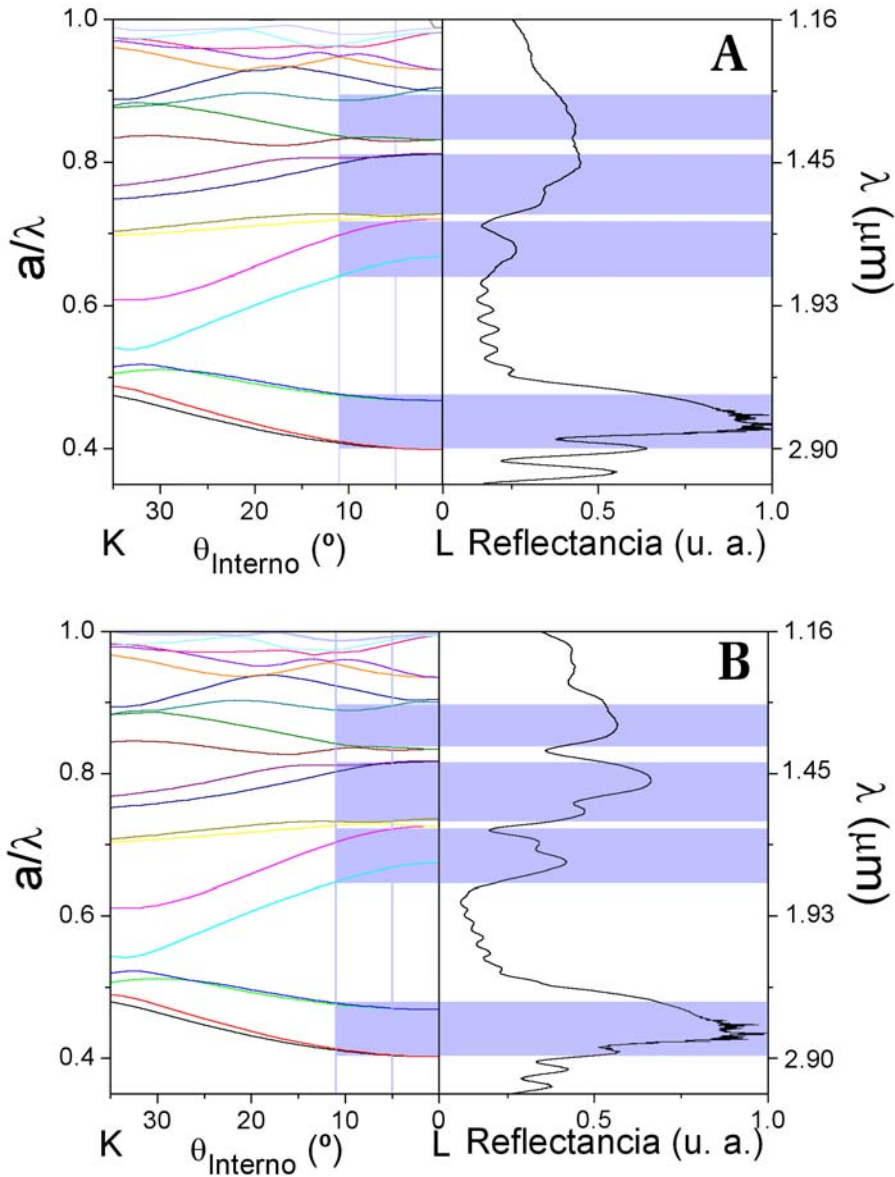


Figura 5.11. Las estructura de bandas fotónicas de ópalos formados por esferas de sílice e infiltrados con Si en un 95% (A) y un 92% (B) se muestran en los paneles de la izquierda. En la derecha se recogen los espectros de reflectancia de dos ópalos formados por esferas de 0.82 μm , 10 μm de espesor, infiltrados con Si a partir de una presión de Si_2H_6 de 197 mm Hg, a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h (A) y a partir de una presión de Si_2H_6 de 185 mm Hg, a 400 $^{\circ}\text{C}$ y un tiempo total de reacción de 2 h, eliminando el H_2 formado tras la primera hora (B). Las líneas verticales delimitan el cono de luz impuesto por el objetivo y las zonas sombreadas los pseudogaps en torno al punto L.

5.4 Caracterización estructural de ópalos inversos de Si

Por último, una vez infiltrados los ópalos con Si se elimina la sílice mediante su ataque con una disolución acuosa de HF al 1% en peso durante aproximadamente 12 horas, tras lo cual obtenemos una red periódica de cavidades en un medio de alta constante dieléctrica (Si). Cuando la fracción de volumen de Si es lo suficientemente grande se produce la apertura de un gap fotónico completo entre la octava y novena banda.^{1,20}

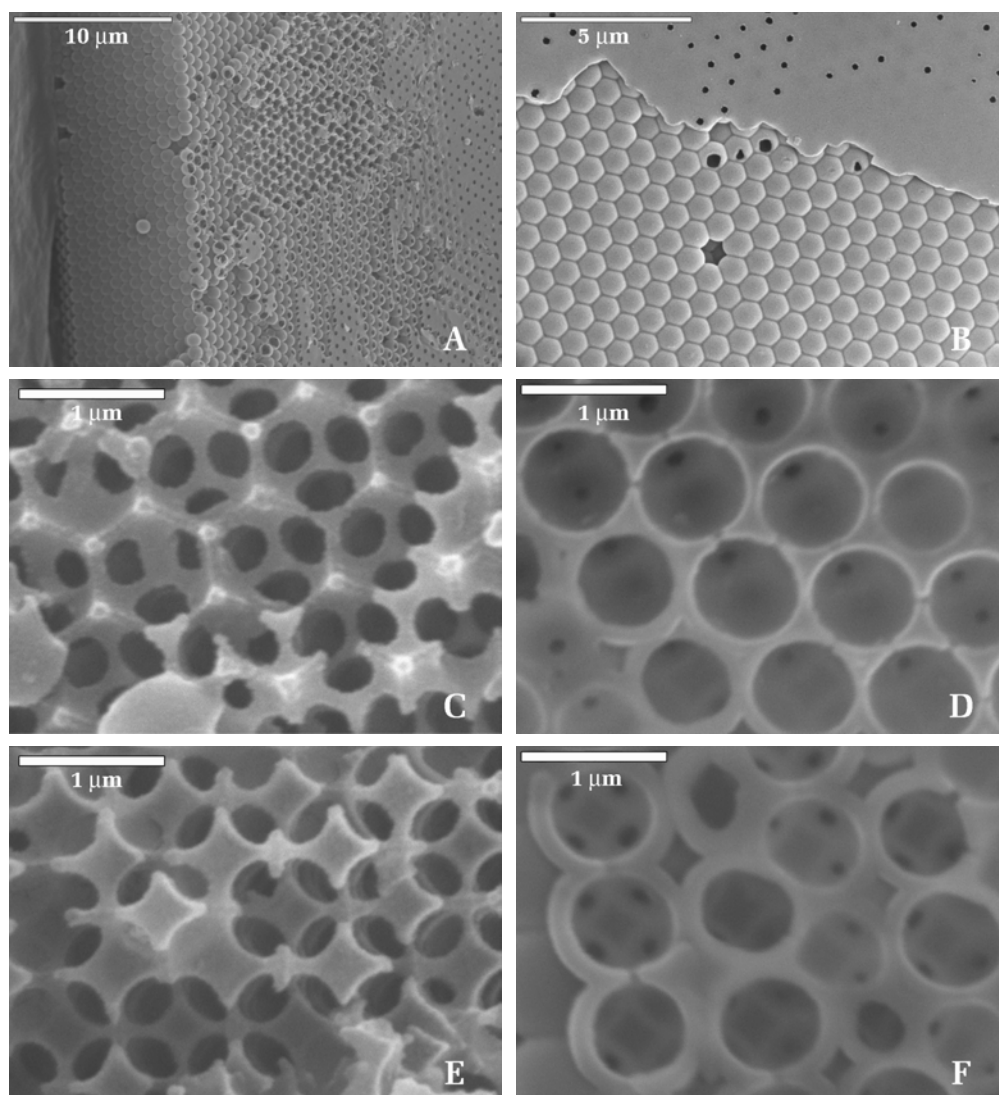


Figura 5.12. Imágenes de SEM de ópalos inversos de Si de 10 μm de espesor y cavidades de 0.82 μm . Con un grado de infiltración de alrededor del 50% (A, C y E) y del 95% (B, D y F).

Al igual que en el resto de la tesis, el análisis estructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

En la figura 5.12 A y B se observa la cara (111) que se encontraba adherida al cuarzo cuando se infiltraron las muestras para dos diferentes grados de infiltración 50 y 95% del volumen del poro respectivamente. Se observa claramente como crece una lámina muy delgada de silicio sobre el sustrato de cuarzo. Esta no va a afectar a la posición de las bandas de atenuación de los ópalos si bien habría que tenerla en cuenta si se analizara en profundidad las interferencias debidas a lámina delgada ya que cambia el tipo de reflexión sobre el sustrato. En las imágenes 5.12 C y D se aprecia como la ventana entre las cavidades de una cara {111} interna disminuyen de tamaño e incluso desaparecen cuando el grado de infiltración aumenta mucho. Esto mismo puede verse también para las caras {100} como se recoge en la figura 5.12 E y F.

El sustrato sobre el que se encuentran las láminas delgadas de ópalos nos ha permitido manejar ópalos inversos de muy bajo factor de llenado lo que era imposible para ópalos obtenidos por sedimentación ya que se fracturaban en trozos muy pequeños.

Dado el bajo número de capas de estas muestras, no se encontraron dominios suficientemente amplios o significativos correspondientes a planos de baja densidad, o lo que es lo mismo, de altos índices de Miller.

5.5 Estructura de bandas fotónicas de ópalos inversos de Si

En la figura 5.13 se representa el diagrama de bandas de una estructura fcc formada por esferas de aire en silicio obtenido mediante el programa desarrollado por J. D. Joannopoulos.¹⁹ Si se compara con las estructura de bandas correspondientes a ópalos formados por esferas de sílice en silicio (figura 5.10) se observa como las bandas suben en energía debido a la disminución del índice de refracción promedio y como dado que el contraste de índices aumenta se produce un ensanchamiento de los pseudogaps. El aumento del contraste de índices junto con una topología adecuada,^{1,21} donde el material de alto índice de refracción ocupa la menor fracción de volumen de la estructura, hace que aparezca un gap fotónico completo entre la octava y la novena banda. En el caso de una estructura fcc sólo se abre un gap completo si el material de alto índice de refracción ocupa la fracción de volumen menor, mientras que en estructura diamante que presenta un gap completo en la estructura directa, esferas de sílice en aire, se observa como este gap se ensancha si aumentamos el contraste de índices y además variamos la topología.²¹

Al igual que el apartado 5.3 las medidas ópticas se realizaron con un espectrofotómetro de transformada de Fourier en el rango del visible e infrarrojo cercano acoplado a un microscopio. Este nos permite medir no sólo reflectancias sino también realizar medidas de transmisión óptica. Para ambos tipos de medidas el objetivo del microscopio hace que la luz recogida sea la comprendida entre 9.8 y 23.6° con respecto a la superficie (111). Las medidas se realizaron sobre dominios de 30×30 μm².

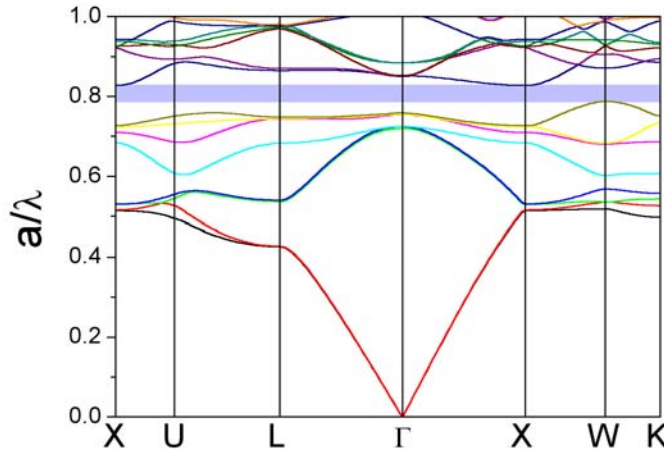


Figura 5.13. Estructura de bandas fotónicas de una estructura fcc formada por esferas de aire en silicio (factor de llenado 100 %). La zona sombreada corresponde al gap fotónico completo.

En la figura 5.14 se muestran los espectros de reflectancia y transmisión de un ópalo inverso de espesor $10\ \mu\text{m}$ obtenido tras eliminar la sílice de una estructura formado por esferas de $0.82\ \mu\text{m}$ cuyos poros se infiltraron hasta un 95%. Se observa cómo las bandas de atenuación en la medida de transmisión aparecen a menores longitudes de onda que en la de reflectancia. Esto es atribuible a los defectos de la estructura, que hacen que la posición del primer pseudogap en L suba en energía²² y como es sabido, las medidas de transmisión son mucho más sensibles a los defectos que las de reflectancia. Medidas realizadas en las mismas condiciones en ópalos vacíos muestran bandas coincidentes para las medidas de reflexión y transmisión lo que nos indica que el aumento en el contraste de índices hace que los defectos tengan una mayor importancia.

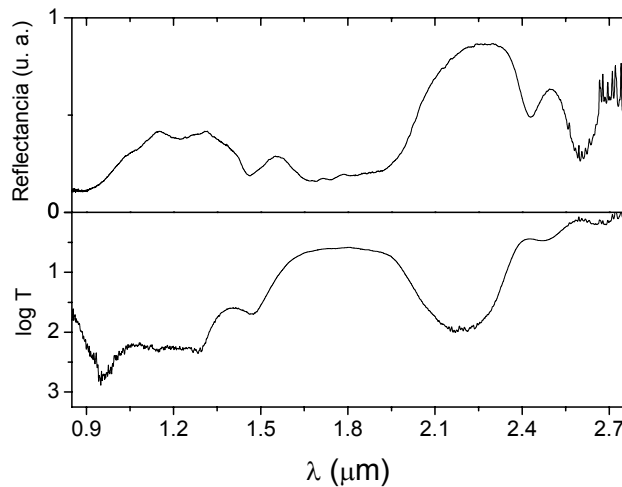


Figura 5.14. Espectro de reflectancia (arriba) y de transmisión (abajo) de un ópalo inverso de Si cuyas cavidades son de $0.82\ \mu\text{m}$, su espesor es de $10\ \mu\text{m}$ y el factor de llenado es de un 95%.

A la hora de comparar los datos experimentales con el diagrama de bandas utilizaremos las medidas de reflectancia debido a que la influencia de los defectos sobre ella es menor. Utilizamos el mismo objetivo de microscopio que para las muestras sin invertir y en este caso, al igual que ocurre para ópalo sílice-silicio, el cono de luz interno se mantiene entre 5° y 12° si hacemos uso de la ley de Snell y promediamos el índice de refracción a partir de las constantes dieléctricas de los materiales y sus fracciones de volumen.

En la figura 5.15 se muestra el espectro de reflectancia de un ópalo de espesor $10\ \mu\text{m}$ formado por cavidades de $0.82\ \mu\text{m}$ obtenido a partir de una estructura con un contenido en Si de alrededor del 95% del poro, así como su correspondientes diagramas de bandas. Al igual que en la figura 5.11 las líneas verticales del panel de la izquierda delimitan el cono de luz y las zonas sombreadas los pseudogaps entorno al punto L. El intervalo de energías prohibido para esta estructura en todas las direcciones del espacio es el correspondiente a la zona representada por la red.

A partir de las medidas realizadas tan sólo podemos inferir la posición del gap completo gracias al diagrama de banda, si bien la existencia de este gap completo ya ha sido demostrada.¹⁰

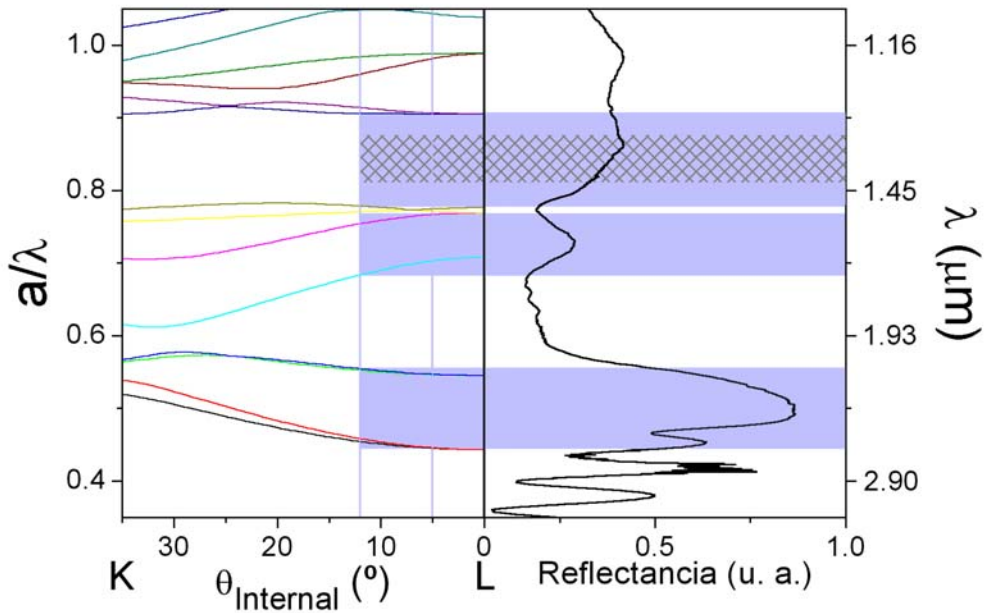


Figura 5.15. Estructura de bandas fotónicas correspondiente a un ópalo inverso de Si, donde el Si ocupa un 95% de la fracción de volumen disponible para él se muestra en el panel de la izquierda. En la derecha se recoge el espectro de reflectancia de un ópalo inverso formado por cavidades de $0.82\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$ de espesor obtenido a partir de una estructura infiltrada en un 95%. Las líneas verticales delimitan el cono de luz impuesto por el objetivo y las zonas sombreadas los pseudogaps en torno al punto L. La red gris corresponde al rango de energías prohibido para todas las direcciones (gap completo).

El ancho del gap completo es alrededor de un 3% mayor que el correspondiente al ópalo inverso obtenido a partir de una estructura completamente infiltrada como se puede apreciar en la figura 5.16.

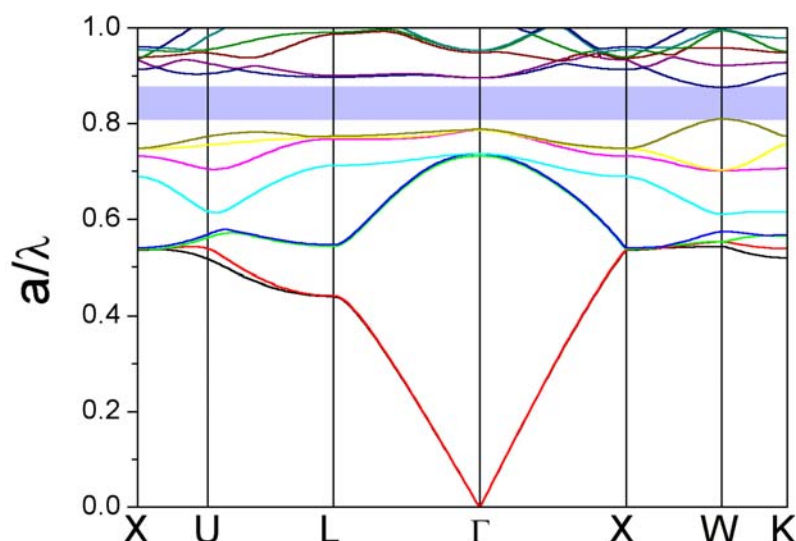


Figura 5.16. Estructura de bandas fotónicas de una estructura fcc formada por esferas de aire en silicio (factor de llenado 95%). La zona sombreada corresponde al gap fotónico completo.

5.6 Conclusiones

Se ha puesto en marcha una línea de Deposición Química en Fase Vapor (CVD) que nos va a permitir la infiltración de silicio en ópalos, así como en un futuro germanio.

Se ha optimizado el crecimiento de silicio en ópalos mediante CVD. Requiriéndose tan sólo una hora para infiltrar los ópalos en casi un 100% a la presión adecuada.

Se ha mostrado como se puede controlar el factor de llenado de las estructuras utilizando diferentes presiones de disilano o distintos tiempos de descomposición.

Se ha mostrado como las bandas de atenuación tanto para ópalos sílice-silicio como aire-silicio muestran un buen acuerdo con las estructuras de bandas teóricas.

5.7 Bibliografía

- ¹ H. S. Sözüer, J. W. Haus, R. Inguva, Phys. Rev. B, **45**, 13962 (1992).
- ² J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, Science, **281**, 802 (1998).
- ³ A. Blanco, "Cristales Fotónicos Ópalo-Semiconductor". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2001.

- ⁴ A. Blanco, H. Míguez, F. Meseguer, F. López-Tejiera, J. Sánchez-Dehesa, C. López, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3181 (2001).
- ⁵ H. Míguez, “Los ópalos como cristales fotónicos”. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 2000.
- ⁶ H. Míguez, A. Blanco, F. Meseguer, C. López, H. M. Yates, M. E. Pemble, V. Fornés, A. Mifsud, *Phys. Rev. B*, **59**, 1563 (1999).
- ⁷ S. G. Romanov, R. M. De La Rue, H. M. Yates, M. E. Pemble, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 339 (2000).
- ⁸ A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. Van Driel, *Nature*, **405**, 437 (2000).
- ⁹ Y. A. Vlasov, X-Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001).
- ¹⁰ E. Palacios-Lidón, A. Blanco, M. Ibisate, F. Meseguer, C. López, J. Sánchez-Dehesa, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4925 (2002).
- ¹¹ H. Míguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Adv. Matter.*, **13**, 1634 (2001).
- ¹² T. Wang, N. Moll, K. Cho, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B.*, **63**, 35306 (2000).
- ¹³ B. H. Juárez, S. Rubio, J. Sánchez-Dehesa, C. López, *Adv. Mater.*, **14**, 1486 (2002).
- ¹⁴ B. H. Juárez, M. Ibisate, J. M. Palacios, C. López, *Adv. Mater.*, (2003) (en prensa).
- ¹⁵ A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchencko, *Science*, **282**, 897 (1998).
- ¹⁶ E. Chomski, Ö. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, G. A. Ozin, *Chem. Vap. Deposition*, **2**, 8 (1996).
- ¹⁷ Ö. Dag, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **6**, 147 (1994).
- ¹⁸ E. D. Palik, “Handbook of Optical Constant of Solids III”. Academic Press, New York 1998.
- ¹⁹ Software disponible en: <http://ab-initio.mit.edu/mpb>. Desarrollado por: Ab-initio Physics Group, dirigido por J. D. Joannopoulos del Massachussets Institute of Technology.
- ²⁰ K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E*, **58**, 3896 (1998).
- ²¹ K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3152 (1990).
- ²² M. A. Kaliteevski, J. Mazanares-Martinez, D. Cassagne, J. P. Albert, *Phys. Rev. B*, **66**, 113101 (2002).

Conclusiones Generales

Se han obtenido esferas de SiO_2 con una distribución estrecha de tamaños para un amplio rango de los mismos, entre 650 y 1400 nm. Esto nos ha permitido obtener ópalos cuyas bandas de atenuación aparecen en un amplio rango del infrarrojo cercano.

Se han conseguido fabricar ópalos con tamaños de esfera entre 650 y 1300 nm. La cristalización de las partículas de mayor tamaño, ha requerido la disminución de la barrera de repulsión responsable de la estabilidad del coloide. Esto se consiguió disminuyendo la constante dieléctrica del medio haciendo uso de mezclas acuosas de etilenglicol.

Se ha demostrado el comportamiento de estos ópalos como cristales fotónicos tridimensionales. En especial, queremos resaltar la obtención de ópalos artificiales de calidad óptica cuyas bandas de atenuación aparecen en el infrarrojo cercano.

Se han obtenido láminas delgadas de ópalos por confinamiento en celdas. El espesor de los mismos varió entre 10 y 50 μm estando constituidos por esferas desde 0.32 a 1.26 μm . Se ha observado como las propiedades ópticas de estas láminas dependen del espesor de las mismas. Así mismo, la mayor calidad de estos ópalos frente a los ópalos de volumen, nos ha permitido observar las bandas de alta energía.

Se ha puesto en marcha una línea de Deposición Química en Fase Vapor (CVD) que permite la infiltración de silicio y germanio en ópalos.

Se ha estudiado la influencia de los diferentes parámetros (tiempo de reacción, presión y temperatura) que influyen en la síntesis de silicio. La optimización de las condiciones de reacción nos ha permitido controlar el factor de llenado.

Las propiedades ópticas de las muestras infiltradas, y de los ópalos inversos de silicio, muestran un buen acuerdo con el cálculo de bandas fotónicas.

Lista de Publicaciones

B. H. Juárez, M. Ibisate, J. M. Palacios, C. López, *High energy photonic bandgap in Sb₂S₃ inverse opals by sulfidation processing*, Advanced Materials, (2003) (en prensa).

R. Fenollosa, M. Ibisate, S. Rubio, C. López, F. Meseguer, J. Sánchez-Dehesa, *Photonic crystals microprisms obtained by carving artificial opals*, Journal of Applied Physics, **93** (1), 671 (2003).

E. Palacios-Lidón, A. Blanco, M. Ibisate, F. Meseguer, C. López, *Optical study of the full photonic band gap in silicon inverse opals*, Applied Physics Letters, **81** (26), 4925 (2002).

F. García-Santamaría, H. T. Miyazaki, A. Urquía, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. López, *Nanorobotic manipulation of microspheres for on-chip diamond architectures*, Advanced Materials, **14** (16), 1144 (2002).

F. Meseguer, A. Blanco, H. Míguez, F. García-Santamaría, M. Ibisate, C. Lopez, *Synthesis of inverse opals*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, **202** (2-3), 281 (2002).

F. García-Santamaría, H. Míguez, M. Ibisate, F. Meseguer, C. Lopez, *Refractive index properties of calcined silica submicrometer spheres*, Langmuir, **18** (5), 1942 (2002).

H. Míguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. Van Driel, *Photonic bandgap engineering in germanium inverse opals by chemical vapor deposition*, Advanced Materials, **13** (21), 1634 (2001).

H. Míguez, A. Blanco, F. García-Santamaría, M. Ibisate, C. López, F. Meseguer, F. López-Tejeira, J. Sánchez-Dehesa, *Inverse opals fabrication*, NATO Sci. Ser., Ser. C (2001), 563(Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century), 219-227.

M. Holgado, A. Cintas, M. Ibisate, C. J. Serna, C. López, F. Meseguer, *Three-Dimensional Arrays Formed by Monodisperse TiO₂ Coated on SiO₂ Spheres*, Journal Colloid and Interface Science, **229** (1), 6 (2000).

A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. Van Driel, *Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete 3-dimensional bandgap near 1.5 micrometres*, Nature, **405** (6785), 437 (2000).

M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. López, *Electrophoretic Deposition To Control Artificial Opal Growth*, Langmuir, **15** (14), 4701 (1999).