

PROPIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS FOTÓNICOS BASADOS EN ÓPALOS

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas por

ELISA PALACIOS LIDÓN

Director: **Ceferino López Fernandez**

Tutor: **Enrique Velasco Carabaca**

Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)

Septiembre 2004

*A mis padres
a Jesús*

Tengo que hablar contigo cuando acabe esta canción
que te tengo una cosa que decir
no hay más amigos que las ganas de vivir
y que no se te pare el corazón
y si no damos vueltas a un farol.

(Rosendo Mercado)

Agradecimientos

Hay muchas las personas a las que esta tesis debe algo, y otras a las que yo debo mucho, espero que no se me olvide ninguna. Agradezco a mi director de Tesis el Dr. Cefe López por haberme dado la posibilidad de realizar una tesis doctoral con total libertad. Gracias también a mis tutores en la Universidad Autónoma el Dr. Enrique Velasco y a Pepe Sánchez-Dehesa, mi primer tutor.

Agradezco a la Comunidad de Madrid la beca FPI de la que he disfrutado desde 2002 y al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid por haber permitido que me formase en este centro.

Gracias a mis compañeros del grupo, Bea, Juan, Álvaro y Lola, porque aunque no he llegado a ser uno de vosotros, por lo menos lo hemos intentado, y en ese camino he aprendido muchas cosas de vosotros. A Floren, nunca pensé que, con una persona tan diferente a mi pudiera llegar a entenderme tan bien. A Elisabeth a quien en su paso fugaz por el grupo le debo que el trabajo del desorden fuera posible.

Agradezco a la gente de Valencia: Paco, Marta, Silvia y Roberto por haber proporcionado esferas y algunas buenas ideas al principio de esta tesis.

I would like to thank Dr. Heather Yates and Pr. M. Pemble for collaborating in the InP and GaP study.

A la Dra. Cármen Ocal, por haberme dado la oportunidad de introducirme en el mundo de la ciencia, y gracias a todos los que estuvieron conmigo en mi época tiolera: Esther, Oliver, José Manuel, Raquel etc.

A Carlos Prieto, que aunque siempre me pillaba haciendo el payaso nunca me lo ha tenido en cuenta. Gracias a Félix y a Isabel “los niños” que desde el principio han sido uno más. A Ángel (ote), por tener paciencia infinita y enseñarme algo de informática, de calefacciones, de coches... aunque sea una pésima alumna, y por todas esas sonrisas que alegran la vida.

A mis amigos del “café” y mucho más: José, mi primer amigo en el instituto y amigo para siempre. Celia, mi ídolo y desahogo, yo de mayor quiero ser como tu. Carmen, es un placer aprender juntas cada día lo que es la vida. Rosalía, por tus sabios consejos y por no dejar que cambie, nos va a ir muy bien en la vida. Nicolás, prometo que en el próximo viaje veremos dinosaurios, Alberto, porque siempre está, cuando la ocasión pide destrozarse una canción en versión macarrara. Iñigo, eres la... (no puedo poner palabras políticamente incorrectas, pero tu ya lo sabes). Tere, inteligente, divertida y buena amiga a partes iguales. Pilar, aunque siempre despistada nunca se le olvida preocuparse por mi. A los que aunque ya no están en el instituto siguen muy presentes: Kike, Celia, Mauricio, Vane, Merce, Ricardo, etc. Gracias por estar conmigo en los momentos buenos, en los malos, en los peculiares...lacitos.

A mis amigos de siempre: Merche, siempre pendiente, Mónica, siempre independiente, Loli, sin palabras, Maribel, desde su universo paralelo y Ángel (ito), que con el tiempo te has vuelto imprescindible, gracias por estar siempre al pie del cañón aceptándome tal y como soy, aunque no siempre sea fácil. No hay nada que no se pueda arreglar con un kilo de cruasanes y un continental.

A mis amigos de Valencia: Dessi, Miguel, Clodo, Laura, Claudia, etc por aceptarme desde el primer día como una más y pasar tan buenos ratos en el “Pere” y en Benasque.

Thanks to my German (Alexander), my French (Sebastián), my Greek (“señorito Aris”), my Portuguese (Bruno) and my English (Malcom) for giving me a little bit of happiness in the hell.

A mi tía Julieta, que siempre está dispuesta a anteponer mis caprichos a sus necesidades.

Quiero agradecer especialmente a cuatro personas sin las cuales este trabajo nunca habría llegado a su fin, ciento cincuenta páginas son suficientes para escribir una tesis, pero no son suficientes para poner todo lo que os debo. A la Dra. Mercedes Vila, Merchuki, gracias por ser mi ángel de la guarda, y por decirme lo que debía oír en cada momento aunque no siempre me gustara. Esta tesis hubiera valido la pena solo por conocerte. A mis padres: Cuando Dios repartió la suerte me tocó ser la persona más afortunada del mundo al tener el honor de ser vuestra hija. A Jesús, apareciste en el momento oportuno y desde entonces has sido mi compañero de viaje, gracias por muchas cosas, pero sobre todo por tu confianza incondicional.

Por último quiero agradecer a todas aquellas personas, que con un gesto, una palabra o una sonrisa en el momento preciso, han contribuido a que esta tesis haya sido una experiencia inolvidable.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	5
1.2 Cristales fotónicos y parámetros característicos.....	5
1.3 Estructura de bandas.....	7
1.4 Métodos de fabricación.....	11
1.5 Aplicaciones.....	13
1.6 Cristales coloidales como cristales fotónicos.....	15
1.7 Objetivo de esta memoria.....	19
Capítulo 2: Sección experimental.....	25
2.1 Introducción.....	29
2.2 Caracterización óptica.....	29
2.3 Síntesis de las esferas.....	30
2.4 Crecimiento de las muestras.....	32
2.5 Infiltración.....	36
2.6 Cálculo de las estructuras de bandas.....	38
2.7 Resumen.....	39
Capítulo 3: Estudio óptico y morfológico del desorden en ópalo.....	43
3.1 Motivación y objetivos.....	47
3.2 ¿Qué entendemos por desorden?.....	48
3.3 Sección experimental.....	48
3.4 Cristales dopados: Caracterización óptica.....	49
3.5 Cristales dopados: Caracterización morfológica.....	52
3.6 Discusión.....	56
3.7 Aleaciones.....	58
3.8 Caracterización óptica: Existencia de dos regímenes de localización.....	61
3.9 Conclusiones.....	69

Capítulo 4: Estudio óptico en ópalos de silicio: Existencia de un gap fotónico completo.....	73
4.1 Motivación y objetivos.....	77
4.2 ¿Cómo demostrar experimentalmente la existencia de un gap fotónico completo?.....	78
4.3 Sección experimental.....	79
4.4 Medidas en ópalos compuestos silicio/sílice.....	81
4.5 Medidas en ópalos inversos de silicio.....	84
4.6 Conclusiones.....	87
Capítulo 5: Caracterización óptica de ópalos infiltrados con InP y GaP.....	89
5.1 Motivación y objetivos.....	93
5.2 Sección experimental.....	94
5.3 Infiltración de fosforo de InP y de GaP en sedimentos opalinos.....	94
5.4 Evolución de la respuesta óptica en láminas delgadas infiltradas con InP.....	99
5.5 Modelo teórico: Una nueva topología del material infiltrado.....	107
5.6 Conclusiones.....	114
Capítulo 6: Heteroestructuras laminares basadas en ópalos.....	117
6.1 Motivación y objetivos.....	121
6.2 Sección experimental.....	122
6.3 Ópalos compuestos sílice/PS y ópalos inversos de sílice.....	123
6.4 Heteroestructuras laminares.....	126
6.5 Defectos planares.....	129
6.6 Conclusiones.....	134
Conclusiones.....	137
Apéndice I.....	141
Apéndice II.....	143
Apéndice III.....	145
Apéndice IV.....	147

Capítulo 1: Introducción

1.1 Introducción

1.2 Cristales fotónicos y parámetros característicos

1.3 Estructura de bandas

1.3.1 Pseudogap y gap fotónico completo

1.3.2 Índice de refracción efectivo

1.4 Métodos de fabricación

1.5 Aplicaciones

1.6 Cristales coloidales como cristales fotónicos

1.6.1 Ópalos compuestos y ópalos inversos

1.7 Objetivo de esta Memoria

CAPÍTULO 1

En este capítulo se hace una breve introducción a los cristales fotónicos, sus aplicaciones, y métodos de fabricación. Dentro de los cristales fotónicos tridimensionales, se presta especial atención a la descripción de los ópalos artificiales y sus características más relevantes ya que serán objeto de estudio en el presente trabajo.

1.1 Introducción

Aunque fue Ohtaka¹, en 1979, el primero en hablar de bandas fotónicas y modelar la propagación de la luz en medios periódicos, no fue hasta 1987 cuando E. Yablonovich² y S. Jonh³ propusieron, de forma simultánea e independiente, el concepto de cristal fotónico. A partir de ese momento, la investigación de este tipo de materiales comenzó una carrera vertiginosa, tanto a nivel teórico como experimental. En la actualidad, son tantos y tan diversos el número de trabajos relacionados con los cristales fotónicos que aparecen cada día publicados en libros y revistas, que resulta complicado hacer una introducción breve, que abarque todos los resultados y que sea original. En este capítulo, nos limitaremos a definir las propiedades y parámetros que caracterizan a un cristal fotónico, describiremos, los diferentes métodos de fabricación, detallando las ventajas e inconvenientes de cada uno, y comentaremos brevemente sus posibles aplicaciones tecnológicas. El último apartado está dedicado íntegramente al estudio de los cristales coloidales como cristales fotónicos tridimensionales, ya que estos sistemas serán la base de todos los resultados presentados en esta Memoria. En la referencias 4 y 5 se pueden encontrar introducciones completas al tema de los cristales fotónicos.

1.2 Cristales fotónicos y parámetros característicos

Un cristal fotónico es un material “complejo” cuya característica esencial es la existencia de una modulación periódica de la función dieléctrica. En consecuencia, la unidad básica que se repite o celda unidad, está constituida por componentes organizados estructuralmente de forma similar a como lo hacen los átomos en un sólido cristalino. Esta periodicidad tiene lugar en el rango de la longitud de onda de la luz y puede ser en una, dos o tres direcciones del espacio (Fig. 1.1). El adjetivo “complejo”, indica que las propiedades ópticas de estos sistemas difieren mucho de las esperadas para sus componentes individuales. Debido a la similitud estructural, la propagación de la luz en estos cristales fotónicos presenta enormes analogías con la propagación de los electrones en sólidos cristalinos.⁶

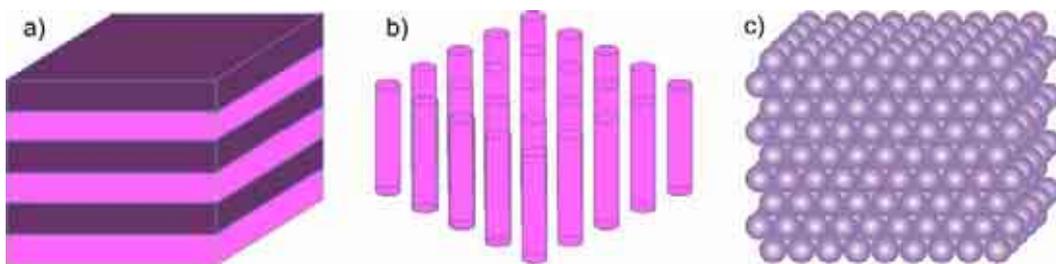


Fig 1.1. Ejemplos de cristales fotónicos en (a) 1 dimensión, (b) 2 dimensiones, (c) 3 dimensiones.

El mecanismo fundamental que determina las propiedades ópticas de un cristal fotónico se puede ver como la interferencia entre las distintas ondas reflejadas en la interfaz entre medios de diferente índice de refracción, conocida como difracción de Bragg.* Una familia de planos cristalinos paralelos actúa como un conjunto de

* La difracción de Bragg fue inicialmente estudiada para rayos X interactuando con sólidos cristalinos. Una descripción clara puede encontrarse en la referencia 7.

esparcidos (Fig. 1.2) y da interferencia positiva si se satisface la condición de Bragg.

$$m\lambda = 2d \cos\theta_{\text{int}} \quad (1.1)$$

donde d es la distancia interplanar y θ_{int} el ángulo interno de la propagación de la luz (Fig. 2). La existencia de estas reflexiones de Bragg para determinadas longitudes de onda concretas da lugar a que ciertos rangos de frecuencias, conocidas como *gap*, no puedan transmitirse a lo largo del cristal. Dicho de otro modo, para esas energías, no existen estados disponibles para los fotones en el cristal y son por lo tanto, bandas de energía prohibidas, de forma análoga a lo que ocurre en los semiconductores, donde existen bandas de energía prohibida para el transporte de electrones. Debido a esto, los cristales fotónicos presentan una apariencia iridiscente y cambian de color dependiendo del ángulo de iluminación. Contrariamente a lo que ocurre en otros materiales, donde su color viene determinado por la absorción de determinadas longitudes de onda, en un cristal fotónico no hay absorción.

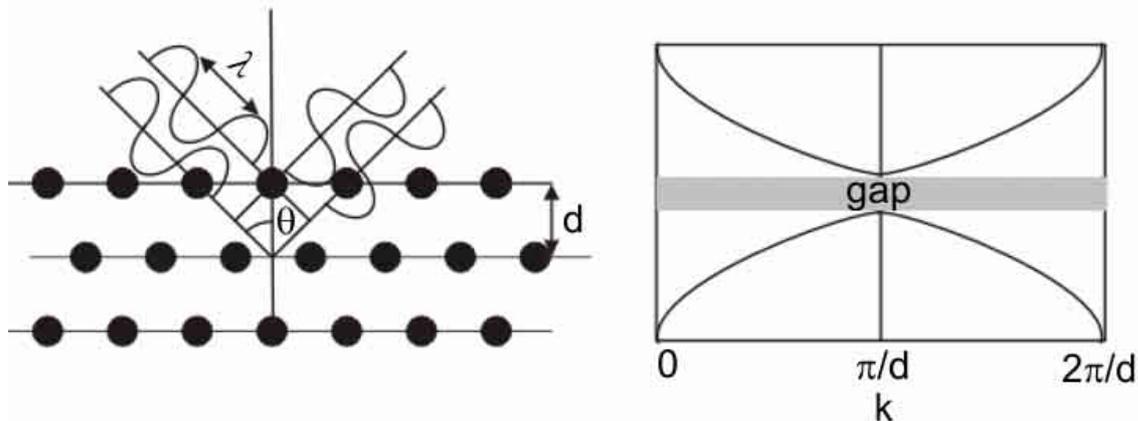


Fig. 1.2. (a) Condición de Bragg, (b) existencia de una banda prohibida (*gap*).

Experimentalmente, el parámetro medido es el ángulo de incidencia externo, sin embargo hemos visto que en la ecuación 1.1, θ_{int} hace referencia al ángulo interno de propagación. Por este motivo, para comparar los resultados teóricos y experimentales, es necesario combinar la ecuación 1.1 con la ley de Snell.[†]

$$m\lambda = 2d \sqrt{\epsilon_{\text{ef}} - \epsilon_{\text{ent}} \text{sen}^2 \theta_{\text{ext}}} \quad (1.2)$$

donde ϵ_{ef} es la función dieléctrica efectiva del cristal fotónico, ϵ_{ent} la del entorno, y θ_{ext} , el ángulo de incidencia externo.

1.2.1 Parámetros que definen un cristal fotónico. Para describir un cristal fotónico es necesario conocer una serie de parámetros que determinarán sus propiedades fotónicas: parámetro de red, estructura cristalina, topología, contraste de índice, factor de llenado, y geometría de los centros dispersores.

[†] Esta aproximación solo es válida para bajas energías.

Parámetro de red. Ya que los procesos de difracción gobiernan su comportamiento óptico, el parámetro de red determinará el rango de frecuencias en el que aparecerán las propiedades fotónicas.

Estructura cristalina.: Define la distribución de los materiales dentro de la red de Bravais y los operadores de simetría asociados al grupo espacial al que pertenece el cristal.

Topología. Una vez definida la simetría, es importante conocer la topología del material dispersor, ya que, como veremos a lo largo de este trabajo, variaciones en la topología pueden producir fuertes variaciones en la estructura de bandas. Existen dos grandes tipos: la topología Cermet, donde los centros dispersores están embebidos en un material de bajo índice de refracción, aislados unos de otros. O la topología Network, donde los centros dispersores están interpenetrados formando una malla. En la figura 1.3 se pueden ver ejemplos de estos dos tipos de topología para una misma simetría.

Contraste de índices. Es la razón entre los índices de refracción mayor y menor de los dos medios existentes. Las propiedades fotónicas del material serán tanto más acusadas cuanto mayor sea el contraste de índices de la estructura.

Factor de llenado. Se define como la relación del volumen ocupado por el material dispersor respecto al volumen total del sistema.

Geometría de los centros dispersores. Los materiales dispersores pueden adoptar diversas formas, tales como esferas, cubos, cilindros, etc.

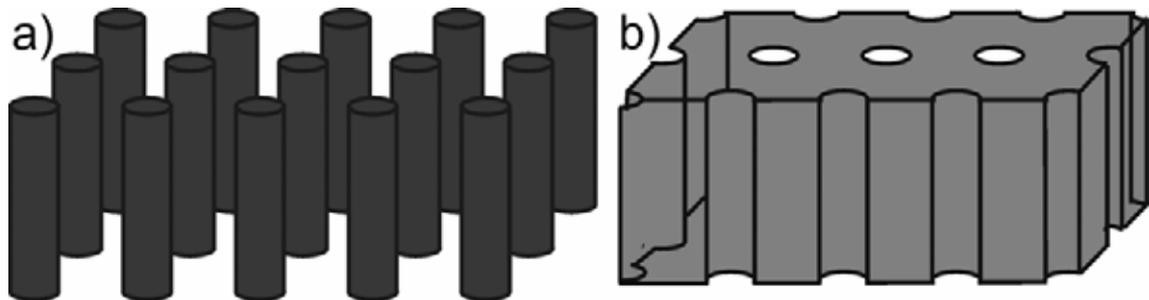


Fig. 1.3. Diferentes topologías (a) Cermet. Los centros dispersores están aislados, (b) Network. Los centros dispersores forman un medio continuo.

1.3 Estructura de bandas

Para el caso de sólidos cristalinos, la periodicidad del potencial eléctrico asociada a la estructura del material determina el transporte de electrones en el interior del cristal a través de una relación de dispersión más conocida como estructura de bandas electrónicas. Análogamente, la modulación periódica del índice de refracción existente en un cristal fotónico, también determina una estructura de bandas fotónica que, a su vez, determina la propagación de fotones en el interior del material.

La propagación de la luz en cualquier medio material viene descrita por las ecuaciones de Maxwell⁸

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_{\text{libre}} & \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}_{\text{libre}} \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde \mathbf{E} y \mathbf{H} son los vectores campo eléctrico y magnético respectivamente, \mathbf{D} es el vector desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} el vector inducción magnética, ρ_{libre} es la densidad de carga eléctrica y $\mathbf{j}_{\text{libre}}$ la densidad de corriente. Ya que, en el caso estudiado, nos encontramos con un material dieléctrico, en ausencia de cargas y corrientes, $\rho_{\text{libre}} = \mathbf{j}_{\text{libre}} = 0$.

Para la resolución de estas ecuaciones se suelen adoptar una serie de aproximaciones válidas para todos los sistemas estudiados en esta Memoria. Se supone que el sistema presenta una respuesta lineal al campo electromagnético existente, y por lo tanto $\mathbf{D} = \epsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}$ y $\mathbf{B} = \mu(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{H}$. Adicionalmente, como se trabaja en el régimen no dispersivo del material (zona de transparencia), la variación de la función dieléctrica con la frecuencia de la radiación puede ser despreciada, siendo $\epsilon(\mathbf{r}, \omega) = \epsilon(\mathbf{r})$. Por último, se utilizarán materiales cuya permeabilidad magnética es próxima a la unidad ($\mu = 1$), por lo que $\mathbf{B} = \mathbf{H}$.

Si los campos son expandidos en armónicos (p. ej. $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}$), podemos expresar las ecuaciones de Maxwell obviando la dependencia temporal.

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= 0 & \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{i\omega}{c} \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= 0 & \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) - \frac{i\omega}{c} \mathbf{D}(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

que pueden ser reescritas en forma desacoplada

$$\begin{aligned} \nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right] &= \left[\frac{\omega^2}{c} \right] \mathbf{H}(\mathbf{r}) & \nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= 0 \\ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}) & \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})] &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

obteniendo las ecuaciones que describen los campos en medios materiales, que no son más que un problema clásico de determinación de autovalores y autovectores. Hasta este momento, aún no se ha introducido ninguna consideración relativa a que el material que se pretende estudiar es un cristal fotónico. Llegado a este punto es necesario tener en cuenta la periodicidad de la función dieléctrica del sistema $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, donde \mathbf{R} es un

vector de la red de Bravais. La periodicidad de la red nos permite poder aplicar el teorema de Bloch-Floquet,[‡] que dice que los autovectores deben ser funciones de Bloch y de los autovalores correspondientes $\omega=\omega_n(\mathbf{k})$, obtenemos la correspondiente relación de dispersión o estructura de bandas del sistema.[§]

El hecho de que las ecuaciones de Maxwell sean escalables, permite que, una vez resuelto el problema para un determinado sistema, la solución es válida independientemente del parámetro de red simplemente escalando la solución. Contrariamente a lo que ocurre en los sólidos cristalinos, en los cristales fotónicos no existe una longitud característica, por lo que modificando el parámetro de red del cristal durante el proceso de fabricación, se puede conseguir la sintonización del rango de frecuencias en el que aparezca el comportamiento fotónico de interés.

1.3.1 Pseudogap y gap fotónico completo. Ya se ha demostrado que la presencia de gaps o bandas de energía prohibida en los cristales fotónicos, son debidos a efectos similares que los que producen la aparición de bandas prohibidas en la estructura electrónica. Si la posición energética de esta banda prohibida depende de la dirección de propagación entonces diremos que la estructura presenta un pseudogap. En el caso en que una determinada banda de energías prohibidas exista para todas las direcciones de propagación entonces diremos que el material posee un gap fotónico completo (Fig. 1.4).

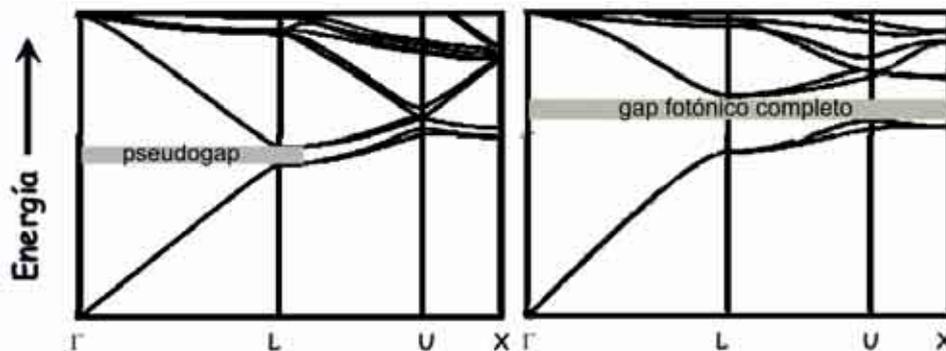


Fig. 1.4. Diferencia entre un pseudo gap (izquierda) y un gap fotónico completo (derecha).

Para obtener un gap fotónico completo es necesario que los pseudogaps que aparecen en las diferentes direcciones solapen. El aumento en el contraste de índices ensancha los gaps, y por lo tanto favorecen la apertura de un gap fotónico completo. Sin embargo, si los pseudogaps en las diferentes direcciones aparecen a energías muy diferentes, este solapamiento es improbable. Ya que los gaps se abren en los bordes de la zona de Brillouin, existen ciertas simetrías que favorecen la existencia de un gap fotónico completo, en concreto, para cristales tridimensionales, las simetría cuya zonas de Brillouin sea lo más esférica posible son más favorables. De todas las redes de

[‡] Teorema de Bloch. Los autoestados ψ de un operador hermítico donde $U(\mathbf{r}+\mathbf{R})=U(\mathbf{r})$ para \mathbf{R} un vector de la red de Bravais, pueden escribirse en la forma $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ con $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})=u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (ref)

[§] El subíndice n indica el número de la banda, ya que para un determinado \mathbf{k} existen infinitos autoestados independientes.

Bravais, la estructura cúbica centrada en las caras (fcc del inglés “face centered cubic”) es la que presente una zona de Brillouin más próxima a la esfera, en particular, los cálculos teóricos muestran que la estructura de diamante es la más apropiada. A lo largo de esta Memoria, veremos que la topología del material infiltrado también influye de forma crítica en la apertura de gaps fotónicos completos.

El primer cristal fotónico con periodicidad tridimensional que presentaba un gap fotónico completo fue fabricado por Yablonovich *et al*⁹ (Yablonovita) y su estructura es una variante de la estructura diamante. En un material de alto índice de refracción se realizaron perforaciones en lugares estratégicos (Fig. 1.5) con lo que se obtuvo una periodicidad de índice del orden de la decena de milímetros, y, en consecuencia, las propiedades fotónicas de interés aparecían en el rango de las microondas. Posteriormente, Cheng *et al*.¹⁰ recurriendo a técnicas litográficas, fabricaron una estructura similar, pero esta vez, funcionando en el rango del espectro visible o el infrarrojo cercano. En la actualidad se han existen diversas estructuras que muestran gap fotónico completo en el rango del espectro visible o en el infrarrojo cercano.¹¹⁻¹⁶

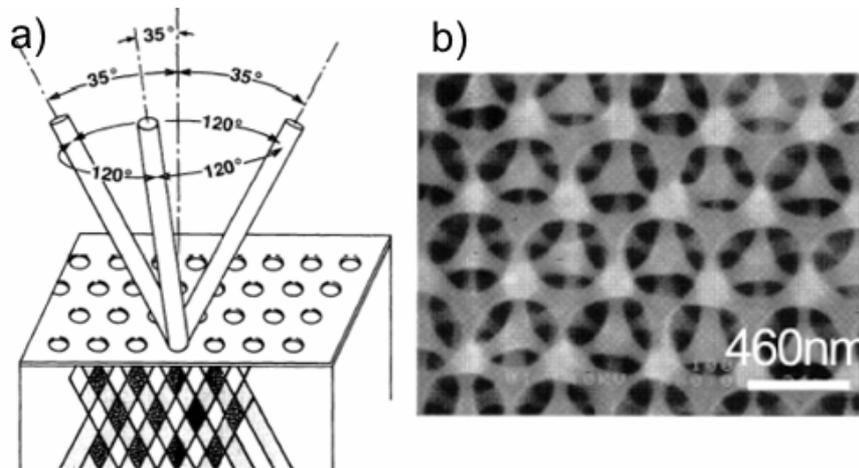


Fig. 1.5. (a) Fabricación de la Yablonovita (ref. 9), (b) Imagen SEM de una estructura tipo Yablonivita funcionando en el rango del espectro visible obtenida por electrolitografía (ref. 10).

Pese a que en un principio la mayor parte de los estudios con materiales fotónicos se dirigieron a la obtención de estructuras que presentaran un gap fotónico completo, veremos que los sistemas donde solo existen pseudogaps pueden ser útiles en muchas aplicaciones de interés, aprovechando la dispersión anómala que tiene lugar en los bordes de los pseudogaps.

1.3.2 Índice de refracción efectivo. Ya que durante este trabajo se van a tratar exclusivamente sistemas donde no existe absorción, podemos definir el índice de refracción efectivo como $n_{ef} = \Re(\epsilon_{ef})^{1/2}$. El índice de refracción de un cristal fotónico es un parámetro que se obtiene directamente de la estructura de bandas a partir de la pendiente de la banda en cada punto y puede depender drásticamente de la frecuencia y de la dirección de propagación. Sin embargo en el rango de bajas energías se puede suponer con suficiente precisión que dicho valor es constante y que puede ser obtenido de la pendiente de la banda para $\mathbf{k} \rightarrow 0$ (punto Γ de la zona de Brillouin).

Debido a que los cálculos de bandas suelen requerir largos periodos de tiempo, se suele recurrir a diversas aproximaciones, que ignoran el carácter vectorial del campo electromagnético, para obtener un valor aproximado del índice de refracción efectivo. La aproximación más común es la llamada del índice de refracción promedio, en la que se calcula un promedio de los índices de refracción de los materiales que forman el cristal teniendo en cuenta el volumen ocupado por cada uno de ellos según la fórmula

$$n_{prom} = \langle \epsilon \rangle^{1/2} = (f\epsilon_{mat} + (1-f)\epsilon_{ent})^{1/2} \quad (1.6)$$

Otro tipo aproximación, que en ocasiones conduce a mejores resultados, es la conocida como índice de refracción efectivo de Maxwell-Garnet.¹⁷

$$n_{M-G} = (\epsilon_{M-G})^{1/2} = \left(\epsilon_{ent} \frac{1+2f\alpha}{1-f\alpha} \right)^{1/2} \quad \alpha = \frac{\epsilon_{mat} - \epsilon_{ent}}{\epsilon_{mat} + 2\epsilon_{ent}} \quad (1.7)$$

En ambas expresiones f es la fracción volumétrica ocupada por los centros dispersores y ϵ_{mat} y ϵ_{ent} las constantes dieléctricas de los centros dispersores y del material en el que están embebidos, respectivamente. Las dos aproximaciones son equivalentes si los índices de refracción utilizados son bajos. Para índices de refracción altos las aproximaciones escalares difieren mucho de las obtenidas a partir de la pendiente de la banda. Trabajos previos¹⁸ han demostrado que la aproximación de índice promedio funciona mejor para sistemas con centros dispersores de alto índice embebidos en un material de bajo índice (p. ej. ópalo) mientras que para sistemas con topología network es mejor recurrir a la aproximación de Maxwell Garnet (p. ej. ópalo inverso).

1.4 Métodos de fabricación

La fabricación de cristales fotónicos tridimensionales, con propiedades ópticas de interés en el rango del espectro visible o infrarrojo cercano no es una tarea sencilla. Las técnicas más utilizadas son la litografía, la litografía holográfica o la preparación de ópalos artificiales. Otras técnicas actualmente en proceso de desarrollo (Fig. 1.6) son la manipulación robótica,^{19,20} autoensambalado de copolímeros de bloque,²¹ perforación con cañón de iones²² o la deposición en ángulo oblicuo²³ entre otras .

Mediante las técnicas litográficas, ya sean fotolitografía o electrolitografía, se obtienen las estructuras más perfectas conseguidas hasta el momento. Los primeros cristales fotónicos tridimensionales fabricados con estas técnicas fueron la estructura “capa a capa” y la estructura “pila de leña” desarrolladas por Lin *et al.*^{11,24} y Noda *et al.*^{12,25} respectivamente. Ambas estructuras, fabricadas utilizando diferentes procedimientos, son variantes de la estructura de diamante y presentan un gap fotónico completo localizado entre la segunda y tercera bandas. La desventaja de esta técnica es que es muy costosa y sólo se pueden conseguir muestras con muy pocas capas (≤ 8).

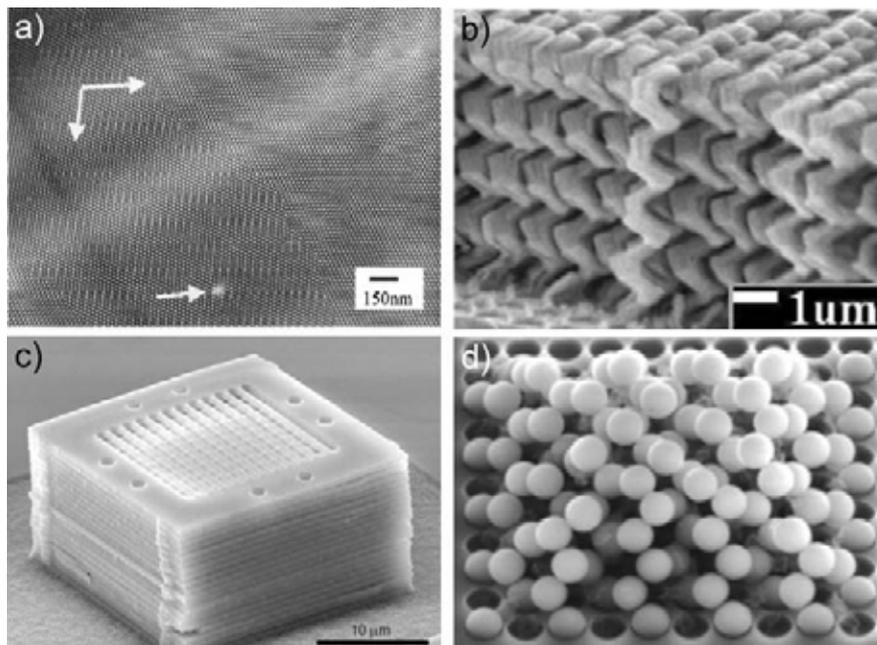


Fig. 1.6. Cristales fotónicos obtenidos por diferentes técnicas (a) autoensamblado de copolímeros de bloque (ref. 21), (b) deposición en ángulo oblicuo (ref. 23), (c) fotolitografía combinada con manipulación robótica (ref. 20), (d) manipulación robótica de coloides esféricos (ref. 19).

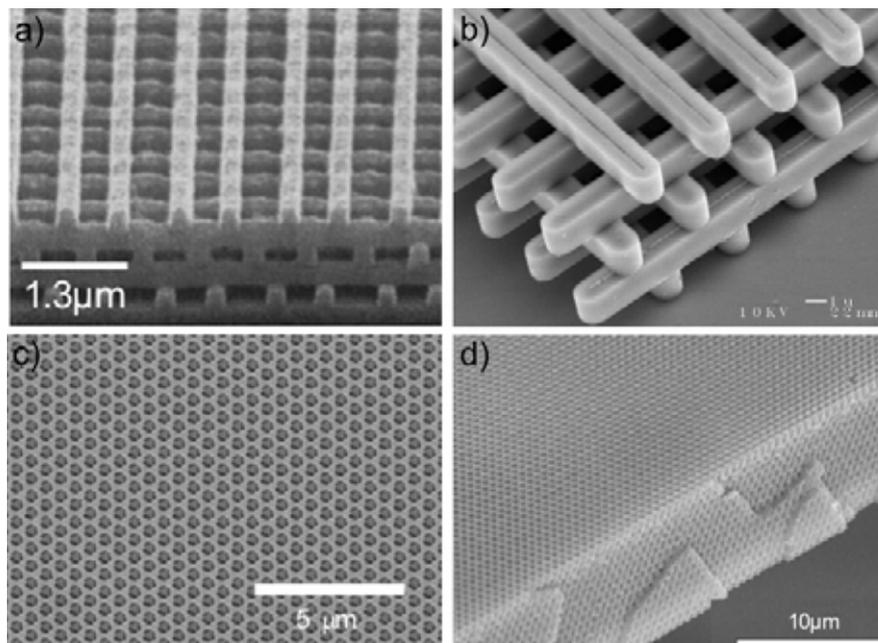


Fig. 1.7. Cristales fotónicos tridimensionales obtenidos por (a) y (b) fotolitografía (ref. 25 y 24), (c) electroplatación (ref. 10), holografía (ref. 29).

Las técnicas holográficas utilizan el patrón tridimensional de interferencia que se obtiene de la confluencia de cuatro haces láser no coplanares. Al transmitir este patrón de interferencia a una resina fotosensible, y tras el posterior revelado de la misma, se obtiene una estructura tridimensional consistente en una malla polimérica con agujeros de aire. Este método fue propuesto inicialmente por Berger *et al.*²⁶ y ya que, la estructura final obtenida viene determinada por la intensidad y configuración espacial de los haces utilizados, es posible fabricar gran variedad de sistemas en un periodo corto

de tiempo.²⁷⁻²⁹ La principal desventaja es que debido a la utilización de fotorresina, no es posible la aplicación de tratamientos térmicos, y en consecuencia, limitando el tipo de materiales que pueden ser usados en posteriores procesos de infiltración, necesarios para la obtención sistemas más complejos.

Otra alternativa, a los cristales fotónicos tridimensionales es la utilización de ópalos artificiales. Este tipo de sistemas será descrito en detalle en el apartado 1.6.

1.5 Aplicaciones

De las numerosas aplicaciones que se pueden encontrar a los cristales fotónicos, quizá, las que más interés despertaron en un principio fueron las derivadas de la existencia de un gap fotónico completo. Gracias a que en el interior de un cristal fotónico es posible la inhibición completa de la emisión espontánea,² son sistemas ideales para la fabricación de láseres de bajo umbral.

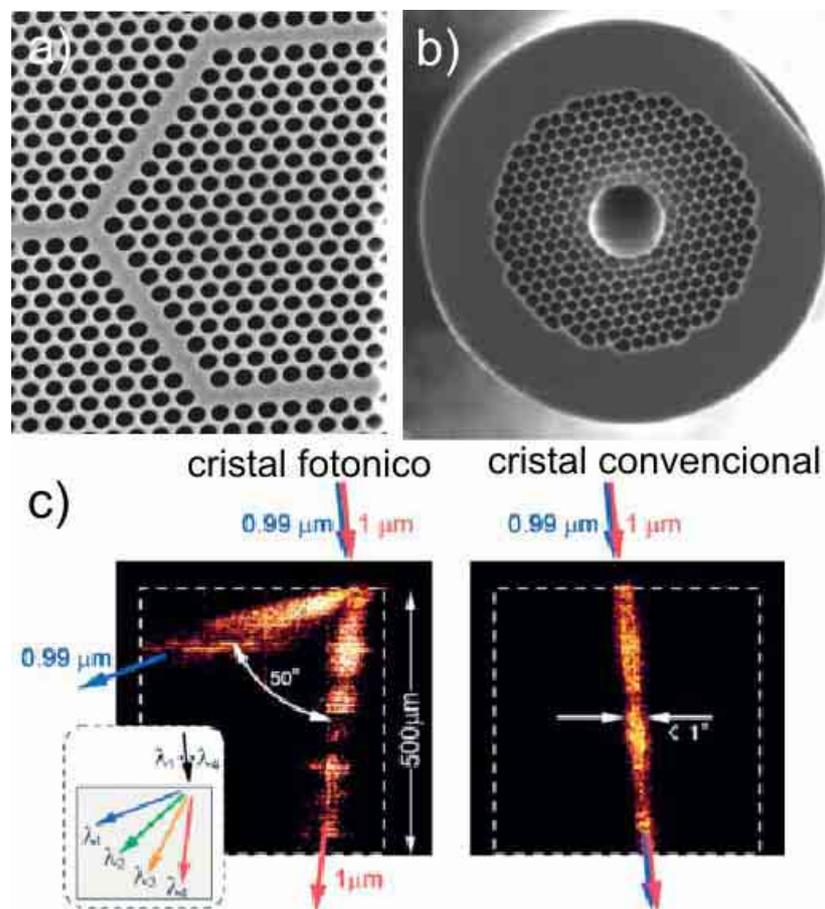


Fig. 1.8. (a) guía de onda en un cristal fotónico bidimensional, (b) fibra fotónica, la propagación de la luz no tiene lugar por reflexión total interna (ref. 34), (c) ejemplo de efecto superprisma en un cristal fotónico (ref. 31).

Otro gran reto, ha sido la utilización en el guiado de luz.³⁰ Si se introduce un defecto lineal en un cristal fotónico, la radiación electromagnética con energía contenida en el gap se propagará por el defecto a modo de guía. Ya que dicha propagación no tiene lugar por reflexión total interna, como ocurre en los sistemas de guías de onda

convencionales, las pérdidas energéticas serán reducidas considerablemente (idealmente nulas) siendo posible la obtención de grandes cambios en la dirección del haz o esquinas pronunciadas.³¹ En este mismo principio, se basan las fibras fotónicas,^{32,33} que actualmente ya están comercializadas.

Los sistemas que no poseen gap fotónico completo, se pueden utilizar para fabricar multitud de dispositivos como supercolimadores,³⁵ superlentes,³⁶ demultiplexores,³⁷ divisores de haz³⁸ y convertidores de tamaño de haz.³⁹ Todos estos sistemas basan su funcionamiento en la dispersión anómala de la luz en el interior del cristal fotónico, fenómeno conocido como efecto superprisma.³¹ Debido a la curvatura de las bandas en los bordes de los pseudogaps, es posible que longitudes de onda que difieran en menos de un 1% sean refractados en ángulos muy diferentes (500 veces mayor que en un prisma convencional). En la figura 1.8(c) se puede ver un ejemplo de esta refracción anómala. En la figura 1.9 se resumen esquemáticamente las múltiples aplicaciones de los cristales fotónicos.

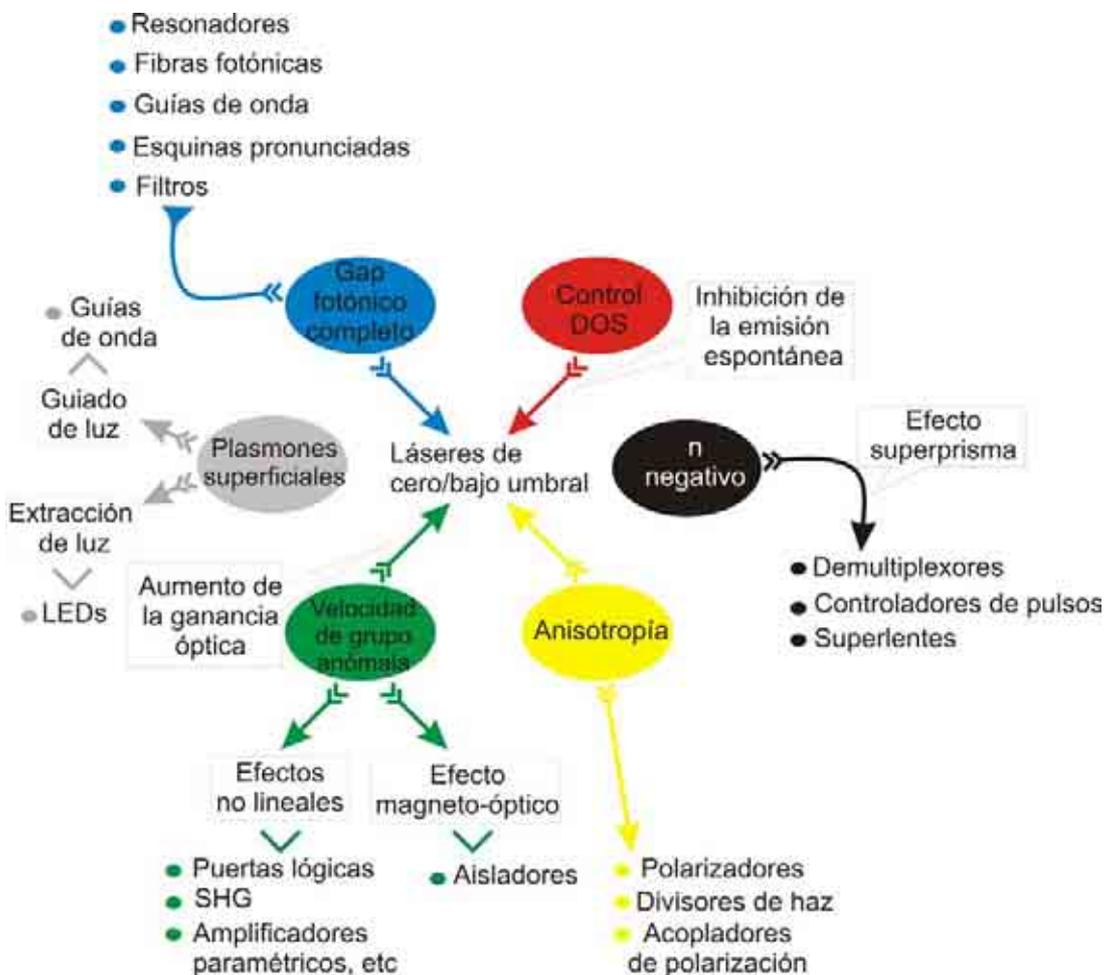


Fig. 1.9. Aplicaciones de los cristales fotónicos.

Recientemente, se tiende a fabricar cristales fotónicos con materiales que poseen propiedades físicas o químicas determinadas y, de esta forma, es posible conseguir el acoplamiento de las propiedades intrínsecas del material con las propiedades fotónicas asociadas a su estructura periódica con el fin de desarrollar dispositivos magnéticos,⁴⁰ eléctricos,^{41,42} sensores^{43,44} o papeles y tintas fotónicas.^{45,46}

1.6 Cristales coloidales como cristales fotónicos

El uso de cristales coloidales como cristales fotónicos es probablemente la alternativa más barata y versátil de todas existentes hasta el momento. Aprendiendo de la naturaleza, que nos ofrece ópalos naturales,⁴⁷ los cristales fotónicos pueden ser preparados a partir de diferentes tipos de sistemas coloidales, aprovechando la tendencia espontánea de las partículas esféricas de tamaño micrométrico para ordenarse, en una red compacta fcc (Fig. 1.10).^{48,49} Los sistemas coloidales utilizados suelen ser suspensiones de esferas de sílice o polímero (diferentes variedades de PMMA o látex) con una distribución estrecha de tamaños alrededor de un valor medio que puede ser controlado entre 200 nm y 1.4 μm . Esto permite sintonizar las propiedades fotónicas en un amplio rango de frecuencias, que puede ser ajustado variando el tamaño de las esferas constituyentes.

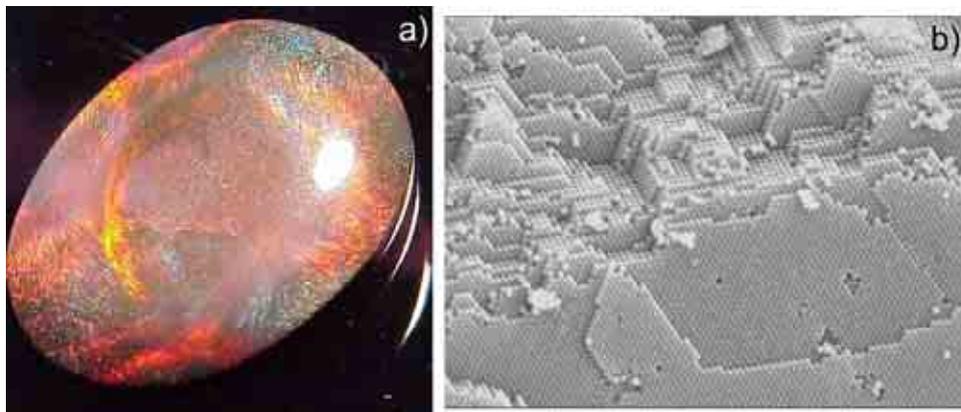


Fig. 1.10. (a) ópalo natural, (b) imagen SEM de un ópalo artificial

Además de su reducido coste, otra ventaja de los ópalos artificiales es la posibilidad de obtener muestras de gran tamaño ($\sim\text{mm}^2$) con una cristalinidad conveniente y, consecuentemente, con una respuesta óptica adecuada. Adicionalmente, en el caso en que la matriz opalina esté constituida por esferas de sílice, es posible someter a las muestras a diversos tratamientos térmicos, ya que estas esferas pueden resistir altas temperaturas sin cambios físicos o químicos apreciables.

Uno de los principales inconvenientes es que, mediante este método solo es posible la preparación de cristales con estructura fcc compacta. Diversos grupos, han intentado la obtención de materiales con algunas variaciones estructurales, mezclando esferas de diferentes tamaños en diferentes concentraciones. Con ello se consiguen soluciones sólidas con estructuras y estequiometrías similares a otras bien estudiadas en cristales atómicos.^{50,51} Sin embargo, este tipo de muestras tan sólo presentan un ordenamiento cristalino adecuado en zonas extremadamente pequeñas que, generalmente, resultan inadecuadas para la obtención de medidas ópticas fiables. La otra gran desventaja de los ópalos artificiales es la existencia de gran número de defectos cuya presencia es completamente incontrolada. Uno de los objetivos de esta Memoria consiste precisamente en el estudio de este tipo de desorden.

Debido a la topología del sistema y al bajo contraste de índice, los ópalos artificiales no presentan un gap fotónico completo (Fig. 1.11), aunque son sistemas

ideales para el estudio de propiedades fotónicas como la formación del gap,⁵² los efectos de finitud,⁵³ el efecto del desorden estructural⁵⁴ o la densidad de estados en el interior del cristal.⁵⁵ Por otra parte, ya que son fácilmente modelables, la predicción del comportamiento óptico a través de cálculos teóricos es relativamente sencilla, por lo que son sistemas idóneos para la ampliación del conocimiento desde un punto de vista puramente básico.

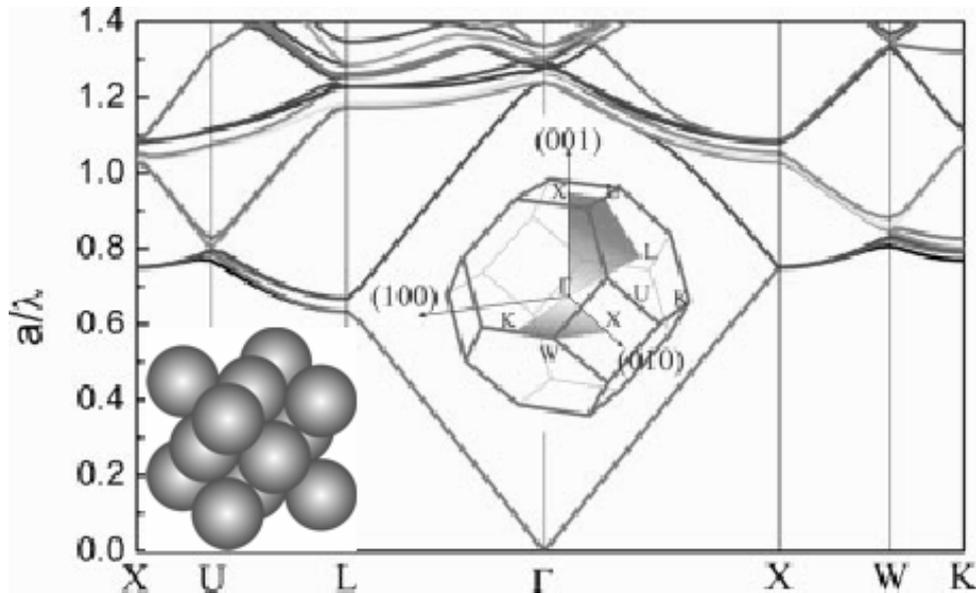


Fig. 1.11. Estructura de bandas de un ópalo de esferas de sílice ordenadas en una red fcc. Este tipo de estructura no presenta gap fotónico completo (ref. 5)

1.6.1 Ópalos compuestos y ópalos inversos. Sin lugar a dudas, la mayor ventaja de los ópalos artificiales es que pueden emplearse como molde para la infiltración posterior con diferentes tipos de materiales. Mediante llenado parcial o total de los espacios interparticulares se obtiene el denominado ópalo compuesto. Al infiltrar los poros de la matriz con un material, el índice de refracción efectivo del sistema aumenta, y por lo tanto el pico se desplaza hacia mayores longitudes de onda. En una primera aproximación, podemos calcular la variación en el índice según:

$$n_{ef} = (0.74\varepsilon_{esf} + 0.26((1-x)\varepsilon_{aire} + x\varepsilon_{mat}))^{1/2} \quad (1.8)$$

que no es más que la fórmula (1.6) teniendo en cuenta el volumen ocupado por las esferas y los espacios interparticulares en una estructura fcc compacta y ε_{esf} , ε_{aire} , ε_{mat} son las constantes dieléctricas de las esferas, del aire y del material infiltrado respectivamente y x es el volumen ocupado por el material infiltrado relativo al volumen total del poro.**

Si en un paso posterior se elimina la matriz inicial de esferas, obtenemos la réplica de la estructura, constituida por una red de esferas de aire interconectadas y embebidas en una matriz de material con índice de refracción mayor (Fig. 1.12), conocida como ópalo inverso.

** En el apéndice IV se explica detalladamente la evolución del pico con la infiltración

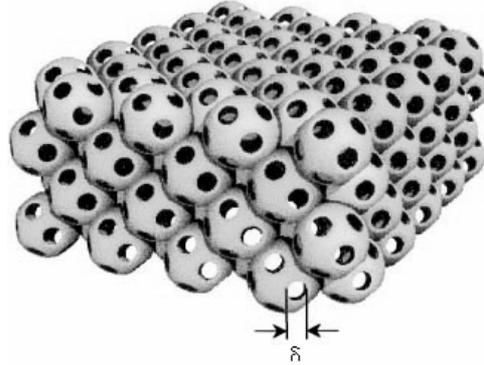


Fig. 1.12. Ópalo inverso. Esferas de aire interconectadas y embebidas en una matriz de material con mayor índice de refracción. El parámetro δ indica el diámetro de los cuellos entre las esferas de aire correspondientes a los puntos de contacto entre las esferas de la matriz inicial.

Las técnicas utilizadas para la infiltración son muy variadas y van desde sencillos métodos de impregnación⁵⁵ hasta métodos mucho más sofisticados como la Deposición Química en Fase Vapor,^{13,56,57} métodos sol-gel^{58,59} o electrodeposición química,⁶⁰⁻⁶² entre otros. La primera estructura inversa fue mostrada por Velez *et al.*⁵⁶ y consistía en un ópalo inverso de sílice. Desde ese momento se han obtenido ópalos inversos de multitud de materiales,⁶³ tales como óxidos simples,^{40,41,64-66} óxidos ternarios,⁶⁷ calcogenuros,⁶⁸ metales,⁶⁹ compuestos III-V,⁵⁹ órgano-silicatos, cristales líquidos⁷⁰ y polímeros.^{71††}

En la actualidad, la investigación de sistemas basados en ópalos artificiales, cada día está más en auge y, principalmente, dirigida a lo que se ha denominado “ingeniería de bandas”, consistente en la capacidad para diseñar estructuras fotónicas con respuesta óptica controlada y sintonizable, simplemente cambiando algunos parámetros experimentales del proceso de preparación. Esto se consigue modificando la topología del material o materiales infiltrados.^{15,16,72,73} En la figura 1.13 se pueden ver cuatro tipos de estructuras diferentes, basadas en ópalos artificiales que presentan estructuras de bandas muy diferentes y, sin embargo, todas presentan la simetría fcc con el mismo parámetro de red que el ópalo inicial.

En otra dirección, los esfuerzos en el estudio de este tipo de materiales también se dirigen hacia la obtención de estructuras complejas (Fig. 1.14), como un primer paso de aproximación a lo que puede considerarse un dispositivo real. Para ello se recurre al crecimiento de materiales en espacios confinados,^{74,75} la fabricación de superredes,⁷⁶ o, más recientemente, a la introducción de defectos de manera controlada ya sean lineales^{77,78} o planares^{‡‡79,80} localizados en la superficie o en el interior de los ópalos.

†† Solo se han mostrado las referencias más relevantes aunque existen muchas otras que se detallan en la ref. 5

‡‡ El término defecto planar (del inglés planar defect) no está recogido por el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, sin embargo al estar aceptado coloquialmente en el ámbito científico se utilizará a lo largo de esta Memoria. El término correcto es defecto bidimensional o defecto de plano.

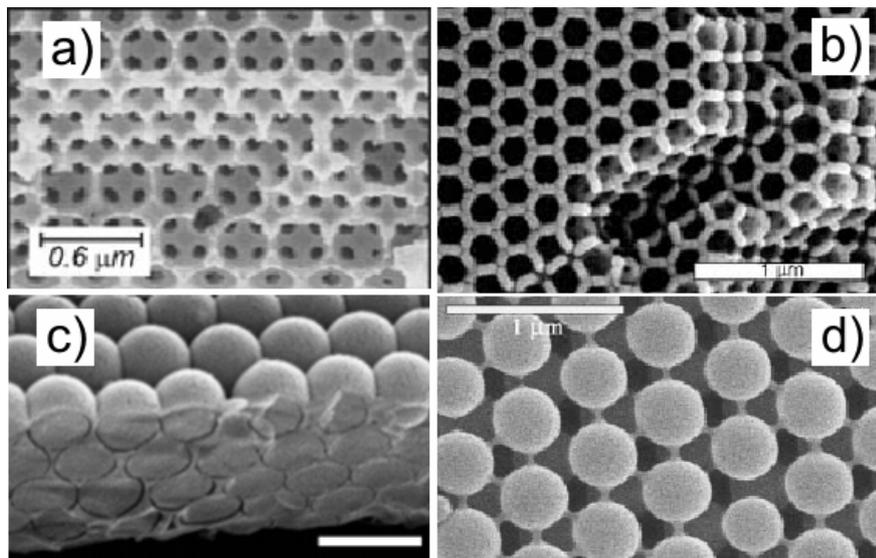


Fig. 1.13. Diferentes topologías obtenidas a partir de la misma estructura fcc y tamaño del ópalo inicial: (a) Estructura MISO (ref. 16), (b) ópalo inverso de titanio con estructura esqueleto (ref. 48), (c) ópalo de sílice infiltrado con capas de silicio y aire alternadas (ref. 15), (d) ópalo de esferas de sílice en estructura fcc no compacta (ref. 49).

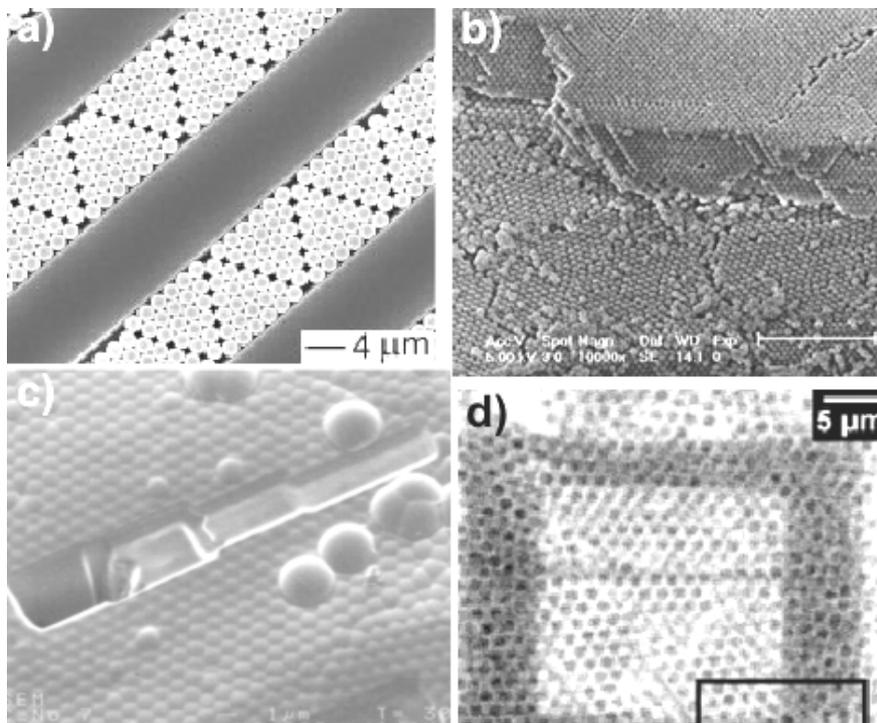


Fig. 1.14. (a) ópalo crecido en forma de trincheras (ref. 63), (b) defecto planar embebido en un ópalo mediante la inserción de una capa con esferas de diferente tamaño (ref. 54), (c) motivo dibujado sobre un ópalo compuesto silicio/sílice con un cañón de iones, (d) guía de onda sobre un ópalo obtenido mediante fotopolimerización (ref. 53).

1.7 Objetivo de esta Memoria

El objetivo de esta Memoria consiste en el estudio del comportamiento óptico de diferentes sistemas fotónicos basados en ópalos. Los cristales fotónicos han sido preparados utilizando diferentes métodos como muestras gruesas o en forma de láminas delgadas y sometidos a posteriores tratamientos, especialmente la infiltración mediante deposición química en fase vapor. Las muestras preparadas han sido caracterizadas utilizando diferentes técnicas físicas para la obtención de información morfológica y estructural y el estudio del comportamiento óptico obtenido mediante medidas de reflectancia y transmitancia. El trabajo comienza con el estudio de sistemas estructuralmente sencillos, que sirven de base para la continuación de sistemas más complejos en los que se incluye el efecto en la respuesta óptica de defectos estructurales introducidos intencionadamente, el estudio de materiales con contraste de índice elevado y con topología inusual y el estudio de heteroestructuras fotónicas complejas.

- ¹ K. Ohtaka, “Energy-Band of Photons and Low-Energy Photon Diffraction” *Phys. Rev. B* **19**, 5057 (1979)
- ² E. Yablonovitch, “Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987)
- ³ S. John, “Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987)
- ⁴ F. García-Santamaría “Photonic crystals based on silica microspheres” Tesis Doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias (2003)
- ⁵ C. López, “Materials Aspects of Photonic Crystals” *Adv. Mater.* **15**, 1680 (2003)
- ⁶ J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, “Photonic Crystals: Molding the Flow of Light” Princeton University Press, Princeton (1995)
- ⁷ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin “*Solid State Physics*” Saunders College, Philadelphia (1976)
- ⁸ J. C. Maxwell “*A Treatise on Electricity & Magnetism*” Dover Publications, New York (1954)
- ⁹ E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung “Photonic band Structure: The Face-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms” *Phys. Rev. Lett.* **67** 2295 (1991)
- ¹⁰ C. C. Cheng A. Scherer, “Fabrication of photonic band-gap Crystals” *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2696 (1995)
- ¹¹ J. G. Fleming, S. Y. Lin. “Three-dimensional Photonic Crystal with a Stop Band from 1.35 to 1.95 microns” *Opt. Lett.* **24**, 49 (1999)
- ¹² S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan “Full Three-dimensional Photonic Crystals at Near-infrared Wavelengths” *Science* **289**, 604 (2000)
- ¹³ A. Blanco *et al.* “Large-scale Synthesis of a Silicon Photonic Crystal with a Complete Three-dimensional Bandgap near 1.5 micrometres” *Nature* **45**, 437 (2000)
- ¹⁴ B. H. Juárez, M. Ibisate, J.M. Palacios, C. López, “High Energy Photonic Band Gap in Sb₂S₃ Inverse Opals by Sulfidation Processing” *Adv. Mater.* **15**, 319 (2003)
- ¹⁵ F. Garcia-Santamaria *et al.*, “Photonic Band Engineering in Opals by Growth of Si/Ge multilayer shells” *Adv Mater.* **15**, 788 (2003)
- ¹⁶ H. Miguez *et al.*, “A New Synthetic Approach to Silicon Colloidal Photonic Crystals with a Novel Topology and an Omni-Directional Photonic Bandgap: Micromolding in Inverse Silica Opal (MISO)” *Adv Mater.* **15**, 597 (2003)
- ¹⁷ J. C. M. Garnett *Philos Trans. R. Soc. London* (1904)
- ¹⁸ S. Datta, C. T. Chan, K. M. Ho, C. M. Soukoulis, “Effective Dielectric-Constant of Periodic Composite Structures” *Phys. Rev. B* **48**, 14936 (1993)
- ¹⁹ F. García-Santamaría *et al.*, “Nanorobotic Manipulation of Microspheres for n-chip Diamond Architectures” *Adv. Mater.* **14**, 1144 (2002)
- ²⁰ K. Aoki *et al.*, “*Microassembly of Semiconductor Three-dimensional Photonic Crystals*” *Nature Mater.* **2**, 117 (2003)
- ²¹ Y. Fink *et al.*, “Block Copolymers as Photonic Band Gap Materials” *J. Lightwave Technol.* **17**, 1963 (1999)

- ²² A. Chelnokov, K. Wang S. Rowson, P. Garoche, J. M. Lourtioz, “Near-infrared Yablonovite-like Photonic Crystals by Focus-ion-beam Etching of Macroporous Silicon” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2943 (2000)
- ²³ O. Toader, S. John, “Proposed Square Spiral Microfabrication Architecture for Large Three-dimensional Band Gap Crystals” *Science* **292**, 1133 (2001)
- ²⁴ S. Y. Lin *et al.*, “A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelength” *Nature* **394**, 251 (1998)
- ²⁵ N. Yamamoto, S. Noda, A. Chutinan, “Development of One Period of a Three-Dimensional Photonic Crystal in the 5-10 μm Wavelength Region by Wafer Fusion and Laser Beam Diffraction Pattern Observation Techniques” *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1052 (1998)
- ²⁶ V. Berger, O. Gauthier lafaye, E. Costard, “Photonic Band Gaps and Holography” *J. Appl. Phys.* **82**, 60 (1997)
- ²⁷ M. Campbell, D. N. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, “Fabrication of Photonic Crystals for the Visible Spectrum by Holographic Lithography” *Nature* **404**, 53 (2000)
- ²⁸ Y. V. Miklyaev *et al.*, “Three-dimensional Face-centered-cubic Photonic Crystal Templates by Laser holography: Fabrication, Optical Characterization and Band-structure Calculations” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1284 (2003)
- ²⁹ D. N. Sharp *et al.*, “Photonic crystal for the visible spectrum by holography lithography” *Opt. Quant. Elec.* **34**, 3 (2002)
- ³⁰ Y. Ohtera *et al.*, “Waveguide and guided-wave devices consisting of heterostructured photonic crystals” *Opt. Eng.* **43**, 1022 (2004)
- ³¹ A. Mekis *et al.*, “High Transmission through Sharp Bends in Photonic Crystals Waveguides” *Phys Rev. Lett.* **77**, 3787 (1996)
- ³² Y. Fink *et al.*, “A dielectric omnidirectional reflector” *Science* **282**, 1679 (1998)
- ³³ R. F. Cregan *et al.*, “Single-mode photonic band gap guidance of light in air” *Science* **285**, 1537 (1999)
- ³⁴ Mangan *et al.*, OFC, PDP24 (2004)
- ³⁵ H. Kosaka *et al.*, “Self-collimating phenomena in photonic crystals” *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1212 (1999)
- ³⁶ A. Martinez *et al.*, “ Experimental and theoretical analysis of the self-focusing of light by a photonic crystal lens” *Phys. Rev. B* **69** 165119 (2004)
- ³⁷ H. Kosaka *et al.*, “Superprism phenomena in photonic crystals” *Phys. Rev. B* **58**, 10096 (1998)
- ³⁸ M. Bayindir, B. Temelkuran, E. Özbay, “Photonic-crystal based beam splitter” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3902 (2000)
- ³⁹ H. Kosaka *et al.*, “Photonic-crystal spot-size converter” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 268 (2000)
- ⁴⁰ C. Xu, *et al.*, “Semiconductor-based tunable photonic crystals by means of an external magnetic field” *Phys. Rev. B* **68**, 193201 (2003)
- ⁴¹ B. Li *et al.*, “Ferroelectric inverse opals with electrically tunable photonic band gap” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4704 (2003)
- ⁴² W. L. Jia *et al.*, “Tunability of photonic crystals based on the Faraday effect” *J. Phys. Condens. Mat.* **15**, 6731 (2003)

- ⁴³ A. Arsenault *et al.*, “A Platform for Next Generation Displays, Prints, Fingerprints, Sensors and Optical Telecom Components”, *Adv. Mater.* **15**, 503 (2003)
- ⁴⁴ Y. J. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, “Glucose-sensitive inverse opal hydrogels: Analysis of optical diffraction response” *Langmuir* **20**, 3096 (2004)
- ⁴⁵ H. Fudouzi, Y. Xia, “Colloidal Crystals with Tunable Colours and their use as Photonic Papers”, *Langmuir* **19**, 9653 (2003)
- ⁴⁶ A. C. Arsenault *et al.*, “A polychromic, fast response metallopolymer gel photonic crystal with solvent and redox tunability: A step towards photonic ink (P-Ink)” *Adv. Mater.* **15**, 503 (2003)
- ⁴⁷ J. V. Sanders, “Diffraction of Light by Opals” *Acta Crystallographica a-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography A* **24**, 427(1968)
- ⁴⁸ V. N. Bogomolov, A. V. Prokovev, S. M. Samoilovich *Fizika Tverdogo Tela* **38**, 2722 (1996)
- ⁴⁹ R. Mayoral *et. al.*, “3D Long Range Ordering of Submicrometric SiO₂ Sintered Superstructures” *Adv. Mater.*, **9**, 257 (1997)
- ⁵⁰ P. Bartlett, R. H. Ottewill, P.N. Pusey, “Superlattice Formation in Binary Mixtures of Hard-Spheres Colloids” *Phys. Rev. Lett*, **68**, 3801 (1992)
- ⁵¹ A. B. Schofield, “Binary Hard-sphere Crystals with the Cesium Chloride Structure” *Phys. Rev. E* **64**, 051403 (2001)
- ⁵² J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical Study of the Pseudogap in Thickness and Orientation Controlled Artificial Opals” *Phys. Rev. B.* **68**, 115109 (2003)
- ⁵³ J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, “Thickness Dependence of the Optical Properties of Ordered Silica-Air and Air-Polymer Photonic Crystals” *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1999)
- ⁵⁴ Y. A. Vlasov, M. A. Kaliteevski, V. V. Nikolaev, “Different Regimes of Light Localization in a Disordered Photonic Crystal”, *Phys. Rev. B*, **60**, 1555 (1999)
- ⁵⁵ B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, “Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids” *Science* **281**, 538 (1998)
- ⁵⁶ H. Míguez *et al.*, “Photonic Bandgap Engineering in Germanium Inverse Opals by Chemical Vapour Deposition” *Adv. Mater.* **13**, 1634 (2001)
- ⁵⁷ G. von Freymann *et al.*, “Tungsten inverse opals: The influence of absorption on the photonic band structure in the visible spectral region” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 224 (2004)
- ⁵⁸ O. D. Velez, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff, “Porous Silica via Colloidal Crystallization” *Nature* **389**, 447 (1997)
- ⁵⁹ J. E. G. J. Winjhoven, W. L. Vos, “Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania” *Science* **281**, 538 (1998)
- ⁶⁰ T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, “Macroporous ZnO Films Electrochemically Prepared by Templating of Opal Films” *Chemistry Lett.* **1**, 38 (2001)
- ⁶¹ Y. Lee, T. Kuo, C. Hsu, Y. Su, C. Chen, “Fabrication of 3D Macroporous Structures of II-VI and II-V Semiconductors using Electrochemical Deposition” *Langmuir* **18**, 9942, (2002)
- ⁶² P. V. Braun, P. Wiltzius, “Macroporous materials: electrochemically grown photonic crystals” *Curr. Opin. Colloid. In.* **7**, 116 (2002)

- ⁶³ A. Stein, R. C. Schroden, "Colloidal Crystal Templating of Three-dimensionally Ordered Macroporous Solids: Materials for Photonic and Beyond" *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 553 (2001)
- ⁶⁴ J. S. Yin, Z. L. Wang, "Template-assisted Self-assembly and Cobalt Doping of Ordered Mesoporous Titania Nanostructures" *Adv. Mater.* **11**, 469 (1999)
- ⁶⁵ B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, "Fabrication and Characterization of Porous Membranes with Highly Ordered Three-Dimensional Periodic Structures" *Chem. Mater.* **11**, 2827 (1999)
- ⁶⁶ O. T. Holland, C.F. Blandford, T. Do, A. Stein, "Synthesis of Highly Ordered Three-Dimensional Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates and Hybrid Composites" *Chem. Mat.* **11**, 795 (1999)
- ⁶⁷ A. Xiang *et al.*, "Fabrication of BaTiO₃ inverse opal photonic crystal" *Chinese Chem. Lett.* **15**, 228 (2004)
- ⁶⁸ P. V. Braun, P. Wiltzius, "Electrochemically grown photonic crystals" *Nature* **402**, 603 (1999)
- ⁶⁹ O. D. Velez, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, "A class of porous metallic nanostructures" *Nature* **401**, 548 (1999)
- ⁷⁰ P. Mach *et al.*, "Switchable Bragg diffraction from liquid crystal in colloid-templated structures" *Europhys. Lett.* **58**, 679 (2002)
- ⁷¹ S. H. Park, Y. Xia, "Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores" *Adv. Mater.* **10**, 1045 (1998)
- ⁷² F. Marlow, W. Dong, "Engineering Nanoarchitectures for Photonic crystals" *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 549 (2003)
- ⁷³ R. Fenollosa, F. Meseguer, "Non-Close Packed Artificial opals" *Adv. Mater.* **15**, 1282 (2003)
- ⁷⁴ Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, J. McLellan, "Template-assisted Self-Assembly of Spherical colloids into Complex and Controllable Structures" *Adv. Func. Mater.* **13**, 1 (2003)
- ⁷⁵ H. Miguez, S. M. Yang, N. Tétreault, G. A. Ozin, "Oriented Free-Standing Three-Dimensional Silicon Inverted Colloidal Photonic Crystal Microfibers" *Adv Mater.* **14**, 1805 (2002)
- ⁷⁶ G. N. Jiang *et al.*, "The Fabrication and Bandgap Engineering of Photonic Multilayers" *Adv Mater.* **13**, 389 (2001)
- ⁷⁷ W. Lee, A. Pruzinsky, P. V. Braun, "Multi-Photon Polymerization of Waveguides Structures Within Three-Dimensional Photonic Crystals" *Adv. Mater.* **14**, 271 (2002)
- ⁷⁸ N. Tétreault *et al.*, "Refractive Index Patterns in Silicon Inverted Colloidal Photonic Crystals" *Adv. Mater.* **15**, 1167 (2003)
- ⁷⁹ K. Wostyn *et al.*, "Insertion of a Two-Dimensional Cavity into a Self-Assembled Colloidal Crystal", *Langmuir* **19**, 4465 (2003)
- ⁸⁰ N. Tetreault *et al.*, "Dielectric planar defects in colloidal photonic crystal films" *Adv. Mater.* **16**, 346 (2004)

Capítulo 2:

Sección Experimental

2.1 Introducción

2.2 Caracterización óptica

2.3 Síntesis de esferas

2.3.1 Esferas de sílice

3.3.2 Esferas de poliestireno

3.3.2 Esferas de polimetilmetacrilato

2.4 Crecimiento de las muestras

2.4.1 Método de sedimentación

2.4.2 Método de deposición vertical

2.5 Infiltración

2.5.1 Método de Deposición Química en Fase Vapor

2.5.2 Difracción de Rayos X

2.5.3 Espectroscopía Raman

2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido

2.6 Cálculo de las Estructuras de Bandas

2.7 Resumen

CAPÍTULO 2

A continuación se expondrán las diferentes técnicas experimentales utilizadas tanto en la preparación como en la caracterización de las muestras. Debido a la gran variedad de métodos empleados, en este capítulo simplemente expondremos las características generales de todos ellos y posteriormente, en el capítulo correspondiente se matizarán los detalles específicos para cada uno de los casos. Al final del capítulo se incluye una tabla donde se resume el tipo de muestra, método de crecimiento e infiltración utilizados en cada capítulo esperando sirva de guía para el lector.

2.1 Introducción

El objetivo general de este trabajo es la caracterización óptica de estructuras fotónicas más o menos complejas basadas en ópalo. Para obtener estas estructuras, es necesario emplear un proceso que consta de múltiples pasos: síntesis de las esferas, crecimiento de las muestras, infiltración, inversión, etc. Durante la fabricación es fundamental la optimización de cada uno de los pasos, ya que cualquier deficiencia en un estadio intermedio de la preparación va a afectar al producto final de forma irreversible. Algunos de los métodos que se han empleado, han sido motivo de estudio en tesis previas del grupo y otros han sido desarrollados durante la realización de este trabajo a medida que ha surgido la necesidad. En el estudio óptico de un sistema complejo, es imprescindible caracterizar la respuesta óptica de dicho sistema después de cada uno de los pasos y, estudiar así, la evolución de la misma.

2.2 Caracterización óptica

La caracterización óptica se ha realizado utilizando un Espectrofotómetro de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR del inglés Fourier Transform Infrared Spectrometer) comercial modelo IFS 66/S de Bruker (Fig. 2.1), que nos permite hacer medidas de reflectancia y transmitancia en el visible e infrarrojo cercano.* La principal ventaja de nuestro sistema frente a otros FTIR comerciales es que lleva acoplado un microscopio óptico que va a permitir, por un lado, inspeccionar la muestra y seleccionar las zonas de interés para la medida y, por el otro, realizar las medidas en zonas muy pequeñas presumiblemente con pocos defectos. Al llevar integrada una cámara CCD, se pueden tomar imágenes de la muestra, en las zonas de interés, que podrán ser localizadas de nuevo, después de que la muestra sea sometida a diferentes tratamientos. Así se puede asegurar que las variaciones observadas en la respuesta óptica de un sistema son debidas exclusivamente a dichos tratamientos.



Fig. 2.1. Fotografía del FTIR.

* En el Apéndice I se detalla el funcionamiento de un FTIR.

2.3 Síntesis de esferas

Dada la multitud de aplicaciones de los coloides, no sólo en el campo de la fotónica, los métodos utilizados en la síntesis de diversos tipos de coloides se ha ido perfeccionando. Hoy en día, es posible obtener partículas esféricas de una gran variedad de materiales, con una polidispersidad (anchura de distribución en el tamaño de las partículas) pequeña. En la referencia 1 se incluye una recopilación de la síntesis de las esferas más comunes utilizadas en la fabricación de ópalos. En este trabajo se han empleado esferas de sílice, poliestireno y polimetilmetacrilato.

2.3.1 Esferas de sílice (SiO_2). Las esferas de SiO_2 se sintetizan (Fig. 2.2) mediante un método sol-gel propuesto inicialmente por Stöber, Fink y Bohn² (en honor a los cuales recibe su nombre) y que está basado en la hidrólisis del tetraetóxido de silicio (TEOS) en medio alcohólico y en presencia de amoníaco (NH_3). El tamaño de las esferas puede controlarse variando las concentraciones de agua y NH_3 , obteniéndose esferas entre 200 y 700 nm de diámetro con una polidispersidad menor del 3% en la mayoría de los casos.

En ocasiones va a ser necesaria la utilización de esferas de tamaño mayor, en cuyo caso el método anterior no es efectivo y hay que recurrir a un método de Stöber modificado³ En este método se utilizan las esferas obtenidas con el método de Stöber-Fink-Bohn como semillas para un recrecimiento controlado. De esta forma, es posible obtener esferas de hasta 1400 nm de diámetro. Todos los detalles sobre la síntesis de esferas de SiO_2 pueden encontrarse en la ref. 4.

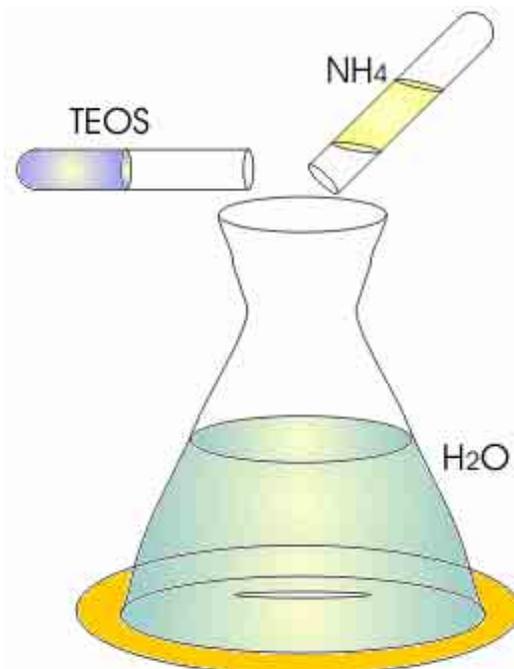


Fig. 2.2. Esquema de la síntesis de las esferas de sílice.

2.3.2 Esferas de poliestireno (PS). Las esferas de PS se sintetizan utilizando un método de emulsión en ausencia de surfactantes⁵ basado en la polimerización del estireno (monómero) en agua y en presencia de sales.

La síntesis se lleva a cabo en un matraz de tres bocas que contiene agua doblemente destilada y un imán que hará las veces de agitador magnético. Ya que se trabaja a temperatura alta ($60-90^{\circ}\text{C}$) es necesario acoplar en la boca principal un sistema refrigerante que produce la condensación del agua evaporada durante la síntesis. Las bocas laterales se utilizan para la colocación de un termómetro, que permite conocer la temperatura de la reacción, y una purga de nitrógeno, ya que la síntesis tiene lugar en atmósfera inerte libre de oxígeno. El sistema completo se introduce en un baño térmico para el control de la temperatura en condiciones de agitación vigorosa. En la figura 2.3 se muestra un esquema del montaje experimental.

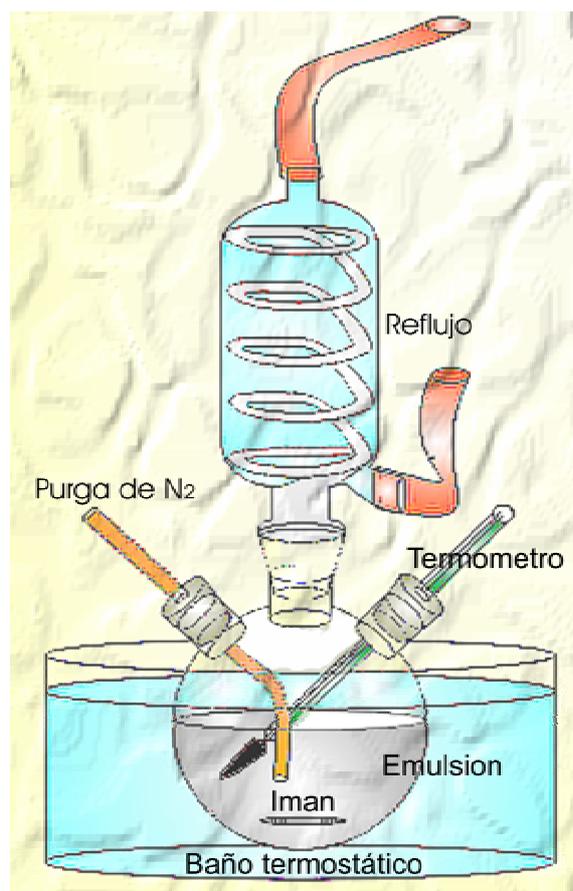


Fig. 2.3. Montaje experimental de la síntesis del PS y del PMMA.

Tras un período de dos horas aproximadamente, para que el sistema se estabilice en atmósfera inerte, se añade una disolución de NaCl y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, que actúa como iniciador, e inmediatamente después el estireno, previamente purificado según se indica en la literatura.⁵ La reacción de polimerización transcurre durante 24 horas y el producto resultante, consistente en una suspensión lechosa de esferas de PS en agua, se filtra con lana de vidrio. Tras un proceso exhaustivo de limpieza, usando métodos de centrifugación y redispersión sucesivos, la concentración de esferas de PS en solución se obtiene mediante pesada del sólido seco contenido en volumen determinado de solución. Los factores que influyen en el diámetro de esfera son: la temperatura de reacción, las concentraciones iniciales de monómero y de sales, así como el pH inicial de la disolución. Con este método se obtienen esferas de entre 250 nm y 700 nm de diámetro con una polidispersidad menor del 5%.

2.3.3 Esferas de polimetilmetacrilato (PMMA). Los métodos para la síntesis de esferas de PMMA⁶ son muy similares a los ya comentados para las esferas de PS. Para ello se utiliza el mismo montaje experimental y la misma sal ($K_2S_2O_8$) como iniciador de la reacción. En este caso el monómero empleado es el metilmetacrilato (MMA) y la principal diferencia con el PS es que para el PMMA la reacción tiene lugar en presencia de tolueno. El tamaño de las esferas viene determinado por las concentraciones iniciales de tolueno, monómero e iniciador, así como por la temperatura de reacción. Este método solo es válido para la obtención de esferas pequeñas entre 250nm y 400 nm de diámetro con una polidispersidad menor del 3%.

2.4 Preparación de las muestras

Prácticamente, todos los métodos actualmente existentes para el crecimiento de ópalos artificiales están basados en la tendencia natural de los coloides esféricos de autoorganizarse en una red fcc con la dirección [111] normal a la superficie. Existen tres métodos básicos para la preparación de ópalos artificiales: el método de sedimentación,⁷ el de deposición vertical⁸ y el de confinamiento.⁹ Otros métodos desarrollados en los últimos años¹⁰⁻¹⁴ están basados en los anteriores con la introducción, tan sólo, de ligeras modificaciones. Con ellos, sin embargo, se consiguen mejoras considerables en la calidad de las muestras.

Ya se ha dicho que, independientemente del método usado, los ópalos artificiales crecen siempre en la dirección [111] como orientación preferente ya que se trata de la exposición de los planos más densos, y por lo tanto la configuración de mínima energía superficial. Para la obtención de muestras orientadas en direcciones diferentes a la [111], es necesario el uso de una plantilla que determine la posición de las esferas de la primera capa, para que, a partir de ésta la muestra crezca epitaxialmente. Desde que van Blaaderen *et al.*¹⁵ propusieron este método se han hecho sucesivas aproximaciones.¹⁶ El último intento, con muy buenos resultados, ha consistido en el crecimiento de las esferas en trincheras en forma de V en las cuales, ya sea por fuerzas de convección¹⁷ o por confinamiento,¹⁸ dichas esferas son obligadas a crecer en la dirección [100]. También es posible el crecimiento de esferas con estructura de diamante orientadas a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas utilizando la manipulación robótica.¹⁹

En este trabajo se han usado exclusivamente muestras crecidas con los métodos de sedimentación y deposición vertical.

2.4.1 Método de sedimentación. El método de sedimentación natural fue el primero que se desarrolló debido a su sencillez.⁷ Una suspensión acuosa de esferas (1% en peso) se deja sedimentar por acción de la gravedad sobre la el fondo plano de un tubo de metacrilato que contiene la suspensión. Este método es apropiado para conseguir empaquetamientos de esferas de tamaño menor de 500 nm de diámetro. Para esferas de mayor tamaño la velocidad de sedimentación es demasiado rápida, y las esferas caen antes de que tengan tiempo para ordenarse y forman agregados amorfos. Para reducir la velocidad de sedimentación es necesario el uso de líquidos con mayor viscosidad por lo que se recurre a mezclas de agua y etilenglicol en distintas concentraciones. De esta forma se pueden obtener sedimentos ordenados de esferas de tamaño del orden de un micrómetro. Pese a su aparente sencillez, el crecimiento

ordenado de esferas a partir de una suspensión coloidal está lejos de ser trivial y ha sido motivo de numerosos estudios.²⁰ El tiempo necesario para obtener un ópalo artificial por este método depende del tamaño de las esferas y de su densidad, y puede variar entre unas pocas semanas y varios meses.

Si se desea que el sistema ordenado de esferas adquiera una adecuada resistencia mecánica, tras la sedimentación, en ocasiones, es necesario un tratamiento de calcinación a 950°C . En este proceso tiene lugar la sinterización térmica, en la cual se forman cuellos de unión en los puntos de contacto entre las esferas, que aumentan la estabilidad mecánica de la estructura y controlan el factor de llenado.²¹

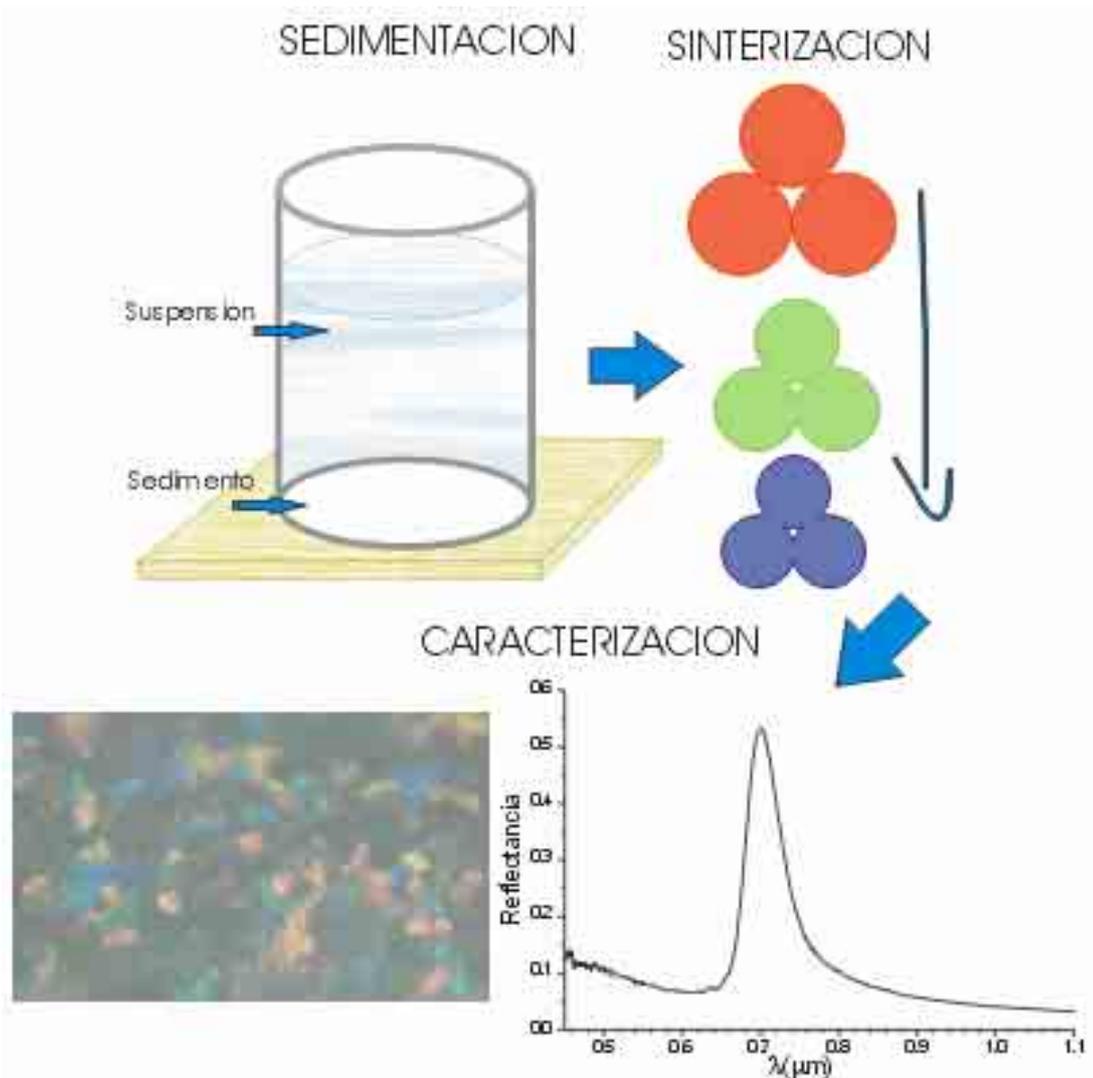


Fig. 2.4. Muestras crecidas con el método de sedimentación. (a) Sedimentación en una cubeta de metacrilato, (b) una vez seco, el sedimento se calina a 950°C lo que le confiere estabilidad mecánica por sinterización térmica. En el proceso de sinterizado disminuye el parámetro de red ya que la estructura se vuelve más compacta, (c) medidas de reflectancia, (d) imagen de microscopía óptica. Los diferentes colores de la superficie se deben a la diferente orientación de los dominios [111].

Con el método de sedimentación, obtenemos muestras gruesas (~500 μm de espesor), policristalinas con los dominios [111] orientados aleatoriamente tanto en el plano de la superficie como fuera de él (estructura de mosaico), como se puede comprobar en la figura 2.4(d), en la imagen de microscopía óptica se observan los distintos colores debidos a diferentes orientaciones de los dominios [111] en la superficie. Las muestras contienen gran cantidad de desorden estructural y muchos defectos de empaquetamiento, como indican las medidas de reflectancia en las que se ve un pico Bragg poco intenso. Debido al grosor de las muestras resulta complicado realizar medidas de transmisión.

El método de sedimentación se utiliza principalmente para la obtención de ópalos con esferas de SiO_2 . En el caso de esferas de PS o PMMA, debido a que su densidad es mucho menor, los tiempos necesarios para la sedimentación son larguísimos y hay que recurrir a la centrifugación como técnica adicional. Las muestras obtenidas por este método no son de buena calidad.

2.4.2 Método de deposición vertical. El método de deposición vertical fue propuesto inicialmente por Jiang *et al.*⁸ y está basado en las fuerzas de convección que se generan en el menisco formado entre un sustrato y una suspensión de esferas (Fig. 2.5). A medida que el líquido se va evaporando a temperatura controlada, las esferas cristalizan en el menisco y se depositan en el sustrato.

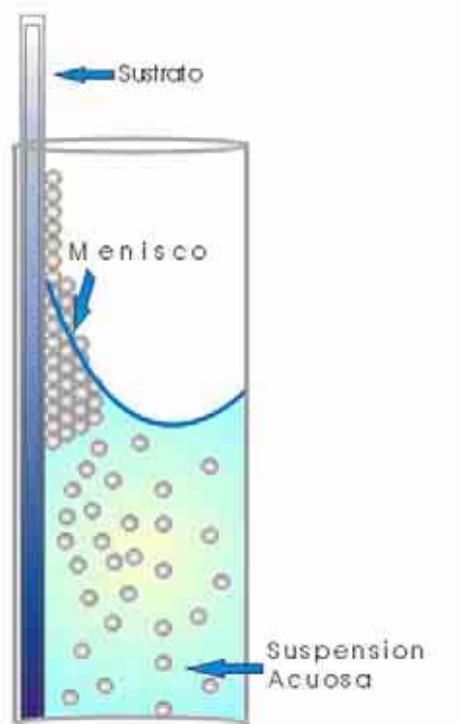


Fig. 2.5. Esquema del método de deposición vertical.

Este método presenta grandes ventajas frente al método de sedimentación.

- a) Es posible obtener muestras delgadas de espesor controlado (de 1 a 70 capas), simplemente cambiando la concentración inicial de esferas en la suspensión (0.1% y 5% en volumen).

b) Se obtienen muestras del orden de cm^2 sobre un soporte, lo que las hace manejables. Además, se puede utilizar como sustrato prácticamente cualquier superficie, (vidrio, silicio, mica, ITO, etc) dependiendo de las necesidades, siendo la única limitación la hidrofilia del sustrato imprescindible para la formación del menisco. Normalmente, antes de iniciar el crecimiento, es necesario someter a los sustratos a un proceso de limpieza exhaustiva.²²

c) El tiempo necesario (entre 16h y 24h), así como la cantidad de coloide necesaria para obtener una muestra es mucho menor que en el método de sedimentación.

d) Las muestras presentan alta calidad cristalográfica,²³ y el número de defectos de empaquetamiento es mucho menor. Adicionalmente, las muestras son monodominio por lo que no existen fronteras de grano ni estructura de mosaico.

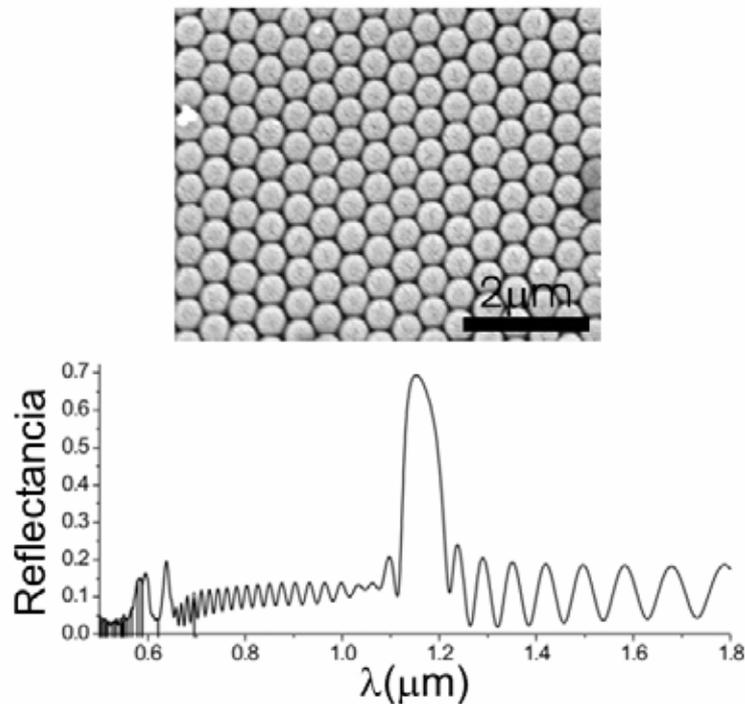


Fig. 2.6. Imagen de SEM de la superficie de una muestra (panel superior). Típico espectro de reflectancia de un ópalo delgado de esferas de PS (500 nm) (panel inferior).

En la figura 2.6 se muestra un típico espectro de reflectancia de un ópalo delgado de PS de 12 capas. En él aparece un pico intenso correspondiente al primer pseudogap en la dirección (111). Las oscilaciones que aparecen a ambos lados de dicho pico corresponden a oscilaciones de Fabry-Perot y debidas al tamaño finito de la muestra en esta dirección. A partir de estas oscilaciones se puede determinar el espesor de la muestra (número de capas) según la fórmula

$$m\lambda = 2dn_{\text{eff}} \quad (2.1)$$

donde d es el espesor de la muestra y n_{eff} el índice de refracción efectivo del ópalo.

La única desventaja que presenta este tipo de muestras, es que no pueden someterse al proceso de sinterización a alta temperatura, lo que durante mucho tiempo limitó su uso en la infiltración con ciertos materiales que sufren una gran expansión volumétrica y, en consecuencia, se destruye la periodicidad de la estructura. Actualmente, este problema se soluciona utilizando un método alternativo²⁴ a la sinterización térmica[†] para crear uniones entre esferas. Esto ha hecho que el uso de muestras crecidas por deposición vertical sea cada vez mayor en detrimento de las muestras obtenidas por sedimentación.

En esta Memoria se han estudiado muestras preparadas como láminas delgadas de esferas de sílice, PS y PMMA. Aunque los principios básicos del método son los mismos para la preparación de cualquier tipo de esferas, las peculiaridades propias de cada una de ellas se muestran en la tabla 2.1.

	Suspensión	Temperatura	sustrato
Sílice	Etanólica	ambiente	cualquiera
PS	Acuosa	45 ⁰ C	cualquiera
PMMA	Acuosa	47 ⁰ C	cualquiera

Tabla 2.1 Condiciones de crecimiento de los ópalos delgados dependiendo del tipo de esfera usado.

2.5 Infiltración

Ya se ha comentado en el Capítulo 1 el interés que tiene la infiltración de la matriz de esferas con diferentes materiales para su posterior aplicación en fines concretos. La introducción de un material en una estructura opalina implica su caracterización estructural y morfológica, ya que las propiedades fotónicas del sistema compuesto vendrán determinadas por ambas. En esta Memoria se estudia el comportamiento de ópalos tanto compuestos como inversos de silicio, fosforo de galio (GaP), fosforo de indio (InP) y sílice. De entre todos los métodos posibles de infiltración descritos en la bibliografía, en este trabajo se ha utilizado el método de Deposición Química en Fase Vapor por ser el más eficiente y adecuado para nuestros propósitos. A continuación se describirán brevemente los principios generales de esta técnica, y posteriormente en cada capítulo se detallarán las características propias de los reactores así como las condiciones de trabajo utilizados en cada caso. La caracterización del material infiltrado se ha llevado a cabo mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Barrido.

2.5.1 Método de Deposición Química en Fase Vapor (CVD).[‡] Esta técnica consiste en la reacción de uno o varios precursores contenidos en un efluente gaseoso para la obtención de un producto de reacción que se deposita en forma de una película delgada sobre un sustrato. La técnica es relativamente simple y consta fundamentalmente de un reactor al cual se hacen llegar los gases reactantes que incluye, a su vez, una boca de salida para la eliminación de los gases o subproductos de la

[†] En el capítulo 6 se explicará este método en profundidad.

[‡] Del inglés Chemical Vapour Deposition

reacción. Para optimizar la velocidad de reacción es necesario operar a la temperatura más conveniente mediante un control exhaustivo de la misma.

En la técnica CVD la reacción de los gases reactantes es activada en la superficie del sustrato para que se forme una película de material depositado sobre él. En consecuencia, el sustrato no juega un papel pasivo sino que actúa como catalizador de la reacción promoviendo la deposición. La acción catalítica tiene lugar a través de un mecanismo de adsorción gas-sustrato en el que el gas adsorbido sobre el soporte adquiere una configuración más conveniente (menor energía de activación) para la formación del sólido depositado.

La técnica CVD es muy versátil y se usa para el crecimiento de un gran número de materiales diferentes. La principal ventaja es su capacidad para el recubrimiento de estructuras tridimensionales con geometría compleja, ya que los gases, por sus tamaños moleculares, pueden acceder a cualquier parte de la estructura. Por otra parte, se trata de una reacción catalítica en el que el catalizador es el propio soporte, ello determina la deposición selectiva del sólido sobre el sustrato.

2.5.2 Difracción de Rayos X (XRD).[§] Las propiedades estructurales del material infiltrado se han determinado utilizando la técnica XRD, a partir de los correspondientes difractogramas obtenidos por irradiación de la muestra con un haz colimado de rayos X. Los difractogramas se obtienen utilizando la radiación característica Cu K α . El correspondiente difractograma muestra la variación de la intensidad del haz difractado en un barrido angular, cuyos máximos, usualmente denominados reflexiones, corresponden a cada uno de los haces de planos cristalinos que constituyen la muestra. La localización e intensidad de estas reflexiones permite la identificación del material cristalino objeto de estudio y el refinamiento de un gran número de parámetros estructurales con el posterior procesamiento del difractograma utilizando métodos de Rietveld.²⁵

2.5.3 Espectroscopía Raman. Un espectro Raman se obtiene por irradiación de la muestra con un haz procedente de un láser, cuya frecuencia está en el rango del espectro visible o infrarrojo cercano. La mayor parte de la energía del haz se reemite como “scattering” elástico de la misma frecuencia que la incidente (“scattering Rayleigh”), una parte se reemite como “scattering” inelástico de frecuencia menor que la incidente (líneas Stokes) y otra parte, relativamente mucho menos intensa, se reemite como radiación de mayor frecuencia que la incidente (líneas Anti-Stokes). Las líneas Stokes son lo que usualmente se denomina espectro Raman, y son el resultado del acoplamiento de la radiación incidente con los modos normales de vibración de la red. El interés de la espectroscopía Raman es el estudio del espectro vibracional, por lo que en el proceso de detección a la frecuencia de la radiación emitida se le resta la frecuencia de excitación usada y la frecuencia resultante se denomina desplazamiento Raman. Un espectro Raman es contiene información de los modos normales de vibración que son activos Raman, es decir aquellos modos normales que pertenecen a representaciones del grupo puntual de simetría del sólido que contienen a alguno de los

[§] Del inglés X-Ray Diffraction

componentes del tensor de polarización. La espectroscopía Raman es útil para la identificación y estudio estructural de determinados compuestos, especialmente sólidos.

2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** El SEM nos permite el estudio morfológico de las muestras con mucha mayor resolución que, por ejemplo, la obtenida en un microscopio óptico. Al hacer incidir un haz colimado de electrones sobre la muestra, éstos interaccionan con ella parcialmente de forma elástica (sin pérdida de energía) o bien de forma inelástica (con gran pérdida de energía). Este intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra se traduce en la emisión de electrones y de radiación electromagnética. En función de la señal que se utilice tendremos un tipo de información u otra. Así el análisis de los rayos X emitidos permite determinar la composición y la distribución de los elementos químicos en la muestra, mientras que la detección de los electrones secundarios proporciona imágenes con contraste topográfico y, en menor grado, composicional (contraste Z).

2.6 Cálculo de las estructuras de bandas

Todas las estructuras de bandas que se muestran en esta Memoria se han obtenido utilizando el programa MPB²⁶ del MIT, que se puede obtener vía Internet de forma gratuita en la dirección <http://ab-initio.mit.edu/mpb/>.

Este programa permite calcular la estructura de bandas utilizando un método iterativo de ondas planas, que no es más que una adaptación del método convencionalmente usado para calcular estructuras de bandas electrónicas en semiconductores que aprovecha la periodicidad de la red para expandir los campos en términos de vectores de Bloch.

Las ecuaciones de Maxwell para medios macroscópicos se pueden reagrupar en términos del campo magnético \mathbf{H} en una expresión:

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right] = \frac{\omega^2}{c} \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Que no es más que una ecuación de valores propios para el campo \mathbf{H} cuya solución puede ser obtenida por descomposición en ondas planas transversales

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}} \quad (2.3)$$

donde \mathbf{k} es un vector de la primera zona de Brillouin, y aplicando el teorema de Bloch para sólidos periódicos, $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ en donde \mathbf{R} es un vector de la red de Bravais. Descomponiendo la permitividad periódica en series de Fourier.

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_G \varepsilon(G) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.4)$$

** Del inglés Scanning Electrón Microscopy

en donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca del cristal. Introduciendo estas expresiones en la ecuación, obtenemos una matriz $2N \times 2N$, donde N es el número de ondas planas que se utilizan en el cálculo. Mediante la diagonalización de esta matriz se obtiene la relación de dispersión buscada $\omega(\mathbf{k})$, o lo que es lo mismo, la estructura de bandas del cristal fotónico.

La única aproximación utilizada en este método de cálculo es la necesidad de escoger una base truncada de ondas planas. Para asegurar la convergencia y precisión del problema es conveniente, en ocasiones, la utilización de bases con un mayor número de ondas planas lo que necesariamente implica un aumento considerable del tiempo de cálculo. Las limitaciones impuestas por este método son:

- a) Solo se pueden calcular bandas para sistemas infinitos, contrariamente a otros métodos de cálculo.^{††}
- b) La función dieléctrica debe ser real, por lo tanto no se pueden modelar sistemas en los que haya absorción.

2.7 Resumen

Con el fin de facilitar la lectura, a continuación se incluye la tabla 2.2 con el tipo de materiales utilizados, método de crecimiento usado, tratamientos térmicos aplicados e infiltración de material, si la hubiere para la preparación de sistemas complejos.

	Esferas	Tipo de muestra	Método de crecimiento	Sinterización	Infiltración
Capítulo 3	PMMA/ PS	Lámina delgada	Deposición vertical	No	No
Capítulo 4	silice	Muestra gruesa	Sedimentación natural	Si	Silicio
Capítulo 5	silice	Lámina delgada Muestra gruesa	Deposición vertical Sedimentación natural	No	InP y GaP
Capítulo 6	PS	Lámina delgada	Deposición vertical	No	Sílice

Tabla 2.2. Resumen de las muestras que se han usado en esta tesis.

^{††} En el apéndice II se describen otros métodos de cálculo.

- ¹ Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, “Monodispersed colloidal spheres: Old Materials with New Applications” *Adv. Mater.* **12**, 693 (2000)
- ² W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range” *J. Colloid. Interface Sci.* **26**, 62 (1968)
- ³ G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, “Preparation of Monodisperse Silica Particles-Control of Size and Mass Fraction” *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 437 (2000)
- ⁴ M. Ibisate, “Cristales fotónicos basados en ópalos” Tesis doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias (2003)
- ⁵ W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, “Studies On The Preparation and Characterization of Monodisperse Polystyrene Lattices” *Colloid. and Polymer. Sci.* **252**, 464 (1974)
- ⁶ M. Egen, R. Zentel, “Tunning the properties of photonic films from polymer beads by chemistry” *Chem. Matter.* **14**, 2176 (2002)
- ⁷ R. Mayoral *et al.*, “3D long Range Ordering of Submicrometric SiO₂ Sintered Superstructures” *Adv. Mater.* **9**, 257 (1997)
- ⁸ P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, “Single Crystal Colloidal Multilayers with Controlled Thick-ness”, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999)
- ⁹ B. Gates, D. Quin, Y. Xia, “Assembly of Nanoparticles into Opaline Structures over Large Areas” *Adv. Mater.* **11**, 466 (1999)
- ¹⁰ M. Holgado *et al.*, “Electrophoretic deposition to control artificial opal growth” *Langmuir* **15**, 4701 (1999)
- ¹¹ Y. A. Vlasov, X. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, “On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals” *Nature* **414** (2001)
- ¹² H. Cong, W. Cao, “Colloidal Crystallization Induced by Capillary Forces” *Langmuir* **19**, 8177 (2003)
- ¹³ S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Colloidal crystal films: Advances in Universality and Perfection” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15589 (2003)
- ¹⁴ A. A. Chabanov, Y. Jun, D. J. Norris, “Avoiding cracks in self-assembled photonic band-gap crystals” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3573 (2004)
- ¹⁵ A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, “Template-directed colloidal crystallization” *Nature* **385**, 321 (1997)
- ¹⁶ P. Braun, “Epitaxial growth of high dielectric contrast three-dimensional photonic crystals” *Adv. Mater.* **13**, 721 (2001)
- ¹⁷ S. M. Yang, G. A. Ozin, “Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers” *Chem. Commun.* 2507 (2000)
- ¹⁸ Y. Yin, Y. Xia, “Growth of large colloidal crystals with their (100) planes orientated parallel to the surfaces of supporting substrates” *Adv Mater.* **14**, 605 (2002)
- ¹⁹ F. García-Santamaría *et al.*, “Nanorobotic Manipulation of Microspheres for n-chip Diamond Architectures” *Adv. Mater.* **14**, 1144 (2002)
- ²⁰ F. García-Santamaría “Photonic crystals based on silica microspheres” Tesis doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias (2003)
- ²¹ H. Míguez *et al.*, “Control of the photonic crystal properties of fcc-packed submicrometer SiO₂ spheres by sintering” *Adv. Mater.* **10**, 480 (1998)

- ²² A. Ulman, “*An introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*” Academic Press, Boston (1991)
- ²³ J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals” *Phys. Rev. B.* **68**, 115109 (2003)
- ²⁴ H. Míguez *et al.*, “Mechanical stability enhancement by pore size and connectivity control in colloidal crystals by layer-by layer growth of oxide” *Chem. Comm.* **22**, 2736 (2002)
- ²⁵ H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969)
- ²⁶ S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, “Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell’s equations in a planewave basis” *Opt. Express* **8**, 173 (2001)

Capítulo 3:

Estudio óptico y morfológico del desorden en ópalos

3.1 Motivación y objetivos

3.2 ¿qué entendemos por desorden?

3.3 Sección experimental

3.3.1 Preparación de las muestras

3.3.2 Caracterización óptica

3.3.3 Caracterización morfológica

3.4 Cristales dopados: Caracterización óptica

3.4.1 Dependencia con el tamaño del dopante

3.5 Cristales dopados: Caracterización morfológica

3.6 Discusión

3.7 Aleaciones

3.8 Caracterización óptica: Existencia de dos regímenes de localización.

3.8.1 Introducción

3.8.2 Descripción del problema

3.8.3 Reflectancia

3.8.4 Transmitancia

3.8.5 Intensidad difusa

3.8.6 Discusión

3.9 Conclusiones

CAPÍTULO 3

En este capítulo se ha realizado un estudio óptico y morfológico para entender los efectos del desorden en ópalos. Para ello se han dopado láminas delgadas de PMMA con esferas de PS de diferentes tamaños comprobando el efecto negativo que tienen en las propiedades fotónicas del sistema. También se han fabricado aleaciones fotónicas.

3.1 Motivación y objetivos

En los últimos tiempos, se han dedicado especial atención a lo que se usualmente se conoce como “ingeniería de bandas”,^{1,2} o lo que es lo mismo, ser capaces de diseñar un cristal fotónico con propiedades específicas optimizadas para una determinada aplicación.

Sin embargo, el funcionamiento de cualquier dispositivo fotónico está limitado por la presencia inevitable de desorden, generado durante el proceso de fabricación. El cristal fotónico no es un ente matemático abstracto ideal y perfecto, sino que está sometido a las leyes naturales y contiene numerosos defectos. La polidispersidad en el tamaño de los bloques que componen el cristal, o el desplazamiento respecto a su posición ideal en el cristal perfecto, producen defectos de empaquetamiento, dislocaciones, vacantes, etc; en definitiva, desorden estructural que puede afectar de forma crítica la respuesta fotónica del cristal, llegando incluso a destruirla completamente.

Aunque se han dedicado muchos esfuerzos para incrementar la calidad de las muestras, introduciendo variaciones en los procesos de crecimiento,³⁻⁹ hay muy pocos trabajos que estudien los efectos del desorden propiamente dicho de forma detallada. Entender las causas que generan el desorden en un cristal fotónico y los efectos derivados del mismo, tiene una gran importancia tecnológica, teniendo en cuenta sus posibles aplicaciones en un futuro próximo.

Ya se ha comentado en el Capítulo 1, que algunos grupos de trabajo centran sus esfuerzos en la consecución de fases estequiométricas y ordenadas, mezclando esferas de diferentes tamaños y en diferentes concentraciones.^{10,11} El objetivo de este capítulo es justamente el contrario. Introduciendo perturbaciones en ópalos delgados de PMMA, mediante la adición de concentraciones controladas de esferas de PS de diferente tamaño durante el proceso de auto ensamblaje, a modo de dopantes, es posible introducir defectos aleatorios. De esta forma se puede realizar un estudio morfológico del desorden y su efecto en las propiedades ópticas. La principal ventaja respecto a otros estudios anteriores, es la posibilidad de controlar la cantidad de desorden que se introduce en el cristal, y de esta forma ser capaces de cuantificar sus efectos.

Para ello se ha decidido emplear esferas de diferente naturaleza química, PMMA de la matriz frente al PS como dopante, por dos motivos: Primero, cuando el tamaño de las esferas del material usado como dopante es mucho mayor que el de las esferas de la matriz, y debido a la diferencia de densidades entre los dos materiales (el PMMA es más denso que el PS),* es posible la obtención de suspensiones homogéneas necesarias en el método de crecimiento y, de esta forma, asegurar la distribución uniforme de los dopantes en la red cristalina. Por otro lado, veremos que, cuando el tamaño de las esferas es aproximadamente igual, es posible la creación de aleaciones con propiedades ópticas intermedias a las de sus componentes individuales.

* La densidad del PS es 1.05g/cm³ frente a la del PMMA que es 1.19g/cm³

3.2 ¿Qué entendemos por desorden?

En un cristal fotónico, podemos definir como defecto a cualquier perturbación de la periodicidad en el índice de refracción, debida a la presencia de alteraciones en la distribución regular y geométrica de sus componentes,¹² como defectos puntuales (vacantes, intersticiales, etc), en una dimensión (dislocaciones), dos dimensiones (defectos planares) o tres dimensiones (cavidades, inclusiones, etc). Al igual que ocurre en los cristales electrónicos,¹³ la presencia de defectos produce la aparición de estados localizados dentro de la banda prohibida.[†] Si los defectos están distribuidos aleatoriamente en el cristal, la respuesta óptica es la correspondiente a la configuración promedio de todas las posibles configuraciones de defectos. La consecuencia directa es la disminución de la intensidad de reflexión y el aumento de la transmisión dentro del rango de energías de la banda prohibida.¹⁴ Es entonces, cuando podemos hablar de desorden propiamente dicho. En el caso en que la cantidad de desorden sea ya muy grande, los estados localizados rellenan completamente la banda de energía prohibida que, en consecuencia, se cerrará y, en este caso, ya no tendrá sentido hablar de cristal fotónico.¹⁵

3.3 Sección experimental

3.3.1 Preparación de las muestras. En este capítulo se han estudiado ópalos en láminas delgadas, crecidos por el método de deposición vertical a partir de suspensiones diluidas de esferas de PMMA (0.33% vol.). Para el control exacto de la concentración de dopantes presente, en cada caso se sustituye una cierta cantidad de esferas de PMMA por un mismo número de esferas de PS. La suspensión acuosa resultante se sonica durante 15 minutos, para asegurar una distribución uniforme de esferas de PS en esferas de PMMA (Fig. 3.1).

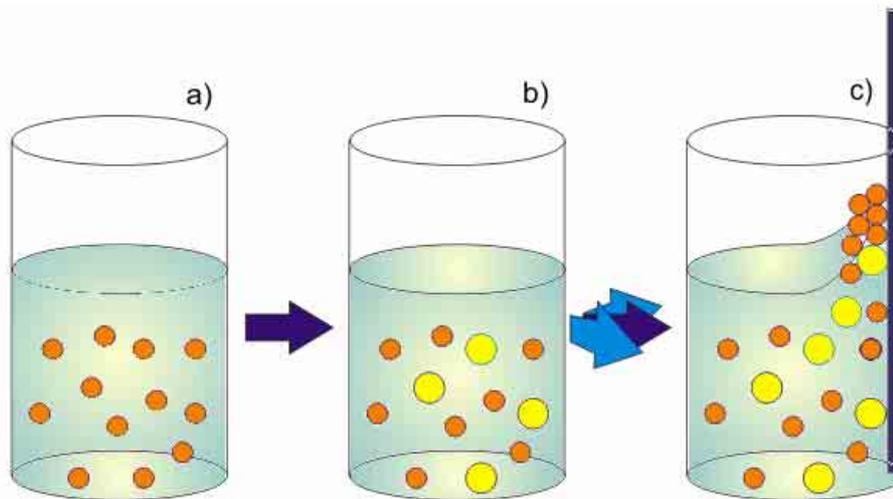


Fig. 3.1. Preparación de las muestras. (a) suspensión de esferas de PMMA (0.33% vol), (b) sustitución de esferas de PMMA por esferas de PS y sonicación para conseguir una suspensión homogénea, (c) Crecimiento de la muestra a 47^o C. Las esferas de PS como dopante se distribuyen homogéneamente en la matriz de PMMA durante el proceso de autoensamblado.

[†] En el capítulo 6 se verá un estudio más detallado de la fabricación de defectos controlados.

Todas las muestras han sido crecidas en una estufa a 47⁰C durante 16 horas. Las muestras resultantes tienen un tamaño aproximado de 1 cm² y un espesor de 55 capas. Es importante trabajar con muestras suficientemente gruesas (>30 capas), para evitar efectos de finitud que afectan a la posición y anchura del pico Bragg¹⁶ y que pueden dificultar el análisis de los resultados experimentales.

3.3.2 Caracterización óptica. Para la caracterización óptica se han realizado medidas de reflectancia y transmitancia en zonas de aproximadamente 1mm². Para ello se acopla una lente 4x al microscopio que nos permite asegurar que las medidas se realizan en incidencia normal.[‡] Se han adquirido un gran número de espectros en diferentes partes de la muestra para comprobar que la intensidad del pico Bragg es constante a lo largo de esta y asegurar, de esta forma, la distribución homogénea de los defectos. Muestras que presentan fuertes variaciones en la intensidad dependiendo de la zona de medida se han descartado por no considerarse significativas para el presente estudio.

3.3.3 Caracterización morfológica. La caracterización morfológica se lleva a cabo mediante inspección exhaustiva de fotografías SEM tomadas tanto de la superficie como de bordes exfoliados, confirmando la distribución homogénea (Fig. 3.2) de esferas de PS en la matriz de PMMA sin que se evidencie la segregación de fases.

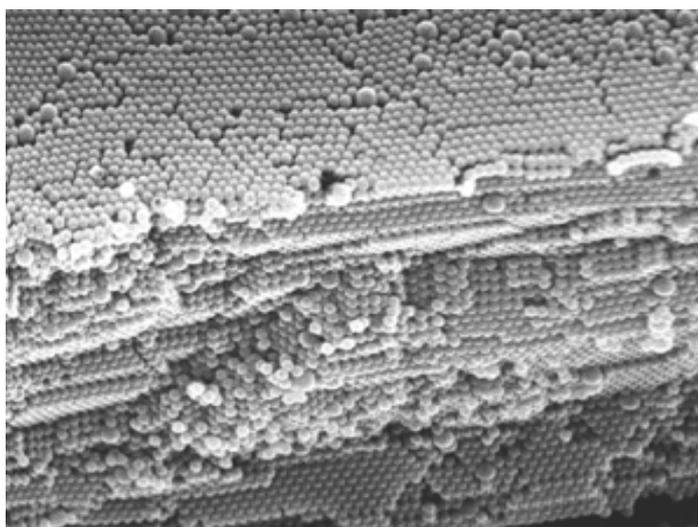


Fig. 3.2. Imagen de SEM donde se ve que los defectos están distribuidos homogéneamente tanto en la superficie como en el volumen de la muestra.

3.4 Cristales dopados: Caracterización óptica

Ya se ha comentado que, en presencia de desorden la intensidad del pico Bragg en las medidas de reflexión es menor que la esperada para un cristal perfecto. En nuestro caso, el desorden estructural es causado por la adición de esferas de PS de diferente tamaño a la matriz opalina en cantidades controladas. Para el estudio de estas muestras con defectos es necesario contar con muestras sin dopantes que, a partir de este

[‡] El cono de colección es menor de 6⁰

momento llamaremos “sin defectos”. Estas últimas deben poseer una buena calidad estructural que permita su uso como referencia.[§] Idealmente, una muestra en ausencia de desorden tendría reflectancia uno y sin embargo en nuestro caso no se puede superar el 70% en el mejor de los casos, ya que nos encontramos con el inevitable desorden debido a la polidispersidad intrínseca de las esferas de PMMA y a la presencia de grietas generadas durante el proceso de secado. Sin embargo y dado que todas las muestras se crecen siguiendo el mismo método y utilizando las mismas esferas de PMMA, este desorden inherente se puede considerar constante e igualmente presente tanto en las muestras dopadas como en las muestras sin dopar. Por lo tanto cualquier variación en las propiedades ópticas deberá ser atribuida exclusivamente a los efectos producidos por la adición de dopantes.

En la figura 3.3 se muestran los espectros de reflectancia para muestras de esferas de PMMA (270 nm) a las que se les han añadido diferentes concentraciones (0%-1%) de esferas de PS de diámetro 700 nm. Como era de esperar, la intensidad del pico Bragg decrece al aumentar la concentración de dopante, en completo acuerdo con los resultados obtenidos por Gates *et al.*^{** 17} demostrando que la presencia de partículas coloidales “intrusas” produce un aumento de defectos estructurales. No se puede obviar el hecho de que tanto la posición del máximo de intensidad como la forma del pico cambian abruptamente para una determinada concentración de defectos (0.25%). La explicación de este fenómeno se encontrará más adelante cuando se haga un análisis comparativo con la estructura de bandas.

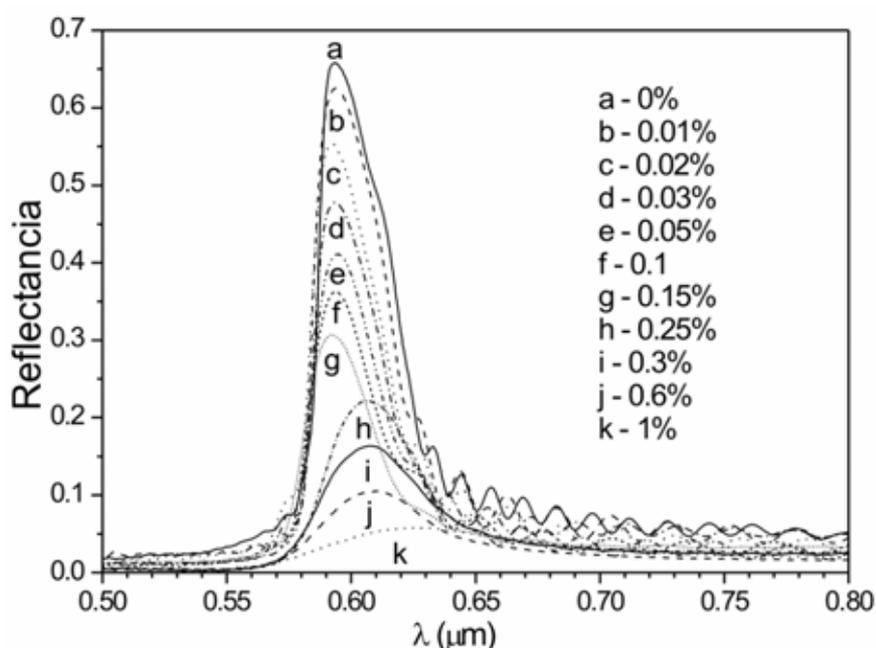


Fig. 3.3. Espectros de reflectancia para ópalos de PMMA (270 nm) a los que se le ha añadido diferentes concentraciones de esferas de PS de 700 nm.

[§] En el capítulo 2, sección se detallan las características de las muestras crecidas por el método de deposición vertical.

^{**} En este trabajo ópalos de PS se dopan con esferas de menor tamaño también de PS

3.4.1 Dependencia con el tamaño de dopante. A continuación estudiaremos la dependencia de la reflectividad en función de la razón α entre el tamaño de las esferas de dopante y el diámetro de las esferas de la matriz ($\alpha=d_{PS}/d_{PPMA}$). Para ello, se comparan tres series de muestras en las que se varía el tamaño de la impureza en cada una de ellas, manteniendo constante el tamaño de las esferas de la matriz de PMMA. Los diámetros de las esferas de PS (d_{ps}) utilizadas, la razón (α) y el rango de concentraciones utilizado en cada caso se muestran en la tabla 3.1.

	d_{PS} (nm)	α	$c_{PS}(\%)$
Serie A	700	2.59	0-1
Serie B	450	1.67	0-3
Serie C	350	1.3	0-30

Tabla 3.1. Razón del diámetro de las esferas de PS (d_{ps}) y el diámetro de la matriz (α) y rango de la concentración de dopantes utilizado en cada una de las series. En todos los casos el diámetro de las esferas de PMMA es 270 nm.

Las medidas de reflectancia para cada una de las series se muestran en la figura 3.4. En los tres casos la intensidad del pico Bragg decrece al aumentar la concentración de dopante, sin embargo, las concentraciones que hay que añadir, para destruir completamente las propiedades fotónicas del sistema, dependen en gran medida de su tamaño.

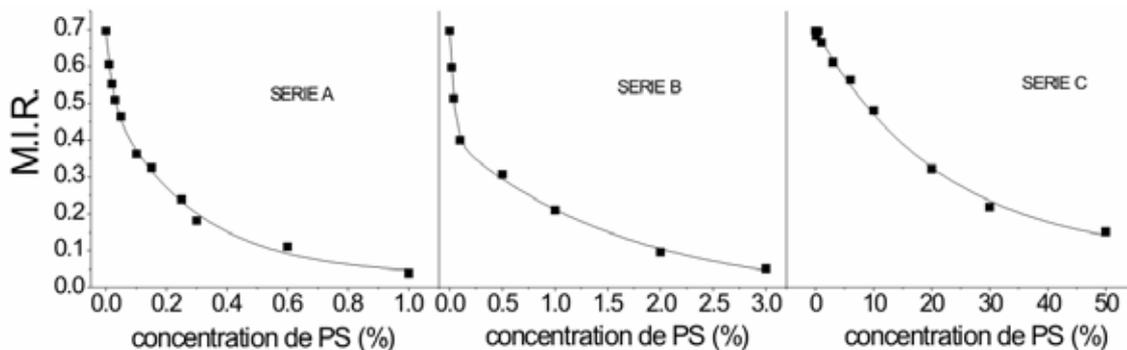


Fig. 3.4. Máximo de la intensidad reflejada (M.I.R.) en función de la concentración de esferas de PS como dopante para cada una de las series. Las líneas continuas corresponden al mejor ajuste analítico encontrado en cada caso.

En la figura 3.5 se compara el efecto negativo en la intensidad del pico Bragg debida a la adición de impurezas en una concentración dada (0.1%), para diferentes tamaños de las mismas. Cuando el dopante y la matriz tienen un tamaño similar, la intensidad del pico Bragg es prácticamente la misma que en el caso de la muestra “sin defectos”. Por el contrario, si los tamaños entre el dopante y la matriz son muy diferentes, para la misma concentración de defectos el pico Bragg casi ha desaparecido.

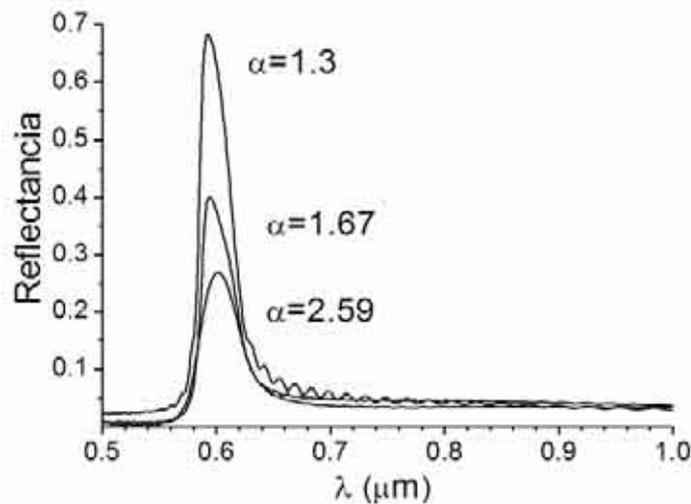


Fig. 3.5. Espectros de reflectancia de tres ópalos dopados con la misma concentración de impurezas (0.1%) pero diferente α .

Al intentar encontrar una función $R(\alpha, c_{\text{dop}})$ que nos permita describir la relación entre la intensidad reflejada en función del tamaño de la esfera de dopante y de la concentración del mismo con una única expresión analítica nos encontramos que se trata de una tarea extremadamente complicada. El mejor ajuste encontrado puede obtenerse mediante una función decreciente suma de dos funciones exponenciales:

$$R(\alpha, c_{\text{dop}}) = A_1(\alpha) \exp(-c_{\text{dop}}/t_1(\alpha)) + A_2(\alpha) \exp(-c_{\text{dop}}/t_2(\alpha)) \quad (3.1)$$

que corresponden a las líneas continuas que aparecen en la figura 3.4. Encontrar un significado físico a estos parámetros con los datos experimentales disponibles hasta el momento resulta difícil y controvertido, así que optaremos por buscar una simple explicación cualitativa que nos explique el comportamiento encontrado.

3.5 Cristales dopados: Caracterización morfológica

Con el fin de realizar una caracterización de los defectos que se generan en la matriz opalina como consecuencia de inclusión de esferas de diferente tamaño, realizamos una inspección detallada de las fotografías SEM.^{††} De cada una de las series, se seleccionan tres muestras representativas de concentraciones baja, media y alta de dopante. Para poder comparar muestras con intensidades del pico Bragg similares es necesario la elección de muestras de la serie C con concentraciones 0.1%, 1% y 10%. Esto significa un orden de magnitud mayor que para las correspondientes de la serie A (0.01%, 0.1% y 1%) y la serie B (0.02%, 0.1% y 1%). En las muestras donde la concentración de dopante es pequeña, las perturbaciones estructurales generadas por cada partícula “intrusa” están aisladas y pueden estudiarse de forma individual. Sin embargo, cuando el número de dopantes aumenta los defectos asociados a ellos pueden llegar a interferir unos con otros.

^{††} Las imágenes de SEM han sido tomadas por B. H. Juárez.

En un ópalo artificial, los defectos que aparecen son similares a los existentes en un cristal de electrones,¹⁸ y pueden clasificarse como defectos puntuales (vacantes o intersticiales), lineales (dislocaciones) o bidimensionales (defectos de apilamiento, fronteras de grano, etc). Usando el método de deposición vertical, las muestras preparadas son monocristalinas y están orientadas con la dirección [111] normal a la superficie del ópalo. No existen fronteras de grano ni estructura de mosaico y los únicos defectos aparentes son defectos puntuales, dislocaciones, defectos de apilamiento y algunas grietas que se generan durante el proceso de secado.

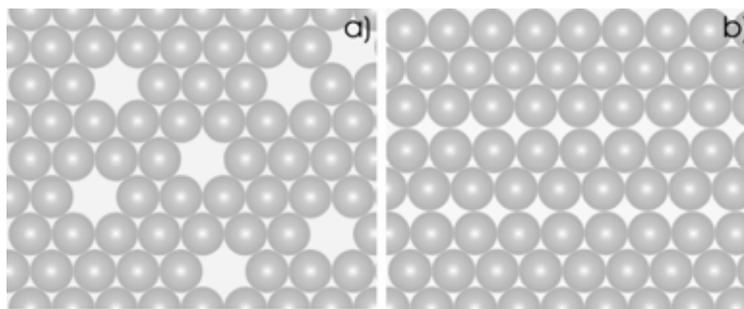


Fig. 3.6. Ejemplos de defectos (a) defectos puntuales, (b) defectos de apilamiento.

Ya que los cristales fotónicos son estructuras periódicas y la presencia de cualquier tipo de defecto significa una perturbación de esta periodicidad, pueden ser estudiados con más detalle en el espacio recíproco. Para ello, las imágenes de SEM de la superficie de las muestras se procesaron utilizando algoritmos de la Transformada Rápida de Fourier (FFT del inglés Fast Fourier Transform). Como se ha demostrado que las impurezas están repartidas homogéneamente en toda la muestra, se puede suponer que los efectos producidos en el volumen son similares.^{‡‡} En las imágenes de FFT,¹⁹ la información sobre la periodicidad de la red aparece revelada en forma de puntos brillantes para cristales monodominio o anillos para muestras policristalinas con dominios pequeños. Los defectos del cristal, aparecen como intensidad difusa distribuida aleatoriamente (defectos puntuales) o agrupada a lo largo de direcciones cristalográficas (dislocaciones y defectos de apilamiento). En el caso de materiales amorfos, las imágenes de FFT consisten en halos difusos en donde el orden resulta imperceptible. La presencia de defectos disminuye la intensidad de los puntos más brillantes e incrementa la intensidad del fondo difuso. Para la cuantificación de defectos estructurales no es posible considerar intensidades absolutas, ya que vienen determinadas por el contraste de la imagen de SEM, sin embargo, es posible la comparación de intensidades relativas utilizando la intensidad del orden cero, que siempre es el más intenso, como factor de normalización.

En la figura 3.7 se muestran las imágenes SEM para las tres concentraciones representativas de la serie A. En este caso particular, y debido al tamaño relativamente grande del dopante, su inclusión produce grandes perturbaciones en la red de la matriz. Para estudiar detalladamente estas perturbaciones se obtienen imágenes FFT de regiones alrededor de una esfera de PS pero de áreas cada vez más grandes conteniendo 6x6, 12x12 y 24x24 esferas de PMMA, respectivamente. En las muestras con baja

^{‡‡} Hecho que se confirma al estudiar cantos exfoliados de las muestras.

concentración (Fig. 3.7(a)), vemos que alrededor de cada partícula de dopante se produce una destrucción total del orden (aproximadamente hasta tres celdas unidad). Sin embargo la existencia de un eje de simetría tres, característico de los planos [111] en una red fcc, se recupera en las imágenes obtenidas de áreas mayores. La existencia de dislocaciones y defectos de apilamiento se evidencia a través de las líneas rectas que conectan puntos de Bragg a lo largo de las direcciones cristalográficas. Para la concentración intermedia (Fig. 3.7(b)), los defectos generados por el dopante son cualitativamente similares, ya que los dopantes aún están suficientemente apartados unos de otros y sus respectivas perturbaciones todavía no interfieren. Por el contrario, en el caso de concentraciones altas de dopante (Fig. 3.7(c)), los efectos de los dopantes solapan y el orden de largo alcance es completamente destruido.

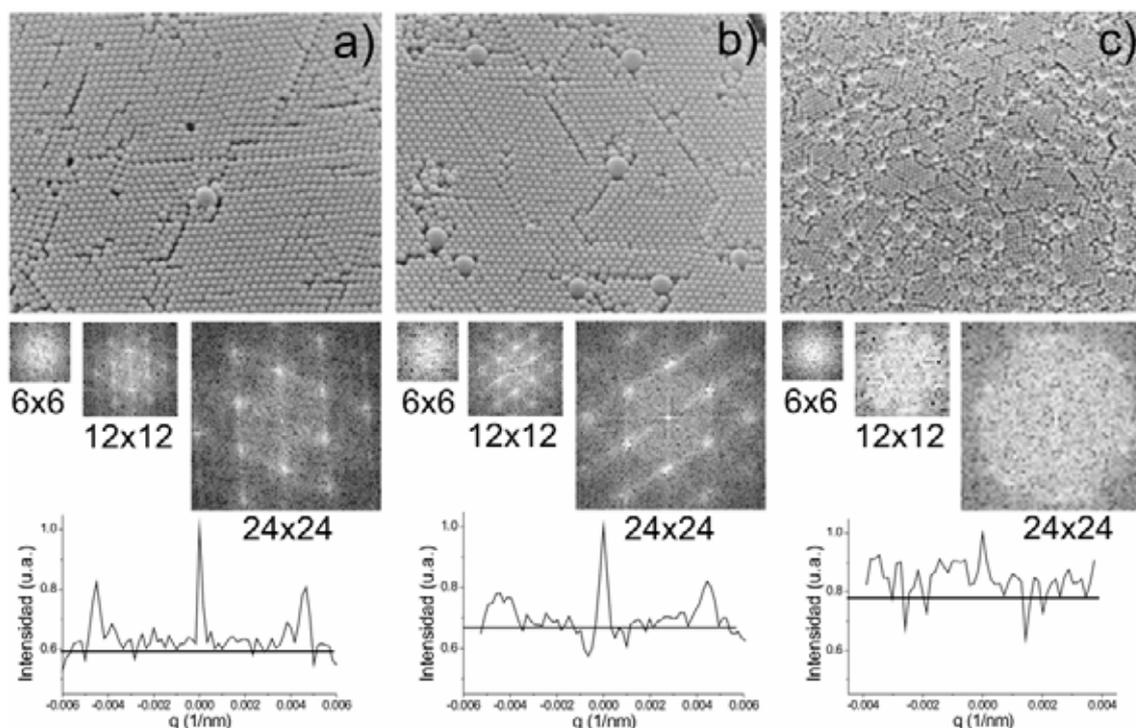


Fig. 3.7. Imágenes de SEM (superior), imágenes FFT (centro), y perfiles de intensidad (inferior) de láminas delgadas de PMMA (270 nm) dopadas con diferentes concentraciones de esferas de PS de diámetro 700 nm. (a) 0.01%, (b) 0.1%, (c) 1%. Las imágenes FFT se obtienen incrementando el área (6x6, 12x12 y 24x24 esferas de PMMA) y centradas en una esfera de PS.

Información adicional se obtiene de los perfiles de intensidad tomados a lo largo de direcciones de alta simetría.^{§§} Para bajas concentraciones de dopante, se pueden ver picos estrechos sobre un fondo difuso generado por defectos deslocalizados. A medida que va aumentando la concentración de dopante, los picos se ensanchan y su intensidad disminuye mientras que la intensidad del fondo difuso se incrementa. Para una concentración del 1% de dopante, el fondo difuso es ya tan intenso que la distinción de los picos asociados al orden estructural se hace imposible, tal y como cabría esperar para un material amorfo.

^{§§} Estos perfiles son el resultado de promediar entre 100 perfiles tomados a lo largo de las diferentes direcciones.

Para esferas de PS de tamaño intermedio (serie B), la sustitución parcial de esferas de la matriz de PMMA no es tan agresiva como en el caso anterior y el desorden generado alrededor de cada esfera de dopante es menor. En este caso, en las imágenes de FFT (Fig. 3.8) se puede distinguir cierto orden incluso para las áreas menores (6x6). De nuevo, las esferas de dopante generan dislocaciones a lo largo de los planos de simetría. Al aumentar la concentración de dopante el número de dislocaciones crece progresivamente entrelazándose unas con otras que producen su bloqueo e impiden su propagación. El resultado final es una superficie en la que los dominios cristalinos están ligeramente desorientados en el plano. Este efecto resulta más señalado en la muestra con mayor concentración de defectos (1%), en la que, aunque la periodicidad está prácticamente destruida, los puntos residuales presentan una clara forma semicircular.

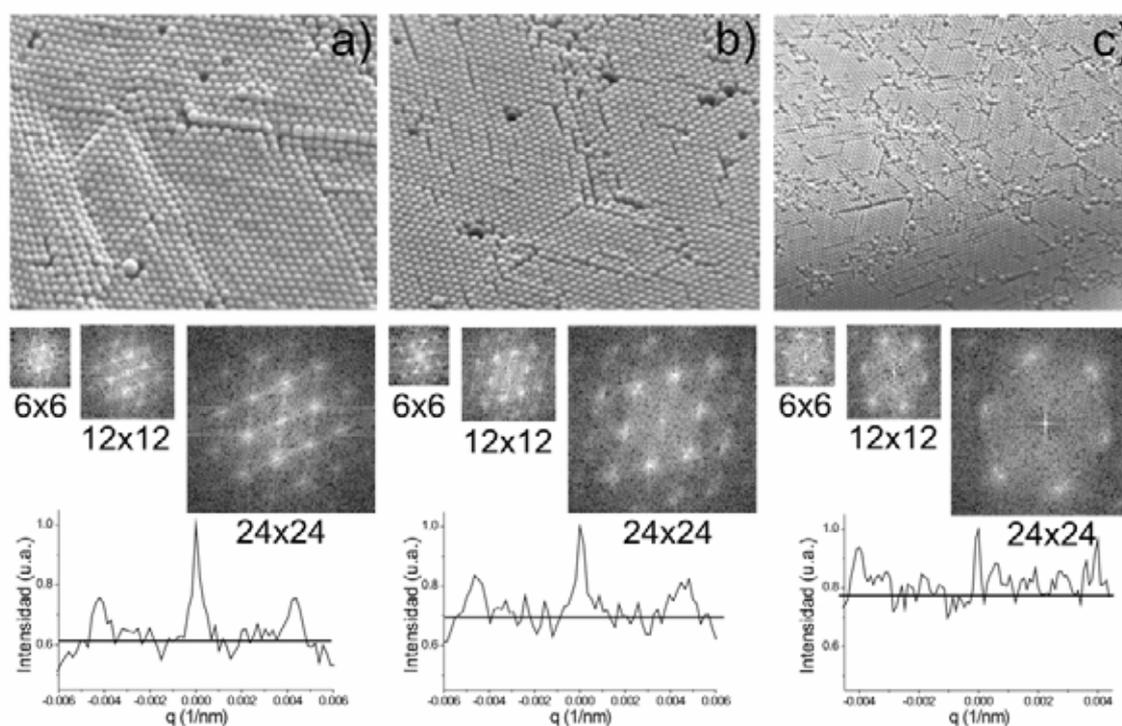


Fig. 3.8. Imágenes de SEM (superior), imágenes de FFT (centro), y perfiles de intensidad (inferior) de láminas delgadas de PMMA (270 nm) dopadas con diferentes concentraciones de esferas de PS de diámetro 450 nm. (a) 0.02%, (b) 0.1%, (c) 1%. Aunque todavía se puede distinguir la simetría hexagonal, los puntos tienen forma semicircular ya que los dominios están ligeramente desorientados unos con respecto a otros.

Cuando la razón entre el tamaño de las esferas de dopante y las esferas de la matriz tiende a uno (serie C), las impurezas se integran fácilmente en la red de la matriz generando perturbaciones estructurales mínimas (Fig. 3.9). No se observa la presencia de desorden alguno alrededor de cada esfera de PS y los únicos defectos visibles son defectos puntuales eventuales y algunas dislocaciones débiles que se propagan hasta muy largas distancias. En las muestras con mayor concentración (10%), la densidad de esferas de PS es tan grande que resulta imposible, incluso para las menores áreas, obtener imágenes en las que al menos haya dos esferas de PS. Aunque en esta situación el cristal debe ser considerado más bien una aleación en lugar de un cristal dopado, podemos ver que existe un orden residual de largo alcance.

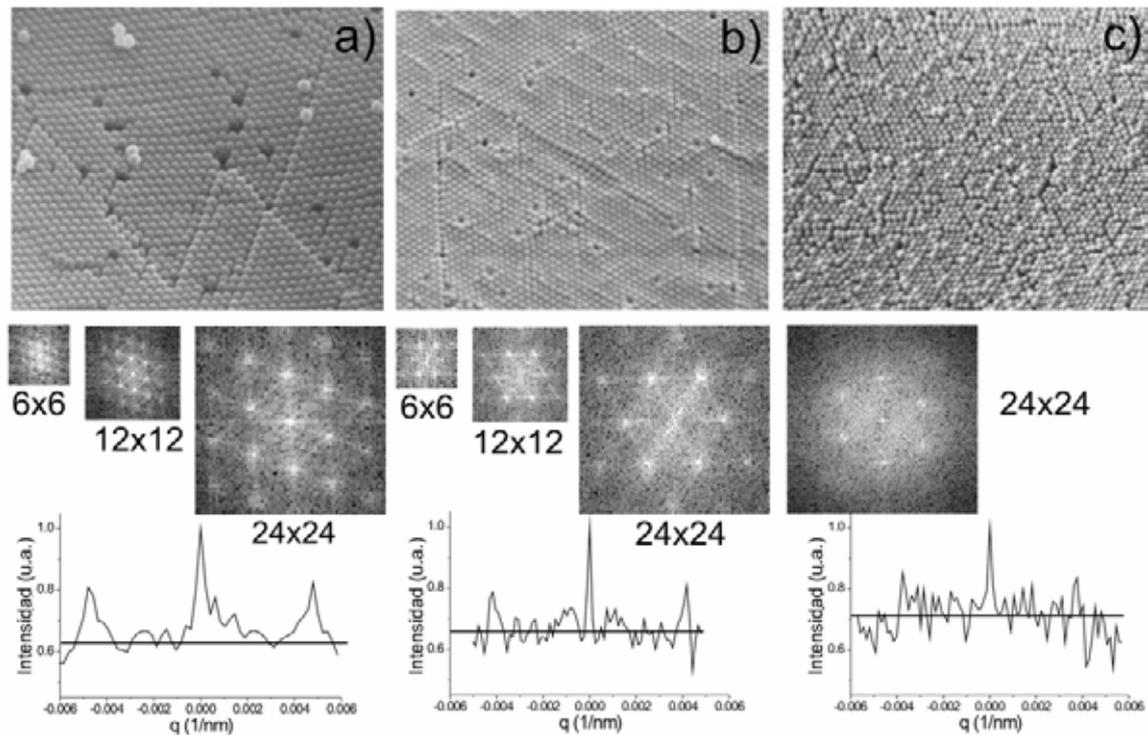


Fig. 3.9. Imágenes de SEM (superior), imágenes de FFT (centro), y perfiles de intensidad (inferior) de láminas delgadas de PMMA (270 nm) dopadas con diferentes concentraciones de esferas de PS de diámetro 350 nm. (a) 0.1%, (b) 1%, (c) 10%.

Durante el análisis de las tres series, se ha encontrado que al aumentar el desorden, la distancia entre los puntos brillantes se reduce, lo que indica que el parámetro efectivo de red aumenta ligeramente y por lo tanto la red es menos compacta.

3.6 Discusión

Cuando en un cristal se sustituye una de las esferas de la matriz de radio r_{matriz} por otra esfera material dopante de radio r_{dop} mayor, se genera una perturbación estructural (Fig. 3.10) correlacionada con el parámetro de deformación²⁰ $\delta r/r_{\text{matriz}}$ donde $\delta r = r_{\text{dop}} - r_{\text{matriz}}$. La tensión generada en la red, se relaja en zonas concentradas alrededor de los dopantes en forma de deformaciones plásticas, generando defectos. Estos tipos de defectos han sido estudiados en profundidad en sistemas metálicos que contienen precipitados como inclusiones. Los defectos generados por estas inclusiones esféricas²¹ dependen, fundamentalmente, de las constantes elásticas de la matriz (módulo de Young). La mayor parte de la relajación tiene lugar en una zona localizada alrededor de la inclusión y se conoce como zona de deformación siendo proporcional a la razón entre el volumen de la esfera de dopante y el de las esferas de la matriz. Se caracteriza por la existencia de pequeños granos desordenados y desorientados unos con respecto a otros. Adicionalmente, la tensión residual se distribuye en forma de dislocaciones producidas por deslizamiento de planos con origen en la intrusión formando lo que se conoce como un bucle de Orowan.²²

*** El parámetro de red en una red fcc se puede calcular según la relación $a = 2^{1/2} 2\pi/q$. Donde q es la distancia entre dos puntos vecinos en el espacio recíproco para la dirección [111].

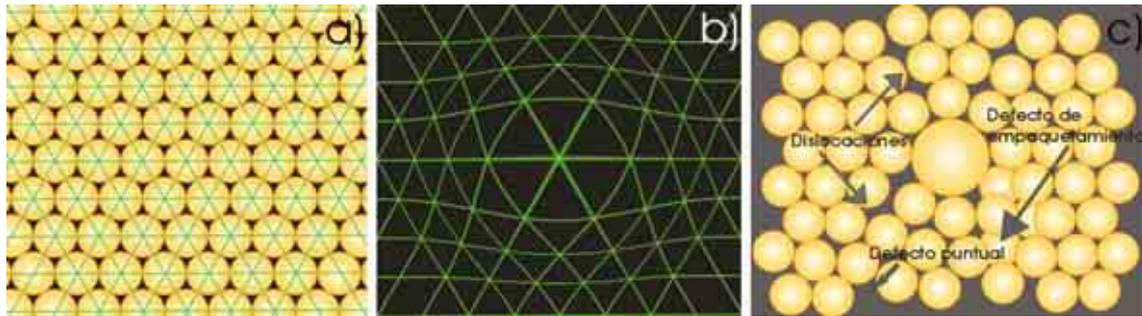


Fig. 3.10. (a) Red perfecta, los centros de las esferas se sitúan en los nodos de la red. (b) Tensión de deformación generada en la red al sustituir una de las esferas por otra de mayor tamaño. Dicha tensión debe ser liberada en forma de deformaciones plásticas. (c) Red relajada, para liberar la tensión las esferas se reorganizan generando diferentes tipos de defectos.

En los ópalos artificiales dopados con esferas de mayor tamaño que la matriz, nos encontramos también con estos dos tipos de desorden que se pueden diferenciar directamente en las imágenes de SEM o indirectamente en el espacio recíproco analizando las imágenes FFT. Alrededor de la partícula de dopante se forma una región de deformación que se extiende hasta unas pocas celdas unidad donde la periodicidad de la red queda completamente destruida. Además se distinguen dislocaciones y defectos de apilamiento, que comienzan en las partículas de dopante y se extienden a lo largo de muchas celdas unidad. La morfología de estos dos tipos de defectos es completamente distinta y por lo tanto deben interactuar con la luz de forma bien diferenciada²³ modificando el comportamiento como material fotónico.

Fijando la atención en los defectos localizados, la muestra puede ser descrita como una matriz fotónica periódica que contiene inclusiones amorfas de tamaño proporcional a $\delta r/r_{\text{matriz}}$. Cuando la distancia entre estas inclusiones es grande, actúan como centros de dispersión incoherente que se traduce en una reducción dramática de la intensidad del pico Bragg. Al aumentar el tamaño de los dopantes (aumentando el tamaño de las inclusiones), o la concentración de dopantes (aumentando el número de inclusiones), la fracción de fase amorfa presente en el sistema, puede eventualmente superar a la fracción de fase cristalina, y la periodicidad de la muestra queda completamente destruida. En este caso, el pico Bragg no aparece y ya no tiene sentido hablar de cristal fotónico.

La presencia de defectos de largo alcance, como dislocaciones o defectos de apilamiento, no es tan destructiva para el comportamiento fotónico de un material ya que, aunque la presencia de estos defectos afecta levemente a muchas celdas unidad, el cristal continúa siendo periódico en promedio²⁴ y por lo tanto las medidas de reflectancia no se ven tan afectadas.

Estas consideraciones sirven para dar una explicación cualitativa a la respuesta óptica encontrada para las diferentes series de muestras dopadas. Cuando el tamaño de dopante es grande comparado con la matriz, la respuesta óptica está determinada principalmente por la presencia de desorden localizado alrededor de las esferas. Este desorden se observa incluso en las muestras en las que la concentración de impurezas es muy pequeña (0.01%). Al aumentar la concentración, las perturbaciones generadas por cada uno de los dopantes solapan entre ellas, produciéndose la amorfización del sistema.

Si la razón entre el diámetro de la esfera de dopante y la de la matriz tiende a uno, el desorden generado alrededor de cada partícula de dopante es despreciable y la respuesta óptica del sistema vendrá determinada por la existencia de defectos de largo alcance. Esto explica la intensidad del pico Bragg no nula encontrada en muestras con alta concentración de dopante.

A la hora de fabricar ópalos artificiales, es importante tener en cuenta los resultados mostrados anteriormente. En la síntesis de esferas de sílice, la polidispersidad presenta una distribución gaussiana bastante ancha, por lo que la respuesta óptica de las muestras preparadas con estas esferas estará condicionada por la existencia de desorden de largo alcance. Por el contrario, en la síntesis de esferas poliméricas (PMMA o PS), normalmente esta distribución es mucho más estrecha, sin embargo suele darse una segunda nucleación en la que se generan esferas de mayor tamaño. La presencia de pequeñas cantidades procedentes de esta segunda nucleación puede afectar en gran medida a la calidad fotónica de las muestras preparadas. Un efecto similar se espera de la posible presencia de partículas de polvo o residuos orgánicos. De aquí concluimos que aunque el proceso de crecimiento de las muestras es importante, la calidad final de las mismas estará condicionada por su polidispersidad inicial y el proceso de limpieza durante el crecimiento.

3.7 Aleaciones

Los resultados mostrados en los apartados anteriores, nos llevan a pensar, que si mezclamos dos poblaciones de esferas con tamaños muy similares, no se producirán defectos morfológicos salvo los debidos a la polidispersidad intrínseca de cada una de las esferas. Trabajos previos²⁵ en cristales coloidales, muestran que la mezcla de esferas del mismo tamaño y diferente naturaleza no conduce a estructuras ordenadas, sino que las esferas se distribuyen aleatoriamente en el cristal.

Para estudiar las propiedades fotónicas de estas aleaciones preparamos muestras en las que se mezclaron esferas de PMMA y PS con tamaños 242nm y 252 nm respectivamente.^{†††} Las concentraciones relativas de PS en la matriz de PMMA fueron de 0%, 25%, 50% y 100%, donde la muestra con 0% es la muestra pura de PMMA y la 100% la pura de PS.

Si suponemos que en esta situación no debieran existir defectos estructurales asociados a la diferente naturaleza de las esferas, sería de esperar que las medidas de reflexión no aparezcan cambios apreciables en la intensidad del pico Bragg. Este hecho se confirma en la figura 3.11 en donde se muestran las medidas de reflectancia para las diferentes muestras. La intensidad del pico es similar en todos los casos, excepto para la muestra pura de PMMA, donde es ligeramente superior. Esto es debido a que la polidispersidad en las esferas de PS es mayor que en las de PMMA lo que produce mayor cantidad de desorden inherente, tanto cuanto mayor sea la concentración de PS que contengan las muestras.

^{†††} Notar que la diferencia de tamaños está dentro de la polidispersidad de cada una de las poblaciones.

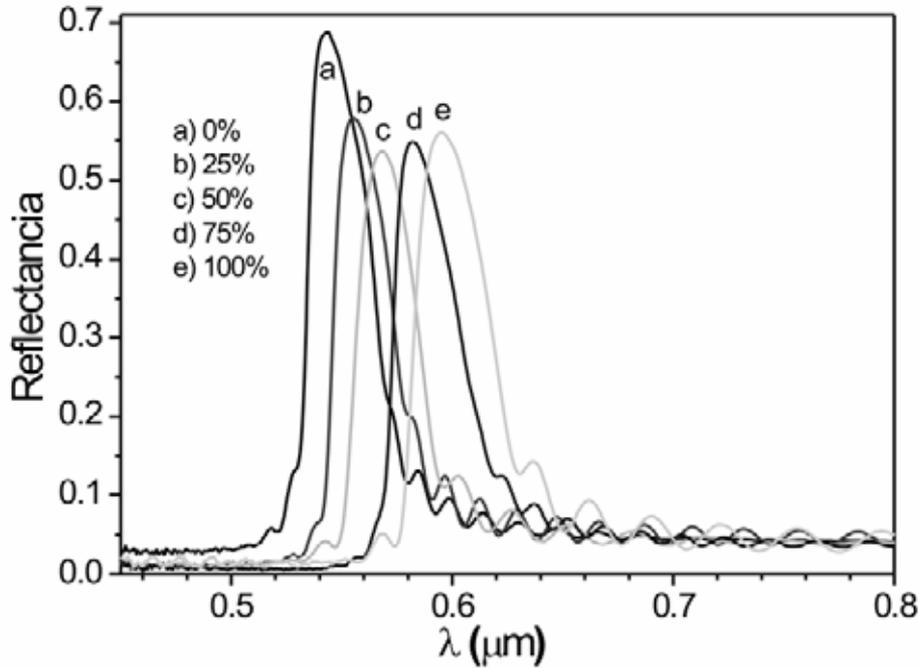


Fig. 3.11. Medidas de reflectancia para aleaciones de PMMA/PS para una concentración creciente de esferas de PS.

Para explicar el desplazamiento de la posición del pico Bragg en cada una de las muestras, simplemente es necesario la aplicación de la ley de Bragg en incidencia normal (Ec. 1.2) teniendo en cuenta la diferencia en los índices de refracción correspondientes a cada una de las poblaciones y que, en consecuencia, el índice efectivo del cristal variará en función de la concentración de cada uno de los componentes. Podemos calcular el índice efectivo aproximado aplicando la fórmula

$$\langle n_{ef} \rangle = \langle \epsilon \rangle^{1/2} = (0.26 + 0.74((1-x)\epsilon_{PMMA} + x\epsilon_{PS}))^{1/2} \quad (3.2)$$

donde x es la concentración de esferas de PS. Si además tenemos en cuenta la ligera diferencia en tamaños, utilizando un diámetro de esfera promedio

$$d_{ef} = (252x + (1-x)242) \quad (3.3)$$

podemos ver en la figura 3.12 que el acuerdo entre los resultados experimentales y los resultados teóricos es muy bueno.

Las variaciones en el índice promedio del sistema se pueden apreciar a simple vista, ya que para diferentes concentraciones de PS las muestras respectivas cambian de color. En la figura 3.13 se muestra una fotografía tomada con una cámara digital^{***} en las que se observa el cambio paulatino de color de las muestras, pasando del azul verdoso para el PMMA puro, al naranja en el caso del PS puro.

^{***} Las fotografías de las aleaciones han sido realizadas por C. Munuera

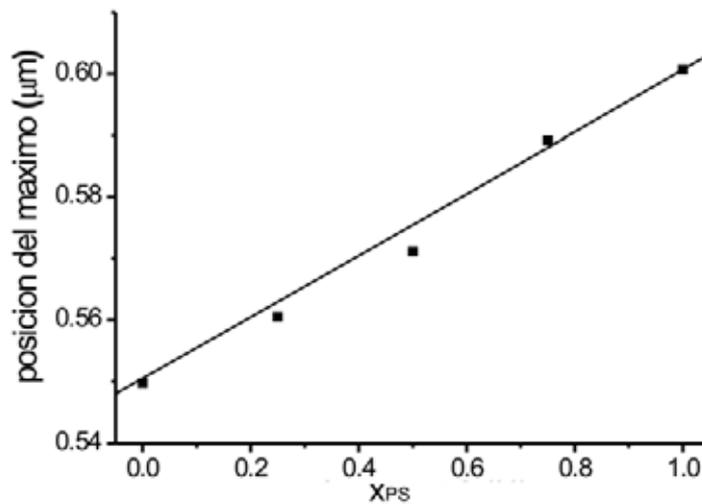


Fig. 3.12. Posición del pico Bragg en función de la fracción de esferas de PS (x_{PS}). La línea sólida corresponde a la predicción teórica según la ley de Bragg para un índice de refracción y tamaño de esferas promediados.

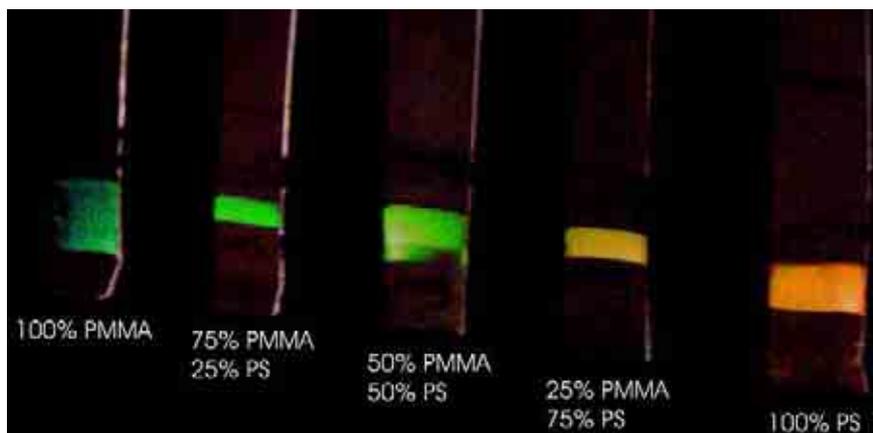


Fig. 3.13. Fotografía tomada con una cámara digital en la que se ve la variación de color de las aleaciones como consecuencia del cambio en el índice de refracción efectivo del sistema.

No se puede concluir este apartado sin comentar que en el caso de las aleaciones, el tipo de defectos que estamos generando son defectos de índice, rompiendo la periodicidad del índice de refracción de forma puntual. Ya que la diferencia entre los índices de refracción del PMMA y del PS no es excesiva y que las medidas de reflexión se obtienen de zonas relativamente grandes, podemos modelar la aleación aproximadamente con un sistema promedio libre de defectos morfológicos. En el caso de que el contraste de índices entre las dos poblaciones de esferas fuera mucho más grande, probablemente, las diferencias en la intensidad del pico Bragg para diferentes concentraciones serían mucho más marcadas. Aún así, podemos concluir que el

comportamiento de los ópalos artificiales como materiales fotónicos es más sensible a la presencia de defectos morfológicos que a la debida a defectos de índice.^{§§§}

3.8 Caracterización óptica: Existencia de dos regímenes de localización

A continuación vamos a intentar buscar una explicación razonada de la tendencia encontrada en las medidas de reflexión. Para ello haremos un análisis detallado de las propiedades ópticas de una de las series comparando los resultados con la estructura de bandas y con predicciones teóricas previas. Escogemos la serie B (tamaño intermedio), como serie representativa. Al final del capítulo se comentarán brevemente los resultados encontrados para las series A y C.

3.8.1 Introducción. En un medio homogéneo, la luz se propaga en trayectorias rectilíneas. Si el medio presenta ciertas heterogeneidades, éstas actuarán como centros dispersores. La amplitud de la onda propagante disminuye y se redistribuye en ondas secundarias (Fig. 3.14).²⁶ El efecto dispersante depende en gran medida del tamaño relativo de la heterogeneidad con respecto a la longitud de onda del haz incidente, siendo mayor en el denominado régimen de Mie, cuando el tamaño del centro dispersor es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz incidente. Para partículas más pequeñas (límite de Rayleigh) o mucho más grandes (óptica geométrica) que la longitud de onda, la sección eficaz de dispersión es pequeña en ambos casos. Si la concentración de centros dispersores es muy alta, aparecen fenómenos de dispersión múltiple que aumenta las dificultades de interpretación que se resuelven utilizando técnicas de aproximaciones sucesivas.^{****}

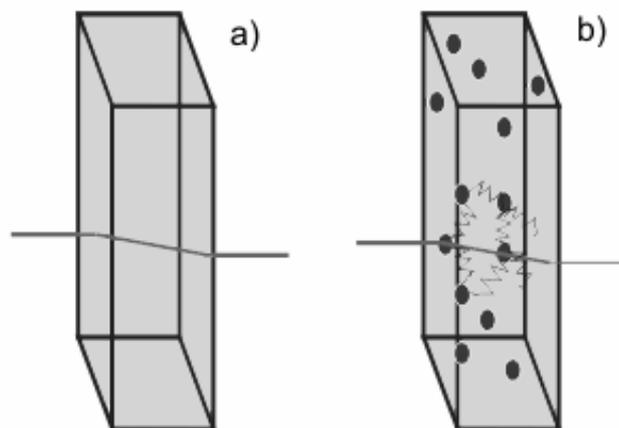


Fig. 3.14. (a) Luz propagándose en un medio homogéneo. La luz sigue trayectorias rectilíneas. (b) Luz propagándose en un medio con discontinuidades. La onda final se encuentra alterada debido a la interferencia de las ondas secundarias generadas en los centros dispersores y la onda incidente.

^{§§§} Estrictamente los dos tipos de defectos, son defectos de índice.

^{****} En el apéndice se hace una exposición más detallada de los diferentes regímenes

El problema de la propagación de la luz en un cristal fotónico que contiene cierta cantidad de desorden estructural resulta todavía mucho más complicado, ya que a los efectos de dispersión múltiple es necesario añadir la existencia de bandas, con las que la luz incidente puede interactuar de forma compleja. S. Jonh²⁷ fue el primer autor que introdujo el concepto de localización de Anderson en cristales fotónicos con una cantidad moderada de desorden. Posteriormente, en otros estudios se han encontrado efectos de intensificación en los bordes de la banda prohibida atribuidos a la existencia de desorden.²⁸⁻³⁰ La modelización de una red periódica en la que se han incluido defectos, es una tarea ardua y complicada que necesita tiempos de cálculo muy largos. Debido a esto, la mayoría de las predicciones teóricas se han obtenido para cristales 2D^{23,31} y muy pocas para cristales 3D.^{15,24,32}

En los cálculos teóricos llevados a cabo en cristales coloidales conteniendo defectos, se han modelado defectos individuales, tales como la polidispersidad, defectos de apilamiento o desplazamientos de esferas de su posición ideal. Sin embargo, en un ópalo artificial todos estos defectos coexisten y, como hemos visto, su presencia está íntimamente relacionada.

3.8.2 Descripción del problema. Los defectos que se encuentran en el sistema estudiado se pueden dividir en:

a) Defectos de índice: Debidos a que el dopante y la matriz tienen diferente naturaleza química. De los resultados del apartado 3.7 se puede concluir que dichos defectos no afectan apreciablemente a la intensidad del pico Bragg, incluso para concentraciones mucho más elevadas que las que se usan en este apartado. Las variaciones en el índice efectivo del sistema son muy pequeñas para todo el rango de concentraciones utilizadas,^{††††} por lo tanto, supondremos que cualquier variación en la anchura, intensidad o posición observada en el pico Bragg experimental no puede ser debida a este efecto.

b) Defectos morfológicos: La idea de incluir diferentes concentraciones y tamaños de esferas de dopante es ligeramente diferente al concepto usual de polidispersidad, donde el tamaño de las esferas varía según una distribución gaussiana que modifica ligeramente la periodicidad de toda la red. Por el contrario, nuestro sistema puede describirse, más bien, como una red periódica con inclusiones que actúan como centros dispersores. Su presencia también produce defectos de largo alcance como dislocaciones y defectos de apilamiento en direcciones diferentes a la [111].

Se ha demostrado que la existencia de fronteras de grano y estructura de mosaico, en muestras policristalinas, producen ensanchamientos en el pico Bragg.³³ Ya se ha comentado en este capítulo, que las muestras obtenidas con el método de deposición vertical están libres de este tipo de defectos, y, por tanto, no observaremos estos efectos en estas muestras. Otro tipo de defectos muy comunes en los ópalos artificiales, son la presencia de defectos de apilamiento en la dirección [111], los cuales no parecen afectar a las propiedades ópticas sustancialmente,^{34,35} al menos en el rango de energías estudiado.

†††† Las variaciones en el índice efectivo son menores del 0.1% en todos los casos.

3.8.3 Reflectancia. Hemos visto que la introducción de desorden en la muestra hace que la intensidad del haz reflejado correspondiente al pico Bragg decrezca monótonamente. En la figura 3.15(a), en la que se muestran los espectros de reflexión de muestras con diferentes concentraciones de dopante, también se aprecia que la forma del pico Bragg es claramente asimétrica para concentraciones de dopante bajas y moderadas, y que esta asimetría comienza a desaparecer cuando se traspasa un cierto límite del nivel de dopante. Representando la posición del máximo de la intensidad del pico Bragg en función de la concentración de dopante (Fig. 3.15(b) panel superior), se observa que en los estadios iniciales se va desplazando hacia mayores energías, hasta que prácticamente llega a coincidir en posición con el borde superior del gap. Posteriormente, de forma repentina cambia de comportamiento y la posición del pico Bragg comienza a desplazarse en sentido contrario (hacia menores energías).

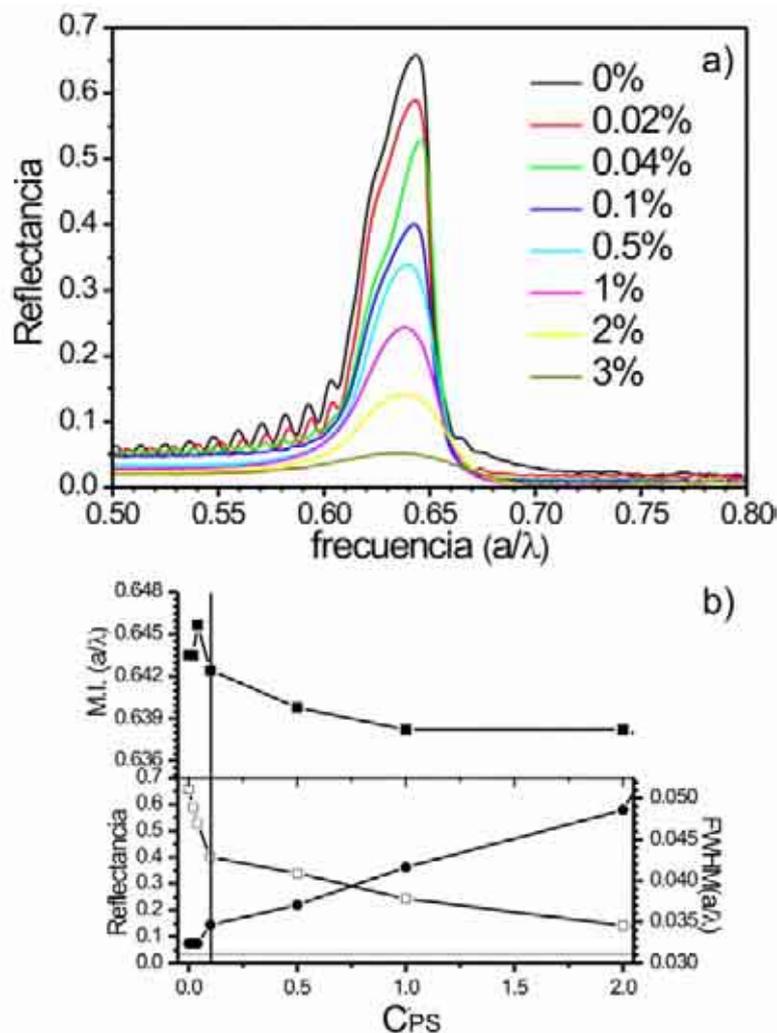


Fig 3.15 (a) Medidas de reflectancia para ópalos de PMMA (270 nm) dopados con diferentes concentraciones de coloides de PS (450 nm). (b) En el panel superior se muestra la posición del máximo de intensidad (M.I.). En el panel inferior se representa la máxima intensidad reflejada (\square) y la anchura del pico a media altura (\bullet) en función de la concentración de dopante. La línea vertical señala la frontera entre los dos regímenes.

Una posible explicación a la asimetría del pico Bragg fue propuesta por Cassegne *et al.*³¹ al encontrar asimetrías análogas en cálculos teóricos obtenidos en cristales 2D con desorden. Recordemos que en presencia de desorden, la luz con frecuencias contenidas en la banda prohibida es dispersada difusamente en un cono alrededor del orden cero³³ y que el ángulo de este cono crece al aumentar el grado de desorden. Del análisis de la estructura de bandas del sistema (Fig. 3.16) se deduce que para fotones con energías cercanas al borde inferior del gap, la variación en el vector de onda (Δk) necesaria para que se produzca el salto desde estados evanescentes a estados propagantes es menor que para fotones de energías altas. Cuando el grado de desorden es suficientemente alto, el pico Bragg recupera la simetría ya que el ángulo del cono de dispersión es suficientemente grande para que todos los fotones puedan saltar a estados propagantes. Como ya se ha comentado, la muestra “sin defectos” tomada como referencia, dista de ser una estructura perfecta, como evidencia la asimetría de su correspondiente pico Bragg.

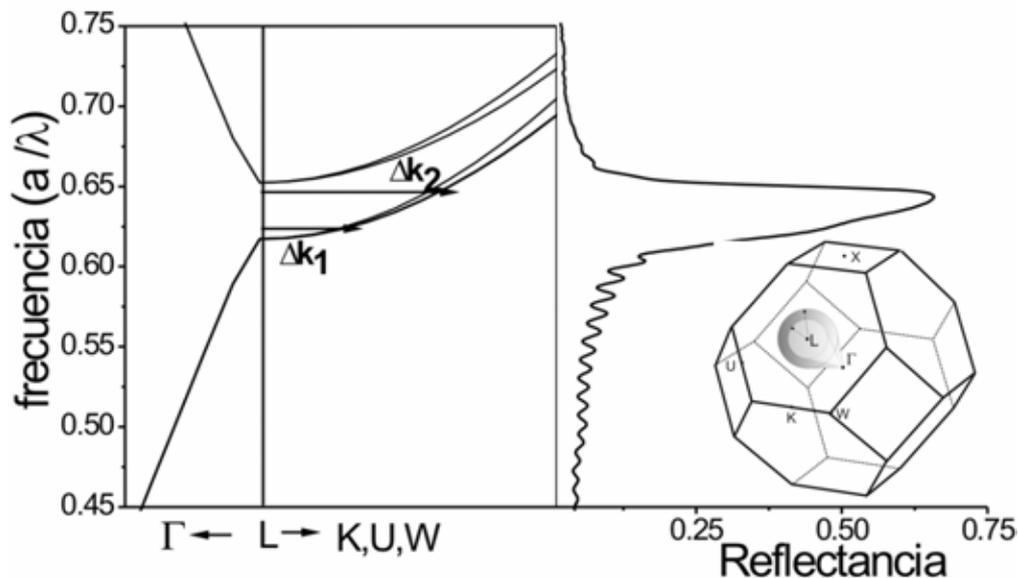


Fig 3.16. Estructura de bandas de un ópalo de esferas de PMMA (panel izquierdo). Las flechas indican el incremento del vector de onda necesario para que los fotones alcancen estados propagantes. Este incremento es mucho menor para los fotones cercanos al borde inferior del gap, lo que explica la asimetría en el pico experimental (panel derecho).

La anchura a media altura del pico Bragg (FWHM del inglés “Full Width at Half Maximum”) en un cristal fotónico es una propiedad intrínseca del mismo.¹⁶ Comparando la intensidad del máximo con su respectiva FWHM (Fig. 3.15(b)) se puede obtener información interesante. Para muestras que contienen muy poco desorden, la anchura del pico Bragg es prácticamente constante. Resultados similares fueron obtenidos en la referencia 16 concordantes con el rango de energías en que el máximo de intensidad del pico se está desplazando hacia mayores energías. En el momento en que el pico Bragg comienza a recuperar la simetría, empieza también a ensancharse y se produce el cambio de tendencia en el comportamiento del máximo de intensidad. De estos resultados se obtiene la primera evidencia de que existen dos regímenes bien diferenciados que dependen del grado de desorden presente en el cristal fotónico.

3.8.4 Transmitancia. En un cristal fotónico, la intensidad transmitida para frecuencias alejadas de la banda prohibida presenta una atenuación que puede ser descrita aplicando la teoría clásica de la difusión. En el caso de que las energías estén contenidas en el gap, la intensidad transmitida sigue un decaimiento exponencial que puede ser descrito con la expresión $T \propto \exp(-L/\xi)$, donde ξ es la longitud de extinción y L es el espesor de la muestra.²⁴ En uno de los pocos estudios sobre el desorden que existen, Astratov *et al.*²⁴ realizaron medidas de transmisión en una muestra crecida con el método de sedimentación y tallada en forma de cuña. De esta forma se podía estudiar la dependencia de la intensidad transmitida en función del espesor de la muestra y así obtener un valor característico de la longitud de extinción ξ . En este estudio, se hace exactamente lo contrario, el espesor se mantiene constante, y se varía la longitud de extinción a través de la variación de la concentración de dopante y, por tanto, de la distancia entre los centros dispersores.

Los espectros de transmisión correspondientes se muestran en la figura 3.17(a). Como cabía esperar, la intensidad transmitida disminuye para energías alejadas del gap y aumenta para las frecuencias contenidas en la banda prohibida ya que los estados localizados que son generados por la presencia de defectos, sirven de canales para la propagación de los fotones. En este caso la asimetría de los picos, que se encontró en reflexión, no es tan obvia en transmisión. La representación (Fig. 3.17(b)) de la inversa de la longitud de extinción definida como $\xi^{-1}(\rho) = -\ln T(\rho)/L$ ^{****} en función de la concentración de dopante (ρ) en escala logarítmica, muestra, de nuevo, la existencia de dos regímenes diferentes. Ambos presentan una dependencia logarítmica con la concentración de dopante aunque la pendiente en cada caso es muy diferente. Un comportamiento parecido fue predicho teóricamente en la ref. 24 utilizando modelos para simular los efectos de la polidispersidad en ópalos. Los valores predichos para ξ también están en buen acuerdo con nuestras medidas experimentales. La principal diferencia radica en que en el primer régimen (baja polidispersidad o concentración de defectos), los autores referidos no encontraron variación en el valor de ξ , contrariamente a lo observado en los resultados experimentales en este trabajo. Este aparente desacuerdo puede ser atribuido, a la ya mencionada diferencia que existe entre un ópalo en el que aumenta la polidispersidad y el sistema estudiado. Parece lógico suponer que en el caso de polidispersidades bajas, la red cristalina apenas se ve perturbada, lo que hace posible que el sistema acepte una pequeña cantidad de este tipo de desorden sin que la repuesta fotónica se vea afectada significativamente. En cambio, en la situación estudiada siempre se van añadiendo nuevos centros de dispersión que necesariamente tienen que afectar a las propiedades ópticas de forma negativa.

**** $L=12 \mu\text{m}$ (55 capas)

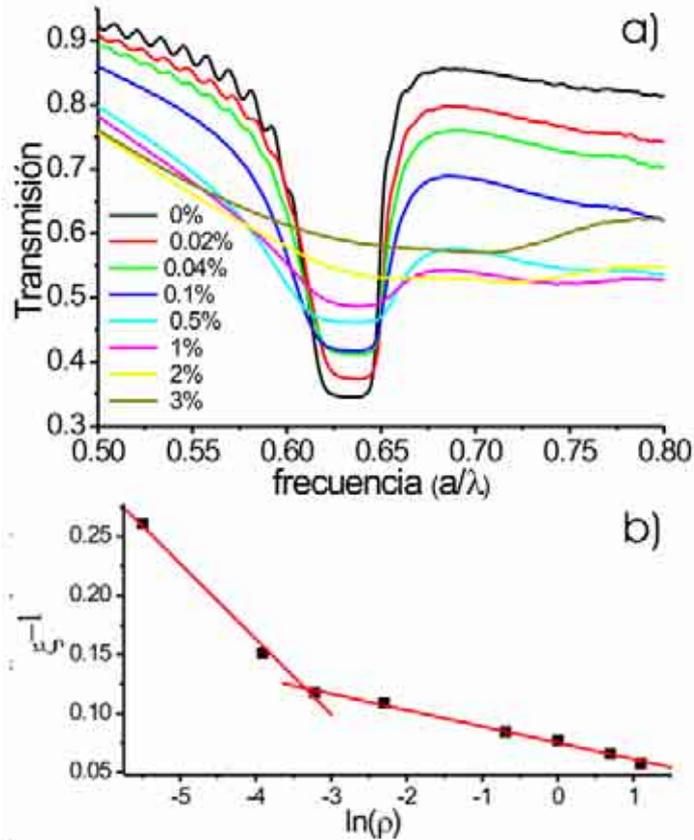


Fig. 3.17. (a) Espectros de transmisión. (b) Representación de la inversa de la longitud de extinción (ξ^{-1}) en función del logaritmo de la concentración de defectos ($\ln(\rho)$). Las líneas sólidas corresponden a los ajustes de cada uno de los regímenes.

3.8.5 Intensidad difusa. El estudio de la evolución de la intensidad difusa nos va a dar información importante, ya que, como hemos comentado anteriormente, la luz dispersada por los defectos es difusa. Suponiendo que la absorción debida a las esferas de PMMA y PS es despreciable en el rango de longitudes de onda estudiado, se puede determinar la intensidad difusa (Fig. 3.18) como diferencia entre la intensidad incidente y la suma de las intensidades reflejada y transmitida en dirección normal ($I-R-T$).

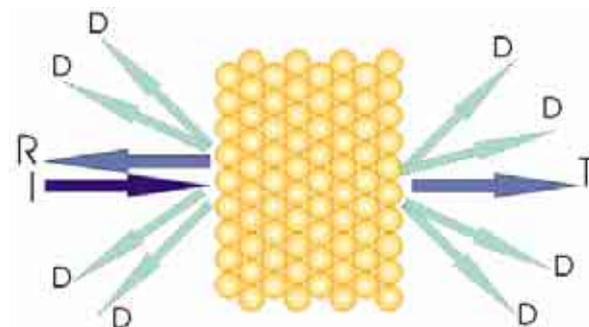


Fig. 3.18. La intensidad difusa puede calcularse en ausencia de absorción como la diferencia entre la intensidad incidente y la suma de las intensidades reflejadas y transmitidas en dirección normal ($\Sigma D = I - R - T$).

Para frecuencias fuera de la banda prohibida, la parte difusa del espectro aparece como un fondo de intensidad creciente con la cantidad de desorden siguiendo la tendencia común para un medio desordenado (límite de Rayleigh). Sin embargo, los efectos más sobresalientes tienen lugar para frecuencias contenidas en el gap. Para energías intermedias, encontramos un valle triangular a cuyos lados aparecen dos máximos. La forma asimétrica del valle así como la posición del mínimo muestran la misma dependencia del desorden que la encontrada en las medidas de reflectancia para el máximo de intensidad. Este resultado no es del todo sorprendente si recordamos que la teoría predice³¹ que la intensidad difusa es mucho más sensible a esta asimetría que la intensidad transmitida en dirección normal.

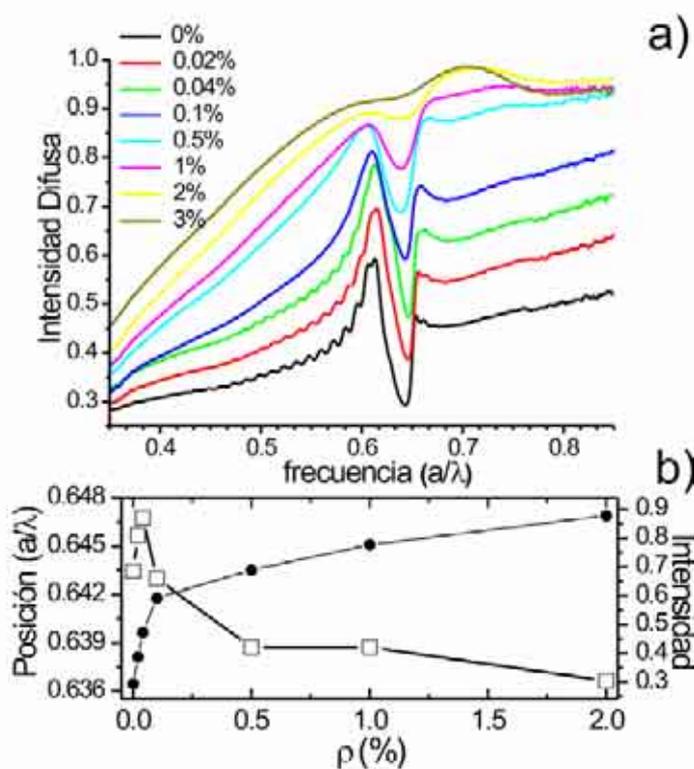


Fig 3.19.(a) Intensidad difusa para muestras con diferentes concentraciones de dopante. (b) posición (□) e intensidad (●) del mínimo del valle.

Las dos resonancias que aparecen a ambos lados del valle coinciden en posición con los bordes del gap y son debidos a fenómenos complicados de dispersión que combinan la difracción coherente de Bragg con procesos de dispersión incoherente.^{16,33} Cerca de los bordes de la banda prohibida, las bandas son prácticamente planas y la velocidad de grupo de la luz es prácticamente cero. Esto significa que fotones de esas energías permanecerán mucho tiempo dentro del cristal y, por lo tanto, estarán sometidos a múltiples reflexiones internas. El resultado final es que la intensidad difusa será incrementada, siendo este incremento mucho más acusado en el borde rojo del gap.

La evolución de estas resonancias muestra que su intensidad relativa con respecto al fondo va decreciendo hasta que desaparecen completamente a medida que aumenta el desorden. La resonancia situada en el borde de alta energía se ve mucho menos afectada por el desorden que la situada en el borde de baja energía. Esto se puede explicar

utilizando el mismo razonamiento que el usado para explicar la asimetría: Los estados de baja energía tienen mayor probabilidad de alcanzar estados propagantes y por lo tanto son más sensibles al desorden.

3.8.6 Discusión. En 1999 Vlasov *et al.*²⁴ propusieron que en un cristal fotónico pueden existir dos regímenes de localización bien diferenciados, dependiendo del grado de desorden existente en la red. La presencia de cualquier defecto aleatorio que perturbe la periodicidad, genera fluctuaciones locales de los bordes de las bandas. Si el sistema está suficientemente desordenado, estas fluctuaciones pueden llegar a ser del mismo orden de magnitud que la anchura del gap, en cuyo caso, el concepto de estructura de bandas pierde su significado y el cristal simplemente puede ser considerado periódico en promedio.

La evolución de las resonancias que aparecen en la intensidad difusa es una evidencia clara de la existencia de estos dos regímenes; al desaparecer la estructura de bandas es de esperar que las resonancias también desaparezcan, ya que son debidas precisamente a su existencia. Las medidas de transmitancia y reflectancia confirman que hay dos regímenes con propiedades ópticas bien diferentes. Una vez que el grado de desorden es suficientemente alto, como para que la estructura de bandas se haya destruido, el transporte de luz en este medio difiere mucho del transporte en un medio desordenado común, ya que se ve afectado por la existencia de un índice de refracción periódico reminiscente. Esto explica la aparición del pico Bragg en los espectros tanto de transmitancia como de reflectancia, incluso en muestras muy desordenadas.

Ya que estos dos regímenes de localización dependen de las propiedades intrínsecas del cristal fotónico y del grado de desorden que presente, es necesario contrastar los resultados encontrados para esta serie de muestras con los resultados para las otras series. El análisis de las muestras de la serie A (dopantes mucho mayores), nos muestra una tendencia similar, apareciendo los dos regímenes antes comentados. La única diferencia es que la concentración de dopantes necesaria para alcanzar el régimen en el que la estructura de bandas pierde su significado es mucho menor. En el análisis morfológico, se evidenció, que la cantidad de desorden generada por estos dopantes es mucho mayor, por lo que este resultado es totalmente coherente.

Para las muestras de la serie C, no se encuentran estos dos regímenes al menos para concentraciones de dopantes menores del 10%. Ya se ha visto que las perturbaciones generadas por estas impurezas son prácticamente indistinguibles del desorden producido por la polidispersidad intrínseca y en todo caso muy pequeñas, por lo que podemos concluir que para este rango de concentraciones todavía nos encontramos en el régimen donde tiene sentido hablar de estructura de bandas. Para concentraciones de dopantes mayores, la variación en el índice efectivo del sistema que afectan a la posición y anchura del pico Bragg ya no son despreciables, y por lo tanto es difícil diferenciar entre estos efectos y los debidos al desorden propiamente dicho. Sin embargo, el análisis de la intensidad difusa nos indica que para concentraciones mayores del 20% desaparecen las resonancias a ambos lados del valle, lo que parece indicar que efectivamente hemos alcanzado el otro régimen.

Para encontrar una relación exacta entre el radio del dopante y la concentración crítica que produce la transición de un régimen a otro es necesario estudiar mayor número de series con diferentes tamaños de dopantes y se propone como trabajo futuro.

3.9 Conclusiones

- Se ha demostrado la posibilidad de introducir desorden en un ópalo artificial de forma controlada, mediante dopado de la matriz con esferas de mayor tamaño durante el proceso de ensamblaje. El estudio de caracterización óptica nos demuestra que la respuesta óptica de este material fotónico depende tanto de la concentración de dopante como de su tamaño.

- La perturbación de la red periódica mediante la intrusión de esferas de mayor tamaño genera dos tipos de desorden bien diferenciados. Uno de corto alcance localizado alrededor de la esfera dopante y otro de largo alcance que comienza en impureza y se propaga a lo largo del cristal muchas celdas unidad.

- Si se mezclan dos poblaciones de esferas del mismo tamaño pero diferente naturaleza química, se pueden obtener aleaciones de gran calidad con propiedades ópticas intermedias a las correspondientes a sus dos componentes individuales.

- Mediante el análisis de la respuesta óptica del sistema, comparación con la estructura de bandas y otros cálculos teóricos previos, se ha demostrado la existencia de dos regímenes de localización de la luz, dependiendo del grado de desorden presente en el cristal.

- ¹ F. Garcia-Santamaria *et al.*, “Photonic Band Engineering in Opals by growth of Si/Ge multilayer shells” *Adv. Mater.* **15**, 788 (2003)
- ² H. Miguez *et al.*, “A new synthetic approach to Silicon Colloidal Photonic Crystals with a Novel Topology and an Omni-Directional Photonic Bandgap: Micromolding in Inverse Silica Opal (MISO)” *Adv. Mater.* **15**, 597 (2003)
- ³ 4. R. Mayoral *et al.*, “3D long Range Ordering of Submicrometric SiO₂ Sintered Superstructures” *Adv. Mater.* **9**, 257 (1997)
- ⁴ M. Holgado *et al.*, “Electrophoretic deposition to control artificial opal growth” *Langmuir* **15**, 4701 (1999)
- ⁵ B. Gates, D. Quin, Y. Xia, “Assembly of Nanoparticles into Opaline Structures over Large Areas” *Adv. Mater.* **11**, 466 (1999)
- ⁶ P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, ”Single Crystal Colloidal Multilayers with Controlled Thickness” *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999)
- ⁷ S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Colloidal crystal films: Advances in Universality and Perfection” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15589 (2003)
- ⁸ H. Cong, W. Cao, “Colloidal Crystallization Induced by Capillary Forces” *Langmuir* **19**, 8177 (2003)
- ⁹ J. F. Bertone *et al.*, “Thickness Dependence of the Optical Properties of Ordered Silica-Air and Air-Polymer Photonic Crystals” *Phys. Rev. Lett.* **83**, 300 (1999)
- ¹⁰ P. Bartlett, R. H. Ottewill, P.N. Pusey, “Superlattice Formation in Binary Mixtures of Hard-Spheres Colloids” *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3801 (1992)
- ¹¹ A. B. Schofield, “Binary hard-sphere crystals with the cesium chloride structure” *Phys. Rev. E* **64**, 051403 (2001)
- ¹² K. Sakoda, “*Optical Properties of Photonic Crystals*”, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2001)
- ¹³ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “*Solid State Physics*” Saunders College, Philadelphia (1976)
- ¹⁴ J. Galisteo-López, W. L. Vos , “Angle Resolved Reflectivity of Single-Domain Photonic Crystals, Effects of Disorder” *Phys. Rev. E* **66**, 036616 (2002)
- ¹⁵ Z. Y. Li, Z. Q. Zhang, “Fragility of Photonic Band Gaps in Inverse-Opal Photonic Crystals” *Phys. Rev. B* **62**, 1516 (2000)
- ¹⁶ J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals” *Phys. Rev. B* **68**, 115109 (2003)
- ¹⁷ B. Gates, Y. Xia, “Photonic band-gap properties of opaline lattice of spherical colloids doped with various concentrations of smaller colloids” *Appl. Phys Lett.* **78**, 3178 (2001)
- ¹⁸ Descritas en cualquier libro de Cristalografía, ver p. ej. Amoros J. L., “*El Cristal*” Ediciones Atlas, Madrid (1990)
- ¹⁹ J. M. Cowley, “Electron Diffraction Techniques”, Volume 1, Oxford University Press, Oxford (1992)
- ²⁰ C. Teodosious, “*Elastic Models of Crystal Defects*” Springer-Verlag, Berlin (1982)
- ²¹ M. Härtling, H. Yaman, R. Bucher, D. T. Britton, “Residual Stress in Copper Containing a High Concentration of Krypton Precipitates” *Adv. Eng. Mater.* **4** 592 (2002)

- ²² T. Ohashi, "Evaluation of Dislocation Storage by means of Crystal Plasticity Analysis" *Phys. IV France* **Pr9-279** (1999)
- ²³ A. A. Asatryan *et al.*, "Effects of geometric and refractive index disorder on wave propagation in two-dimensional photonic crystals" *Phys. Rev. E*, **62**, 5711 (2000)
- ²⁴ Y. A. Vlasov, M. A. Kaliteevski, V. V. Nikolaev, "Different regimes of light localization in a disordered photonic crystals" *Phys. Rev. B* **60**, 1555 (1999)
- ²⁵ A. Ruge, S. H. Tolbert, "Effects of Electrostatic Interactions on Crystallization in Binary Colloidal films" *Langmuir* **18**, 7057 (2002)
- ²⁶ H. C. van Hulst, "*Light Scattering by Small Particles*" Dover, New York (1981)
- ²⁷ S. John, "Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices" *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987)
- ²⁸ A. Imhof, W. L. Vos, R. Sprik, A. Lagendijk, "Large Dispersive Effects near the Band Edges of Photonic crystals" *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2942 (1999)
- ²⁹ A. F. Koenderink *et al.*, "Enhanced backscattering from photonic crystals" *Phys. Lett. A*, **268**, 104 (2000)
- ³⁰ J. Huang, N. Eradat, M. E. Raikh, Z. V. Vardeny, "Anomalous Coherent Backscattering of Light from Opal Photonic Crystals" *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4815 (2001)
- ³¹ M. A. Kaliteevski, J. Manzanares-Martinez, D. Cassagne, J. P. Albert, "Disorder-induced modification of the transmission of light in a two-dimensional photonic crystal" *Phys. Rev. B* **66**, 113101 (2002)
- ³² M. M. Sigalas *et al.*, "Effects of disorder on photonic band gaps" *Phys. Rev. B* **59**, 12767 (1999)
- ³³ N. Astratov *et al.*, "Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals" *Phys. Rev. B* **66**, 165215 (2002)
- ³⁴ Y. A. Vlasov *et al.*, "Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals" *Phys. Rev. E* **61**, 5784 (2000)
- ³⁵ V. Yannopapas, N. Stefanou, A. Modinos, "Effect of stacking faults on the optical properties of inverted opals" *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4811 (2001)

Capítulo 4:

Estudio óptico en ópalo de silicio: Existencia de un gap fotónico completo

4.1 Motivación y objetivos

4.2 ¿Cómo demostrar experimentalmente la existencia de un gap fotónico completo?

4.3 Sección experimental

4.3.1 Preparación de las muestras

4.3.2 Crecimiento de silicio

4.3.3 Caracterización óptica de las muestras

4.4 Medidas en ópalo compuesto silicio/sílice

4.5 Medidas en ópalo inverso de silicio

4.5.1 Medidas en la dirección Γ -W

4.6 Conclusiones

CAPÍTULO 4

En este capítulo, se presenta la caracterización óptica de sistemas opalinos que presentan alto contraste dieléctrico. Con este objetivo se han realizado medidas de reflexión en las direcciones [111], [100], y [110], en ópalos compuestos silicio/sílice. Para demostrar la existencia de un gap fotónico completo, las mismas medidas se han repetido en la estructura invertida. Adicionalmente, se presentan medidas en la dirección [210] en ópalos inversos, encontrando un buen acuerdo en la comparación de los resultados experimentales con las predicciones teóricas en todos los casos.

4.1 Motivación y objetivos

De todas las potenciales aplicaciones de los cristales fotónicos, probablemente, las que desde el comienzo atrajeron mayormente el interés de los investigadores, fueron aquellas derivadas de la existencia de un gap fotónico completo, tales como guías de ondas o cavidades resonantes. Por este motivo, durante años, los esfuerzos se han centrado en la investigación de nuevos materiales con estructuras que presenten gap fotónico completo.

Las estructuras opalinas mostradas hasta el momento no poseen gap fotónico completo debido a la topología del sistema: esferas dieléctricas rodeadas de aire. Sin embargo, teóricamente se predijo^{1,2} que la estructura inversa obtenida a partir de este molde, tendría un gap fotónico completo, localizado entre la octava y novena bandas (Fig. 4.1), siempre y cuando el índice de refracción del material infiltrado fuera suficientemente alto (>2.85).

En la actualidad se han fabricado ópalos inversos que satisfacen, parcial^{3,4} o totalmente, las condiciones necesarias para la existencia de un gap fotónico completo, tanto en el infrarrojo cercano⁵ como en el visible.⁶ Pero, sin lugar a dudas, el mayor éxito ha sido la obtención de un ópalo inverso de silicio,⁷ ya que toda la tecnología electrónica actual está basada en este material, y la consecución de un dispositivo óptico que se pueda integrar en un circuito electrónico constituiría un gran avance tecnológico.

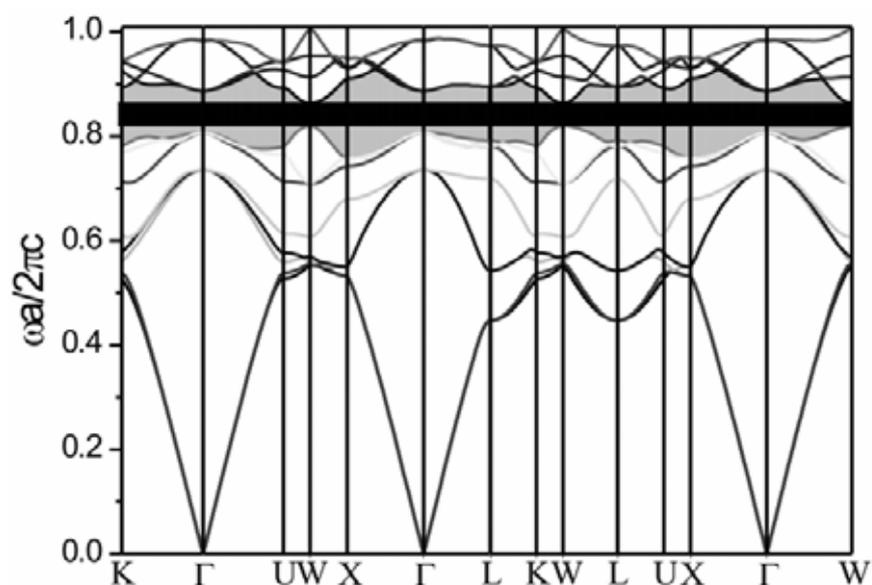


Fig. 4.1. Estructura de bandas de un ópalo inverso de silicio. Se puede apreciar la existencia de un gap fotónico completo entre la octava y la novena bandas.

El objetivo de este capítulo será el demostrar que, efectivamente, este tipo de estructuras posee un gap fotónico completo, cumpliendo las predicciones teóricas y que, por lo tanto, son estructuras convenientes para ser usados en múltiples aplicaciones.

4.2 ¿Cómo demostrar experimentalmente la existencia de un gap fotónico completo?

Evidenciar experimentalmente la existencia de un gap fotónico completo es una tarea difícil y controvertida. Una posible opción, consiste en mostrar la inhibición de la emisión espontánea introduciendo una fuente de luz en el interior del cristal y, probar que la densidad de estados fotónicos en el rango de energías contenidas en el gap es cero,^{8,9} sin embargo, hasta el momento esto es todavía un reto no cumplido. Otra posible opción, es la adquisición de espectros de reflexión o transmisión a lo largo de las direcciones de alta simetría (Fig. 4.2) del cristal, tales como Γ -L(111), Γ -X (100), Γ -K(110) y Γ -W (210). Si existe un rango de frecuencias para las que la banda prohibida solape en todas estas direcciones, aunque no totalmente concluyente, al menos habremos encontrado una clara evidencia de la existencia de un gap fotónico completo.¹⁰ Para la adquisición de espectros en diferentes direcciones, uno está tentado a rotar la muestra y cambiar el ángulo de incidencia. Sin embargo, en un cristal fotónico esto supone un problema^{11,12} ya que hay direcciones que no son accesibles desde el punto L. Para evitar esto, las medidas deben hacerse en incidencia normal o casi normal en superficies que expongan las diferentes caras cristalográficas.

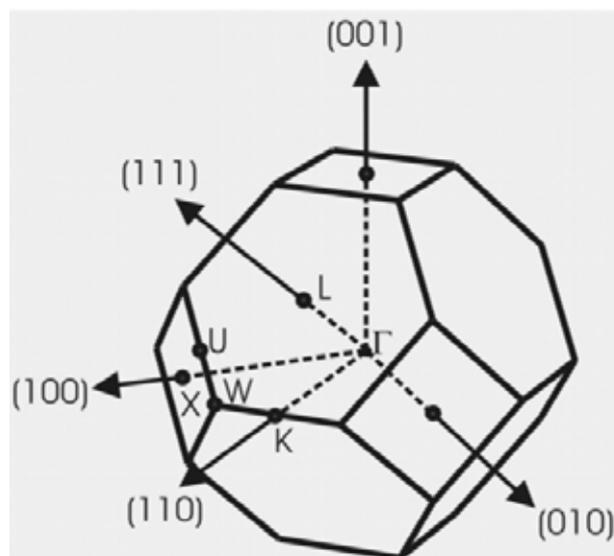


Fig. 4.2. Primera zona de Brillouin de una estructura fcc donde se han señalado los puntos y direcciones de alta simetría.

La principal dificultad de esta tarea, radica en que los ópalos artificiales crecen espontáneamente en la dirección [111], por lo que para la exposición de otras caras cristalográficas es necesario recurrir a la exfoliación de la muestra. En la fractura, las muestras tienden a exponer las caras más compactas y de mayor simetría, y de esta forma, es posible encontrar ejes de zona [111], [100] y [110] suficientemente grandes que permitan la realización de medidas. Otra opción sería crecer las muestras en una dirección diferente de la [111]. Para esto, es necesario el uso de moldes que impongan la posición de las esferas de la primera capa. Hasta el momento, solo se han conseguido muestras crecidas en la dirección [100]¹³ y, por lo tanto, insuficiente para nuestros objetivos, por lo que en este trabajo nos decantamos por la primera opción.

4.3 Sección experimental

Tanto la preparación de las muestras, como los métodos usados para infiltración de los ópalos con silicio, han sido ampliamente descritos en Memorias anteriores realizadas por miembros del grupo.^{14,15} Aquí sólo se expondrán brevemente las características más importantes.

4.3.1 Preparación de las muestras. Las muestras estudiadas han sido obtenidas por el método de sedimentación en una solución acuosa de etilenglicol (50%). El tamaño de esfera utilizado es de $0.87 \mu\text{m}$ para asegurar que el gap fotónico completo estará entorno a $1.5 \mu\text{m}$. De esta forma, las propiedades fotónicas aparecerán fuera de la zona de absorción del silicio (gap electrónico en $1.1 \mu\text{m}$), además, este rango de energías es de vital interés en el campo de las comunicaciones. El ópalo resultante presenta un tamaño aproximado de monodominio de $100\mu\text{m}$. Una vez la muestra está sedimentada, se lleva a cabo un proceso de sinterización a 950°C . La inversión se realiza mediante ataque químico de la sílice con una disolución acuosa de ácido fluorhídrico al 7% en peso durante 7h.

4.3.2 Crecimiento de silicio. El silicio se infiltra en los poros mediante CVD, usando disilano (Si_2H_6) como precursor. El tiempo de reacción es de 24h aproximadamente y la presión de 200torr. Una vez que el material ha crecido en el interior de los poros, se realiza un tratamiento térmico a 600°C para asegurar la completa cristalización del silicio, hecho que se confirma mediante espectroscopia Raman. La microscopía electrónica de barrido (Fig. 4.3) nos muestra adicionalmente el llenado uniforme de las muestras.

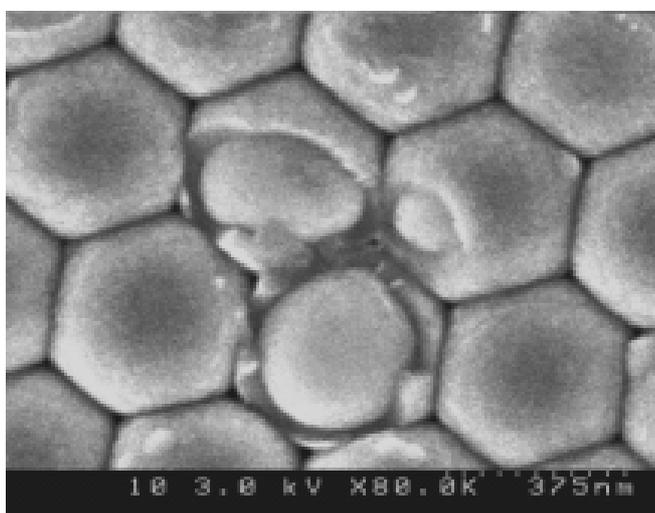


Fig. 4.3. Imagen de SEM de un ópalo compuesto silicio/sílice en la que se puede ver la homogeneidad del llenado.*

4.3.3 Caracterización óptica de las muestras. Para obtener las diferentes caras cristalográficas de alta simetría que se desean medir, la muestra se exfolia con el propósito de que estas queden expuestas en los cantos. Dichos cantos se examinaron cuidadosamente con el microscopio óptico al que se le acopla una lente Cassegrain 36x.

* Esta imagen ha sido cogida de la ref. 14.

A esta ampliación, y gracias al alto contraste de índices que presenta la estructura compuesta silicio/sílice, las esferas pueden distinguirse claramente (Fig. 4.4).

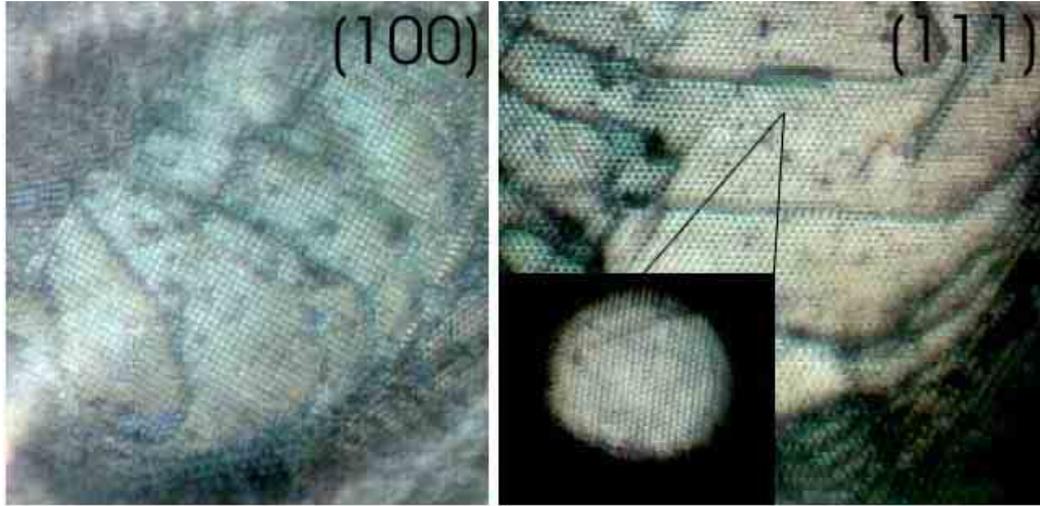


Fig. 4.4. Imagen de microscopía óptica de las caras (100) y (111) presentes en los bordes de un ópalo compuesto silicio/sílice. En la imagen de la derecha se incluye un recuadro del área detallada en la que se realizó la medida mediante el uso de una apertura adecuada.

La caracterización óptica se lleva a cabo mediante espectroscopía de reflectancia. Debido al reducido tamaño de las caras en las que se realizan las medidas, y dado que las bandas de alta energía están muy afectadas por la presencia de desorden,^{16,17} es necesario asegurar que las zonas de medida tienen alta calidad cristalográfica. Con las longitudes de onda usadas ($\sim 2.5\mu\text{m}$) obtenemos una resolución lateral de $3.3\mu\text{m}$. Usando las aperturas apropiadas, podemos seleccionar zonas de unas decenas de micras ($\sim 40\mu\text{m}^2$), suficiente para el propósito del estudio. Con cada uno de los espectros adquiridos se toma una imagen de la zona.

Debido al diseño de los objetivos Cassegrain (Fig. 4.5), las medidas de reflectancia no se realizan en incidencia normal, sino que vienen determinadas por un cono de luz que, en nuestro caso, se extiende entre 15° y 30° . Esta disposición impone una restricción a los vectores \mathbf{k} del haz incidente en la muestra. Para obtener los correspondientes ángulos internos aplicamos la ley de Snell.[†]

$$\langle n_{in} \rangle \text{sen} \theta_{in} = n_{ext} \text{sen} \theta_{ext} \quad (4.1)$$

El índice de refracción efectivo del PC se obtiene utilizando la ecuación 1.6.

Utilizando estas fórmulas,[‡] los ángulos obtenidos son de $7\text{-}13^\circ$ en el ópalo compuesto y $8\text{-}15^\circ$ en el ópalo inverso. Para delimitar en la estructura de bandas, la región alrededor del punto de la cual se obtiene la información en los resultados obtenidos, se sombrean las zonas que quedan fuera de los dos ángulos limitantes.

[†] En el capítulo 1 se muestran las limitaciones de la ley de Snell.

[‡] Tomando el índice de refracción del silicio igual a 3.45

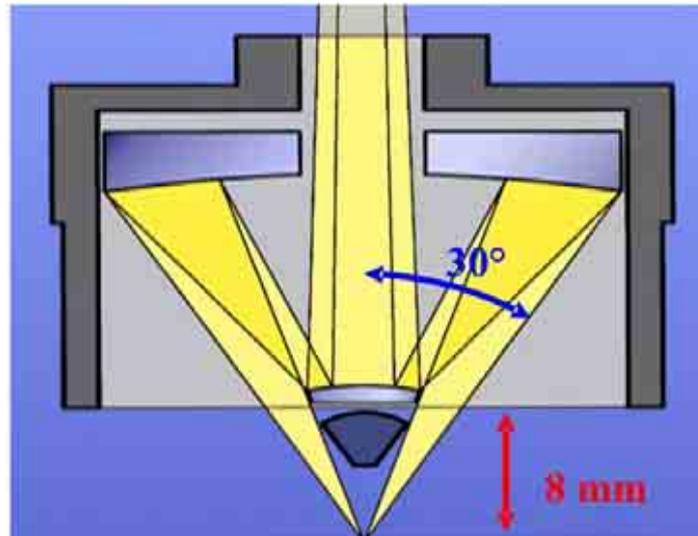


Fig. 4.5. Esquema de un objetivo Cassegrain.

En la caracterización óptica es fundamental asegurarse de que la cara expuesta objeto de medida sea completamente perpendicular al eje del microscopio. Para ello, la muestra se monta de canto sobre un portamuestras esférico (Fig. 4.6), que permite pequeños desplazamientos en las tres direcciones del espacio, de forma que la superficie puede ser orientada a voluntad. Para asegurar que la cara expuesta está totalmente plana se han seguido dos criterios: el primero, que toda la cara se vea perfectamente enfocada en el visor del microscopio, y segundo, que la intensidad recolectada sea máxima.

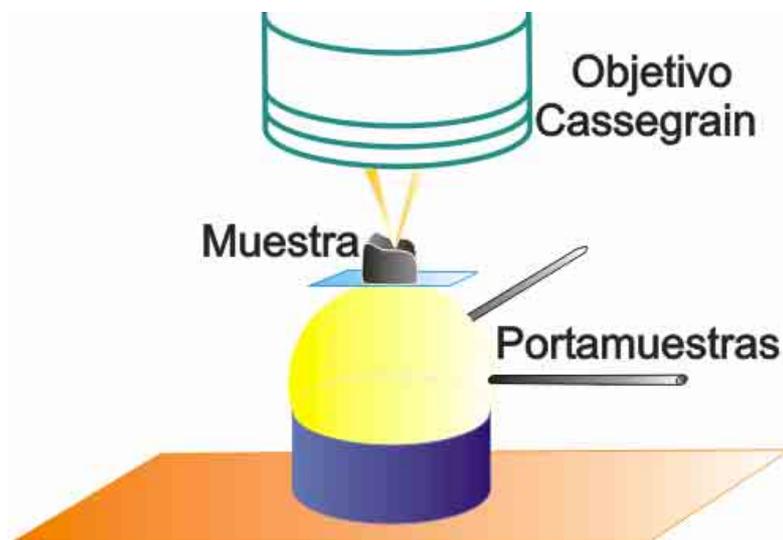


Fig. 4.6. Esquema del montaje de medida.

4.4 Medidas en ópalos compuestos silicio/sílice

En primer lugar se ha estudiado el ópalo compuesto silicio/sílice. Aunque en este caso, el contraste de índices no es suficientemente alto ($n_{\text{Si}}/n_{\text{SiO}_2}=2.44$) para que el sistema presente un gap fotónico completo (Fig. 4.7), existen una serie de pseudogaps muy interesantes que aparecen a lo largo de las diferentes direcciones de propagación del cristal.

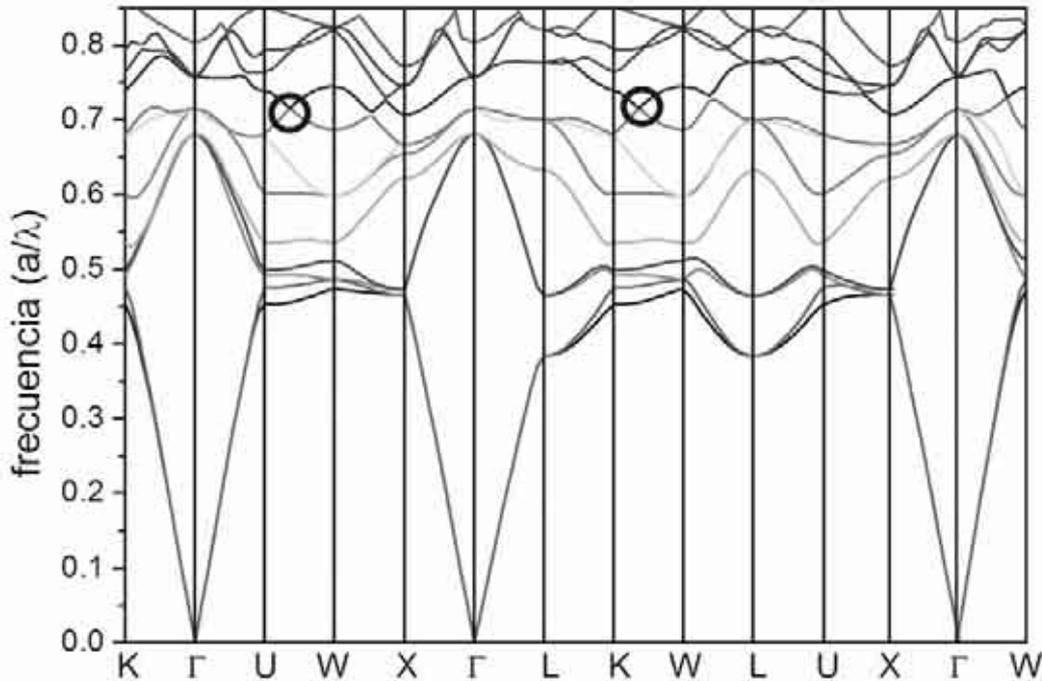


Fig. 4.7. Estructura de bandas de un ópalo compuesto de silicio/silice infiltrado al 90 %. Los círculos negros indican los puntos en las proximidades del punto W donde la 8ª y 9ª bandas se cortan frustrando la existencia de un gap fotónico completo.

Los espectros de reflexión en las direcciones [111], [100] y [110] se muestran en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 respectivamente. En cada caso, se comparan con la estructura de bandas correspondiente, calculada para un factor de llenado del 90% que puede obtenerse experimentalmente sin dificultad gracias a la precisión del método CVD. Se ha demostrado teóricamente,² que es para este llenado, y no para un 100%, cuando la anchura del gap fotónico completo en la estructura inversa es máxima. Los pseudogaps predichos por la teoría[§] coinciden bastante bien con los encontrados experimentalmente. El hecho de que aparezcan picos bien definidos a altas energías es una confirmación de la calidad cristalográfica de las caras estudiadas.

En la dirección [111] aparece un pico ancho y muy intenso a baja energía correspondiente al primer pseudogap. El segundo pico que aparece en el espectro corresponde al pseudogap entre la quinta y la sexta bandas. Se puede ver que estas bandas no se cortan en ningún momento a lo largo de la zona de Brillouin. Esta situación origina un pico de reflexión a diferentes energías, dependiendo de la dirección de incidencia, no solo en el ópalo compuesto sino, como veremos más adelante, también en el ópalo inverso.

[§] Los cálculos de bandas usados en este capítulo son gentileza de J. Sánchez-Dehesa.

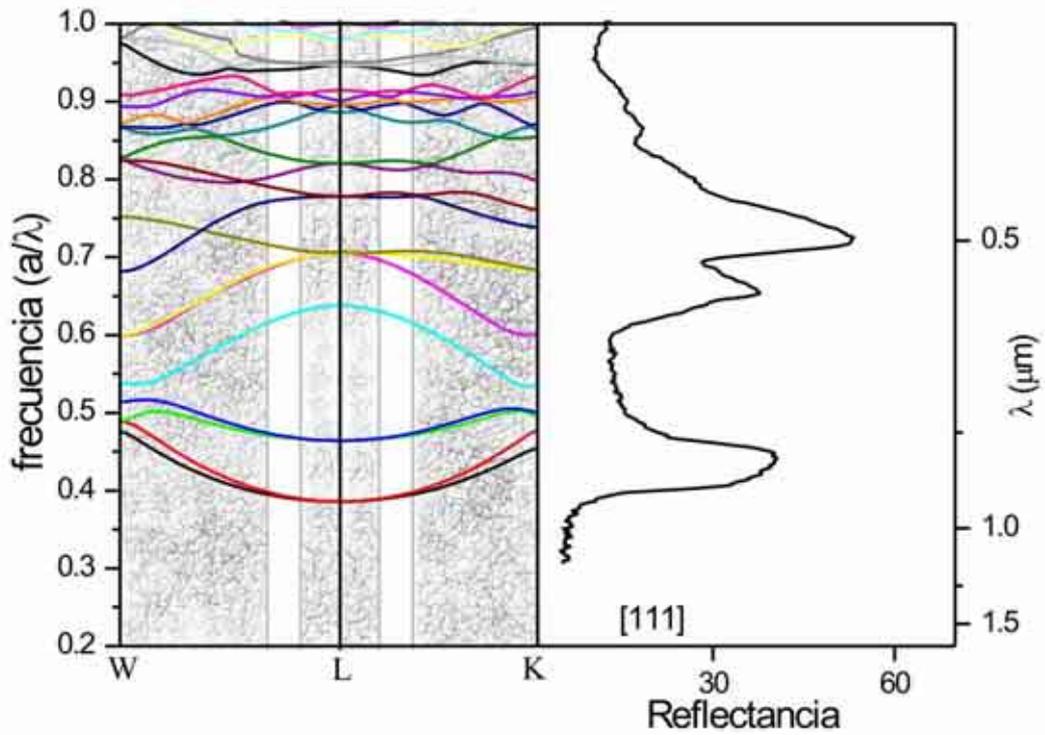


Fig. 4.8. Estructura de bandas calculada (izquierda) y espectro de reflexión experimental (derecha) en la dirección [111]. La zona no sombreada indica la zona de medida.

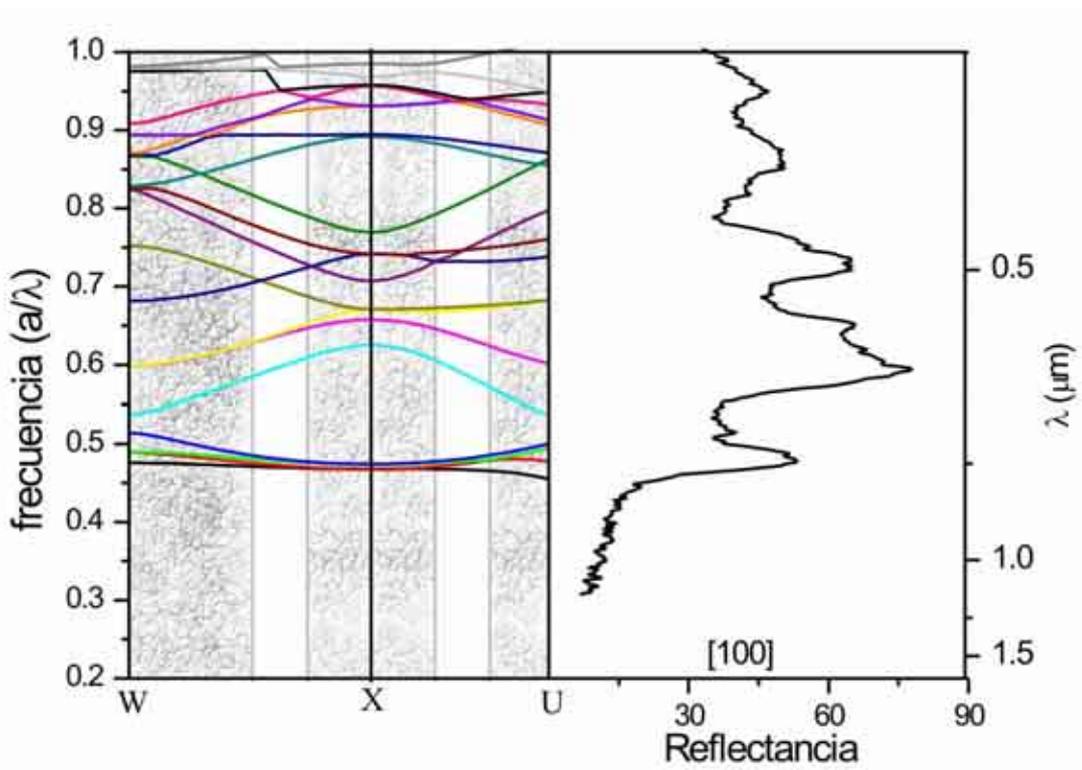


Fig. 4.9. Idéntica a la Fig. 4.8 en la dirección [100].

En las direcciones [100] y [110] el pico correspondiente al primer pseudogap, es mucho más estrecho, como cabría esperar de la estructura de bandas calculada. Es curioso, que en el caso de la dirección [100], la estructura de bandas predice que este pseudogap está prácticamente cerrado, y, sin embargo, en las medidas experimentales encontramos la presencia de un pico con intensidad nada despreciable. Un análisis más detallado de las bandas nos muestra que en las cercanías de este punto las bandas son casi planas, lo que impide el acoplamiento de la luz incidente con dichas bandas y explica la aparición de este pico.¹⁸

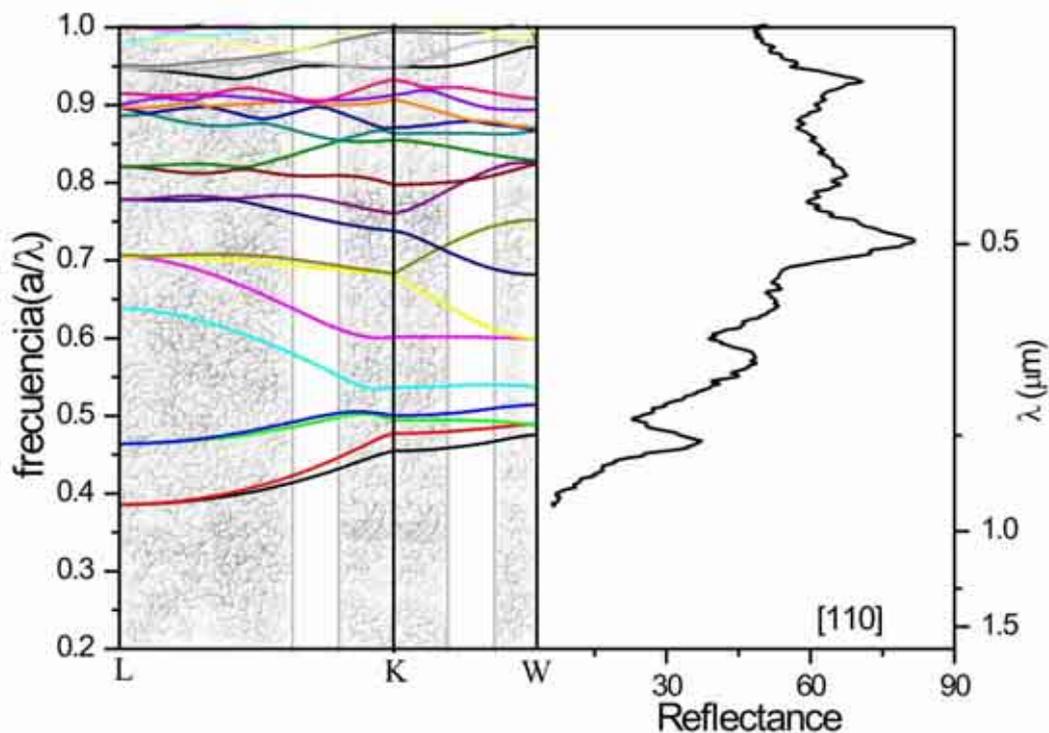


Fig. 4.10. Idéntica a la Fig. 4.8 en la dirección [110].

En las tres direcciones, encontramos un pico localizado entre la octava y novena bandas, que es la semilla del esperado gap fotónico completo. El cruce de estas bandas en las cercanías del punto W frustra la apertura del gap completo. Esto puede evitarse aumentando el contraste de índices de la estructura.

4.5 Medidas en ópalos inversos de silicio

Para aumentar el contraste de índices, el siguiente paso consiste en eliminar las esferas de sílice por ataque químico para obtener la estructura inversa, es decir, esferas de aire interconectadas embebidas en una matriz de silicio. Las medidas de reflexión del ópalo inverso han sido realizadas exactamente en las mismas zonas que las mostradas anteriormente en el ópalo compuesto.

Los espectros de reflexión correspondientes a las tres direcciones presentan un pico centrado en 0.8 (a/λ), correspondiente al esperado gap fotónico completo. Encontramos, que tanto para la dirección [111] (Fig. 4.11) como para la [100], la reflectividad es cercana al 100% y más del 55% en el caso de la dirección [110]. Para

confirmar la calidad cristalográfica de la muestra se toman imágenes de SEM de las caras correspondientes. El aumento de contraste de índices produce aplanamiento de las bandas y ensanchamiento de los gaps, por esta razón el pseudogap que anteriormente aparecía entre la octava y la novena banda se convierte, en este caso, en un gap fotónico completo. Los pseudogaps que aparecían en el compuesto siguen estando presentes en el ópalo inverso.

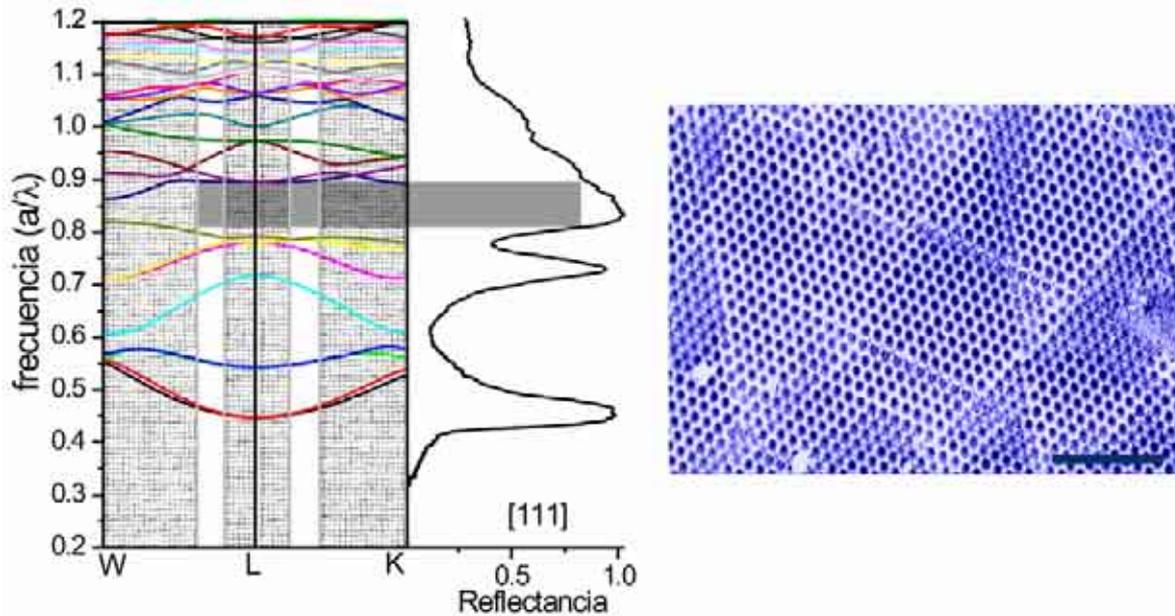


Fig. 4.11. Cálculo de bandas (izquierda) y espectro experimental en la dirección [111] para un ópalo de silicio inverso. La franja gris indica la posición del PBG localizado entre la octava y novena bandas. La imagen de SEM (panel derecho) muestra la calidad cristalográfica de la cara objeto de medida.

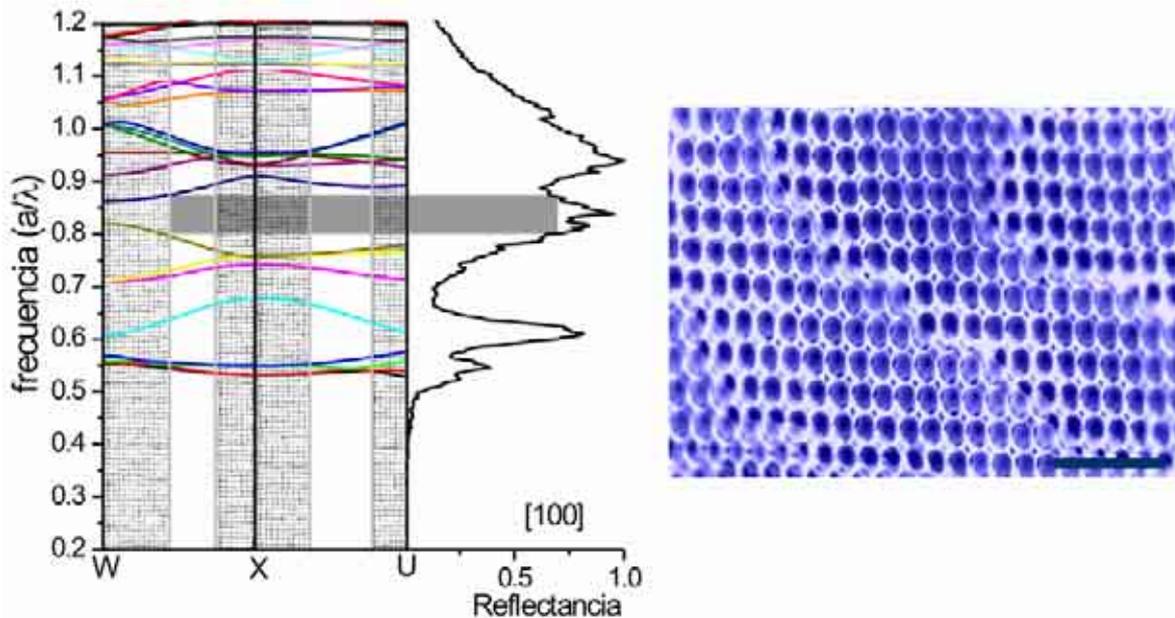


Fig. 4.12. Idéntica a la Fig. 4.11 en la dirección [100].

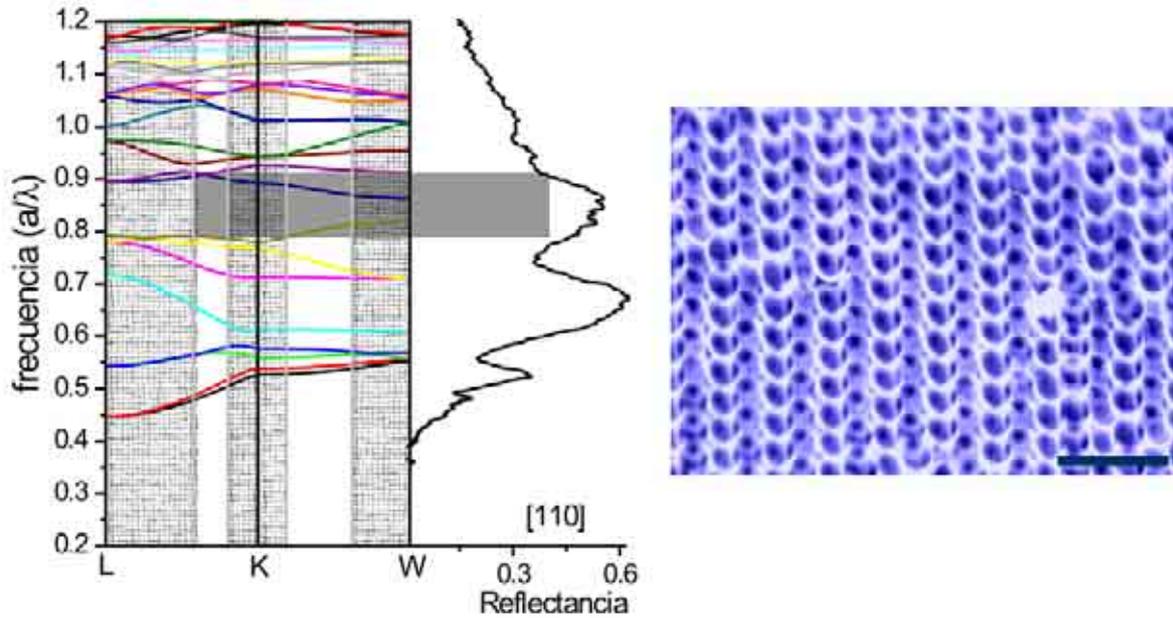


Fig. 4.13. Idéntica a la Fig. 4.11 en la dirección [110].

Tanto en el ópalo compuesto como en el ópalo inverso el primer pico Bragg aparece ligeramente desplazado con respecto a los cálculos teóricos. Esto puede ser debido a defectos estructurales en la muestra, tales como falta de homogeneidad en la infiltración o polidispersidad en el diámetro de las esferas. Otra posible explicación es la dependencia de la función dieléctrica con la longitud de onda, que se supone constante en los cálculos teóricos. Aun así, el número de picos y su posición es consistente con la estructura de bandas calculada.

4.5.1 Medidas en la dirección Γ -W. De todas las direcciones de alta simetría, la más interesante es sin duda la [210] o Γ -W, ya que en esta dirección el gap fotónico completo es más estrecho que en el resto y por lo tanto limita su anchura final. Como podemos ver en la figura 4.14, la cara (210) es muy poco compacta y está formada por hexágonos deformados. Además, los planos de esferas están muy interpenetrados (0.63 en unidades del diámetro de esfera),** por estos motivos es muy complicado conseguir este tipo de caras en cantos exfoliados.

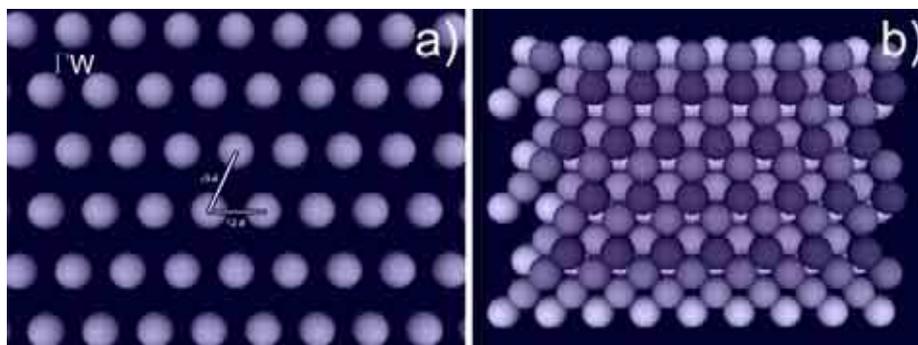


Fig. 4.14. Cara (210), (a) Una capa. (b) Cuatro capas.

** En el caso de la dirección [111] la distancia interplanar es de 0.82.

Pese a estas dificultades, un estudio exhaustivo de las muestras ha permitido encontrar zonas suficientemente grandes para poder realizar medidas ópticas. En la figura 4.15 se puede ver el espectro de reflexión a lo largo de la dirección [210] con su correspondiente imagen de SEM. Como era de esperar, encontramos un pico a $0.8 a/\lambda$ mucho más estrecho que en las otras direcciones que corresponde al gap fotónico completo. Aunque la intensidad del espectro no es muy alta, debido sin duda a que la calidad y tamaño de las caras encontradas no es excesivamente grande, los picos que aparecen son suficientemente intensos y se corresponden con los predichos teóricamente.

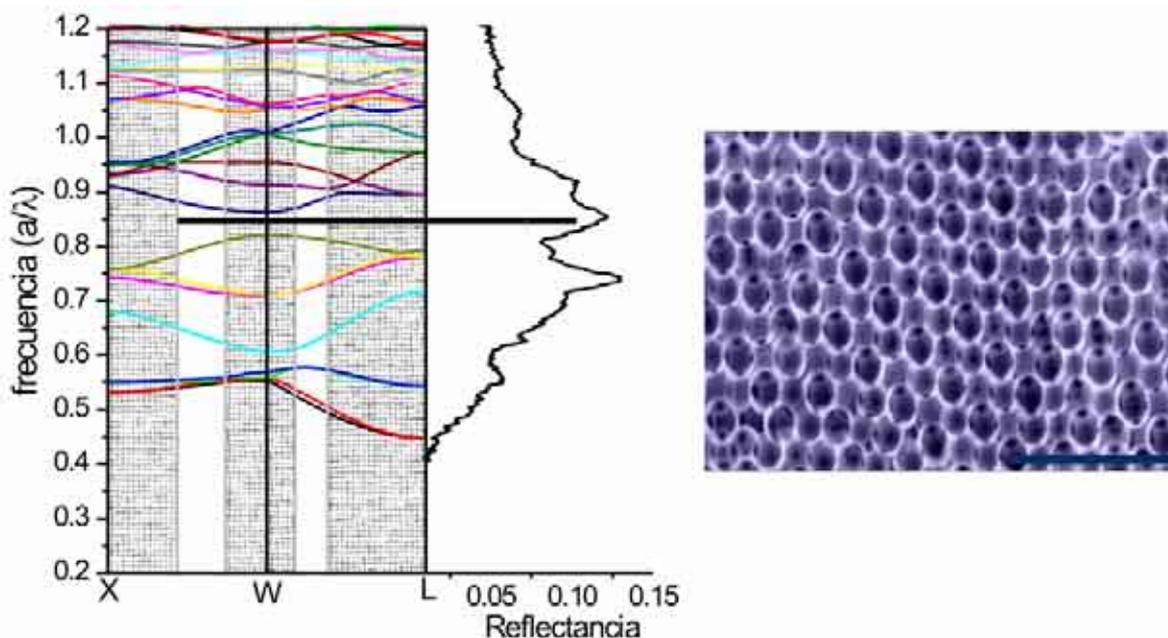


Fig. 4.15. Cálculo de bandas y espectro experimental en la dirección [210]. El pico correspondiente al PBG aparece mucho más estrecho y menos intenso que en las otras direcciones.

4.6 Conclusiones

- Se ha realizado un estudio óptico de ópalos compuestos silicio/sílice y ópalos de silicio inversos a lo largo de las diferentes direcciones de alta simetría, demostrando la existencia de numerosas bandas prohibidas cuya presencia puede explicarse comparando estos resultados con la correspondiente estructura de bandas.

- Se ha demostrado la existencia de una banda prohibida en $0.8 (a/\lambda)$, independiente de la dirección de propagación, que puede ser asociada con la existencia de un gap fotónico completo predicho teóricamente.

- ¹ H. S. Sözüer, J. W. Haus, and R. Inguva, “Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method” *Phys. Rev. B* **45**, 13962 (1992)
- ² K. Busch, and S. John, “Photonic band gap formation in certain self-organizing systems” *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998)
- ³ J. E. G. J. Winjnhoven, and W.L. Vos, “Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania” *Science* **281**, 802 (1998)
- ⁴ P.V. Braun , R. W. Zehner, C. A. White, M. K. Weldon, C. Kloc, S. S. Patel, and P. Wiltzius, “Epitaxial Growth of High Dielectric Contrast Three-Dimensional Photonic Crystals” *Adv. Mater.* **13**, 721 (2001)
- ⁵ H. Míguez *et al.* “Photonic Bandgap Engineering in Germanium Inverse Opals by Chemical Vapor Deposition” *Adv. Mater.* **13**, 1634 (2001)
- ⁶ B. H. Juárez, M. Ibisate, J.M. Palacios, C. López, “High Energy Photonic Band Gap in Sb₂S₃ Inverse Opals by Sulfidation Processing” *Adv Mater.* **15**, 319 (2003)
- ⁷ A. Blanco *et al.*, “Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres” *Nature* **45**, 437 (2000)
- ⁸ E. Yablonovitch, “Inihibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987)
- ⁹ S. John, “Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices” *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987)
- ¹⁰ Y. A. Vlasov, M. Deutsch, D. J. Norris, “Single-domain spectroscopy of self-assembled photonic crystals” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1627 (2000)
- ¹¹ E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, “Photonic band structure: The face-centered cubic case employing non spherical atoms” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991)
- ¹² V. Yannopapas, N. Stefanou, A. Modinos, “Theoretical análisis of the photonic band structure of face-centred cubic colloidal crystals” *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 10261 (1997)
- ¹³ Y. Yin, Y. Xia, “Growth of large colloidal crystals with their (100) planes orientated parallel to the surfaces of supporting substrates” *Adv Mater.* **14**, 605 (2002)
- ¹⁴ A. Blanco, “Cristales Fotónicos Ópalo-Semiconductor” Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, (2001)
- ¹⁵ M. Ibisate, “Cristales Fotónicos basados en Ópalos” Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, (2001)
- ¹⁶ R. Biswas *et al.*, “Effect of disorder on photonic band gaps” *Phys. Rev. B* **61**, 4549 (2000)
- ¹⁷ Z. Y. Li, Z. Q. Zhang, “Fragility of photonic band gaps in inverse-opal photonic crystals” *Phys. Rev. B* **62**, 1516 (2000)
- ¹⁸ H. Míguez *et al.*, “Band spectroscopy of colloidal photonic crystal films” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1239 (2004)

Capítulo 5:

Caracterización óptica de ópalos infiltrados con InP y GaP

5.1 Motivación y objetivos

5.2 Sección experimental

5.2.1 Preparación de las muestras y caracterización óptica

5.2.2. Infiltración con fosfuro de indio y fosfuro de galio.

5.3 Infiltración de InP y de GaP en sedimentos opalinos

5.4 Estudio del crecimiento de InP en ópalos delgados.

5.4.1 Caracterización del material infiltrado

5.4.2 Caracterización óptica del sistema compuesto

5.5 Propuesta teórica: Una nueva topología del material infiltrado

5.5.1 Descripción del modelo

5.5.2 Medidas en el compuesto GaP/SiO₂

5.5.3 La estructura inversa

5.6 Conclusiones

CAPÍTULO 5

En este capítulo se presenta el estudio de sistemas fotónicos de fosforo de indio y fosforo de galio basados en ópalos artificiales que muestran una respuesta óptica novedosa. Para explicar este comportamiento se ha hecho un estudio de la evolución del crecimiento del material tanto a nivel óptico como morfológico. Finalmente, se propone un modelo teórico que no sólo parece reproducir aceptablemente los datos experimentales sino que además, presenta una estructura de bandas con gap fotónico completo cuya posición puede sintonizarse de forma sencilla variando los parámetros del crecimiento.

5.1 Motivación y objetivos

Una vez demostrado que los ópalos inversos de silicio presentan un gap fotónico completo en el infrarrojo cercano, parece lógico, que el siguiente paso del estudio sea tratar de encontrar otras estructuras que presenten un gap fotónico completo en el visible.

Los candidatos ideales para este propósito son los materiales conocidos como III-V, debido a los elementos de la Tabla Periódica que los componen. Estos materiales no sólo poseen un índice de refracción alto (>3 en todos los casos),¹ que nos asegura la existencia de un gap fotónico completo, si no que, además, son transparentes en el infrarrojo cercano (InP, GaAs) o en el visible (GaP). Adicionalmente, presentan interesantes propiedades tales como luminiscencia² o efectos de óptica no lineal.³ Esto ha propiciado el desarrollo de una tecnología basada en este tipo de materiales que ha corrido paralela a la clásica basada en el silicio. Se ha demostrado que matrices porosas preparadas con estos materiales presentan propiedades ópticas muy interesantes.^{3,4} Si se consiguiera fabricar una matriz porosa y periódica de estos compuestos será posible, en un paso posterior, estudiar el posible acoplamiento de las propiedades intrínsecas del material con las propiedades fotónicas del sistema.

Sin embargo, la infiltración de una matriz opalina con este tipo de materiales no es una tarea fácil. Pese a que se han hecho numerosos esfuerzos, en la bibliografía sólo aparece el estudio de ópalos inversos de AsGa obtenidos por métodos de deposición electroquímica.⁵ En este trabajo se concluye que el método utilizado no era eficaz para el crecimiento de otros materiales III-V y, en ningún caso, se realizaron medidas ópticas.

Durante años el Grupo de Investigación ha trabajado en colaboración con un laboratorio de la Universidad de Salford,* en el que hay expertos en el crecimiento de fosforo de indio (InP) y fosforo de galio (GaP) por el método MOCVD. Cuando se han aplicado los parámetros convencionales para el crecimiento de este tipo de materiales en el interior de los ópalos, los niveles de infiltración obtenidos han sido muy bajos.^{6,7} Posteriormente, tras ligeras modificaciones introducidas en el diseño del reactor y en los parámetros de crecimiento, se consiguió, al fin, obtener ópalos, tanto compuestos como inversos de InP y de GaP. Una vez logrado este objetivo, lo que en principio se suponía una tarea sencilla de infiltrar y medir, terminó convirtiéndose en el tema más controvertido incluido en esta Memoria en que, aún hoy, quedan incógnitas por resolver.

El objetivo de este capítulo es estudiar la respuesta óptica de los ópalos compuestos InP/SiO₂ y GaP/SiO₂, así como de sus correspondientes sistemas inversos. Se comienza mostrando los resultados obtenidos en ópalos gruesos, lo que permite la familiarización con el problema, y, a continuación, se realiza el estudio meticuloso del InP crecido en láminas delgadas. Finalmente, y en base a los resultados anteriores, se propone un modelo teórico con el que se pretende explicar el comportamiento óptico de este tipo de sistemas.

* El crecimiento de InP y GaP ha sido realizado por la Dr. H. Yates y el Pr. M. Pemble en la Universidad de Salford

5.2 Sección experimental

5.2.1 Preparación de las muestras y caracterización óptica. En este capítulo se emplean muestras gruesas crecidas por sedimentación, así como muestras delgadas crecidas por deposición vertical sobre sustratos de silicio. Ya que la infiltración de InP y de GaP se lleva a cabo a temperaturas elevadas, no fue posible la utilización de esferas poliméricas y, en consecuencia, para la matriz en ambos tipos de muestras se han utilizado esferas de sílice.

La caracterización óptica se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de reflexión. Las medidas se han realizado en la superficie del ópalo, en zonas de unas decenas de micras[†] para el caso de los ópalos gruesos y en zonas del orden de $400 \mu\text{m}^2$ en los ópalos delgados.[‡]

5.2.2. Infiltración con fosforo de indio y fosforo de galio. Para el crecimiento del InP y del GaP se ha utilizado el método MOCVD en un reactor comercial (Electrogas Systems) que opera a presión atmosférica. Los precursores utilizados fueron el trimetil indio ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) y el trimetil galio ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), como fuentes respectivas de indio y galio, y la fosfina (PH_3) como fuente de fósforo. Las especies reactantes son transportadas hasta la muestra por una corriente de H_2 utilizado como gas de arrastre. Antes de la deposición, la muestra es sometida a un tratamiento térmico a 200°C durante 1h en corriente de H_2 con objeto de eliminar cualquier tipo de impureza. Inmediatamente después, se comienza el crecimiento del material, InP o GaP, utilizando un método cíclico en el que los reactantes entran en contacto con la muestra de forma sucesiva y alternante. En primer lugar se hace pasar el organometálico correspondiente a 50°C y posteriormente la fosfina a 400°C en ciclos de 30 minutos cada uno.

El grado de infiltración se controla variando el número de ciclos. El ritmo de crecimiento del InP es muy elevado, por lo que de 2 a 4 ciclos son suficientes para infiltrar completamente ópalos sedimentados, mientras que para el GaP son necesarios al menos 8 ciclos. Para el crecimiento de InP en muestras delgadas, y debido a que están sobre un sustrato no poroso, los gases no pueden pasar a través de la muestra, por lo que el crecimiento es mucho menos eficiente y van a ser necesarios hasta 14 ciclos para obtener llenados intermedios.

5.3 Infiltración de InP y de GaP en sedimentos opalinos

Se ha decidido utilizar el InP y el GaP como materiales característicos de la familia de los III-V, ya que son químicamente muy parecidos, y se pueden crecer utilizando el mismo sistema experimental. Por otra parte, sus propiedades físicas también difieren muy poco,⁸ lo que va a permitir su comparación en muchos aspectos. Sin embargo, el GaP es un semiconductor de gap electrónico indirecto con el borde de absorción en 2.25 eV (550 nm), y, por lo tanto, transparente en el visible, mientras que

[†] Las medidas ópticas se realizaron en la superficie del ópalo con la misma configuración que en el capítulo 4.

[‡] Igual que en el capítulo 3

el InP tiene un gap electrónico directo en 1.38 eV (900 nm)[§] en el infrarrojo cercano. El índice de refracción del InP ($n_{\text{InP}}=3.1$) es menor que el del GaP ($n_{\text{GaP}}=3.3$), aunque veremos mas adelante, que en las proximidades del borde de absorción el índice de refracción sufre una fuerte dispersión cromática con lo que estos valores pueden llegar a variar mucho.

Con el fin de comparar el comportamiento de sistemas opalinos infiltrados con estos materiales, se han preparado dos muestras con el mismo tamaño de esfera (350 nm), una infiltrada con InP y la otra con GaP. La caracterización del material infiltrado mediante espectroscopía Raman y XRD se muestra en la figura 5.1. Los espectros Raman de ambos compuestos delatan la presencia de dos bandas de absorción características que corresponden a los modos normales de vibración de la red óptico transversal (TO) y longitudinal (LO), activos Raman. Los correspondientes difractogramas de rayos X presentan reflexiones características de los compuestos InP y GaP. El estudio de caracterización con ambas técnicas nos permite concluir que, en ambos casos, el InP y GaP infiltrado en el ópalo se encuentran como sólidos puros policristalinos.

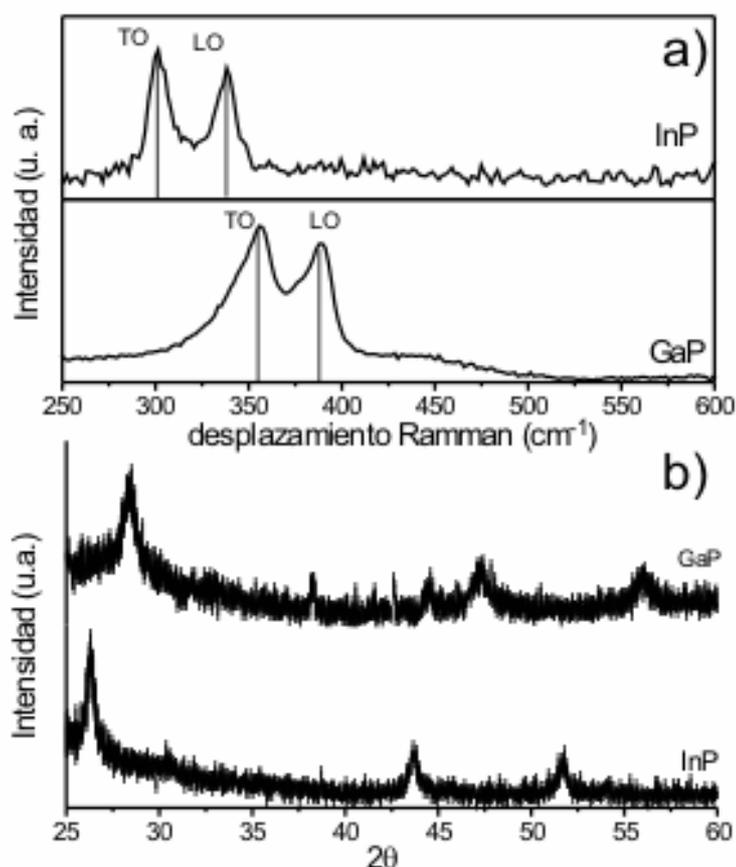


Fig. 5.1. (a) Espectros Raman de ópalos infiltrados con InP y GaP. (b) Difractogramas de las mismas muestras que (a). Ambas medidas confirman la presencia de InP y GaP policristalino.

[§] El borde de absorción puede variar ligeramente dependiendo del método de crecimiento, del espesor y del dopado.

En la figura 5.2 se muestran medidas de reflectancia de las muestras anteriores comparadas con el espectro de reflectancia de la muestra sin infiltrar (Fig. 5.2(a)). De acuerdo con el modelo laminar,⁹ utilizado comúnmente** para el cálculo del factor de llenado a partir de la posición del primer pseudogap en la dirección [111], al aumentar el nivel de llenado, el pico Bragg se ensancha y se desplaza hacia mayores longitudes de onda. En ópalos infiltrados con materiales cuyo índice de refracción es mayor que 3 este desplazamiento es del orden de unos cientos de nanómetros.

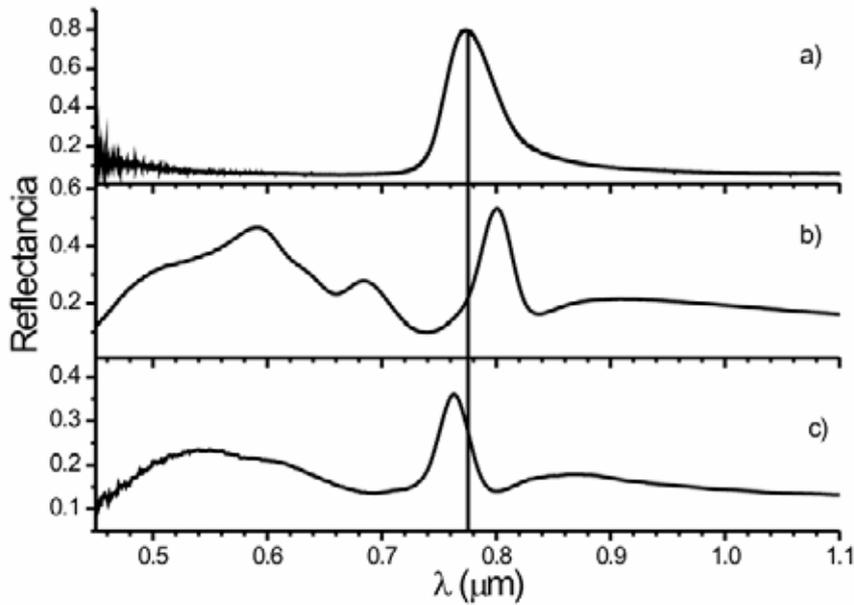


Fig. 5.2. Espectros de reflectancia para ópalos (350 nm) (a) ópalo sin infiltrar, (b) ópalo infiltrado con GaP (8 ciclos), (c) ópalo infiltrado con InP (4 ciclos).

Sin embargo, la respuesta óptica de los ópalos compuestos GaP/SiO₂ (Fig. 5.2(b)) y InP/SiO₂ (Fig. 5.2(c)) presentan un comportamiento totalmente diferente. En ambos casos aparece un pico muy estrecho que no muestra un desplazamiento apreciable respecto al ópalo sin infiltrar. Si se calcula el factor de llenado para el ópalo de compuesto de GaP, a partir de la posición de este pico aplicando el modelo laminar, se obtiene que tan sólo un 4% del volumen de poro está ocupado por GaP, cantidad que es muy pequeña respecto a lo esperado de las condiciones experimentales usadas y de los resultados Raman y XRD.

Todavía más asombroso resulta el espectro de reflexión obtenido para el ópalo compuesto de InP que, aunque tiene una forma similar al del GaP, el desplazamiento del pico tiene lugar hacia menores longitudes de onda. Esto resulta incomprensible ya que supondría grados de llenado o índices de refracción negativos. Además, la existencia de bandas de alta energía intensas está en clara contradicción con la suposición de niveles de llenado bajos. Es llamativo, que para el tamaño de esferas seleccionado, los fenómenos fotónicos aparecen en la zona de transparencia para el caso del GaP y en la zona de absorción para el caso del InP, y, sin embargo, el comportamiento óptico es reproducible en ambos materiales.

** Materiales como el Si, Ge o SiO₂ entre otros siguen este modelo de crecimiento.

Para realizar un examen más detallado dirigido a investigar si se trata de un fenómeno inherente a este tipo de sistemas, se preparan tres muestras con diferente tamaño de esfera, todas ellas infiltradas con GaP en las mismas condiciones y con el mismo número de ciclos (8 ciclos). En la figura 5.3 se comparan las respuestas ópticas respectivas en unidades reducidas (a/λ). Salvo ligeras variaciones en la posición de los picos, que pueden atribuirse a pequeñas diferencias en el grado de infiltración, se encuentra una tendencia similar en todas ellas. El hecho de que los espectros muestren una escalabilidad tan clara, es una evidencia de que nos encontramos ante un fenómeno fotónico totalmente reproducible.

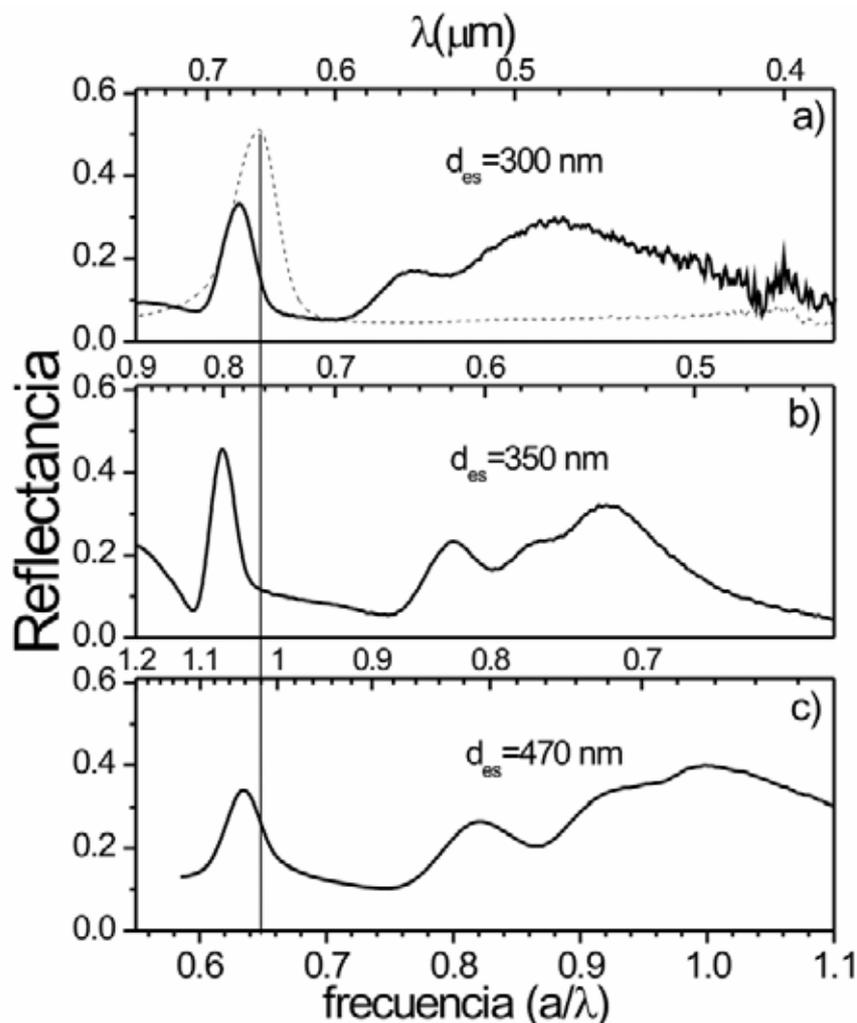


Fig. 5.3. Espectros de reflectancia de tres muestras infiltradas con GaP con diferente tamaño de esfera (a) 300 nm, (b) 350 nm, (c) 470 nm. En el panel (a) se ha añadido el espectro del ópalo sin infiltrar (línea punteada) para corroborar que en ningún caso encontramos desplazamientos sustanciales en los ópalos infiltrados.

Otra prueba se obtiene al realizar medidas de reflexión para diferentes ángulos de incidencia (Fig. 5.4). Aunque la dependencia angular de los picos tampoco se puede explicar con el modelo laminar, se puede ver que tanto el pico estrecho de bajas energías como las bandas anchas de alta energía tienen una dependencia angular clara, delatando una relación de dispersión característica de los sistemas fotónicos.

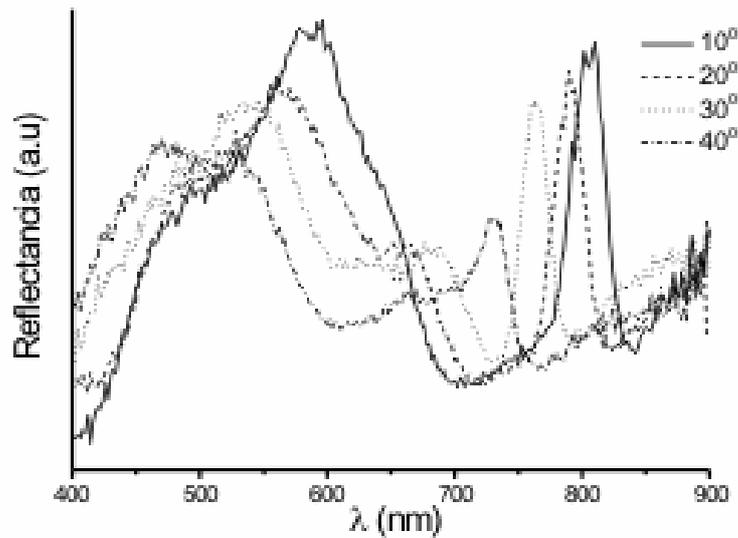


Fig. 5.4. Medidas de reflectancia para diferentes ángulos de incidencia en una muestra infiltrada con GaP

Pero sin lugar a dudas, la evidencia irrefutable de que la cantidad de material infiltrado en los poros es grande, y por lo tanto las predicciones del modelo laminar no son correctas en este caso, viene de la obtención de estructuras inversas. Una vez que se ha eliminado la matriz de esferas de sílice mediante ataque químico, la cantidad de material infiltrado se pone de manifiesto de forma directa, siendo suficiente como para la creación de un esqueleto robusto y estable, tanto de InP como de GaP. En la figura 5.6 se muestran imágenes SEM de estas estructuras en las que se ve la presencia de zonas de decenas de micras de ópalo inverso con una calidad apreciable.

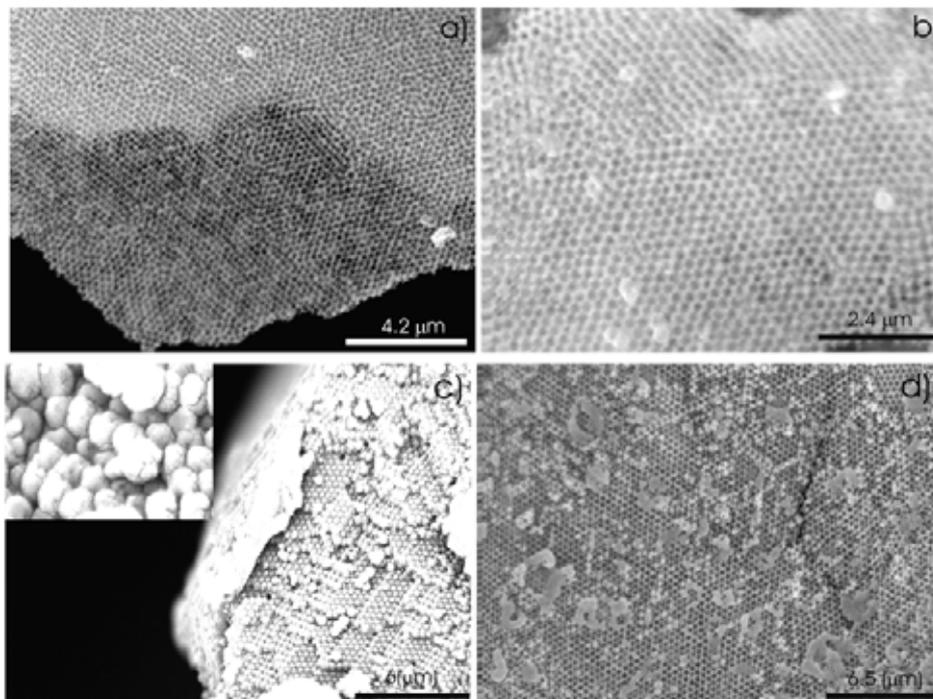


Fig. 5.6 (a) y (b) estructuras inversas de InP, (c) ópalo compuesto GaP/SiO₂ (d) ópalo inverso de GaP

El hecho de que todos los resultados obtenidos sean totalmente reproducibles para diferentes materiales (InP y GaP), que sean escalables con el parámetro de red del sistema, sumados a la obtención de ópalos inversos de gran calidad, lleva a pensar que, quizás, nos encontramos ante una nueva estructura desconocida. Lo que hasta este momento denominábamos comportamiento anómalo, a partir de ahora, lo denominaremos “anómalo” refiriéndonos a que es diferente del que en un principio se esperaba obtener.

Un detalle curioso es que en las muestras con InP (Fig. 5.7) donde el crecimiento ha sido excesivo, se pueden encontrar zonas de la superficie en las que aparecen esferas de procedencia desconocida y tamaño mucho mayor que el correspondiente a las esferas de la matriz de sílice. El análisis puntual con EDX (del inglés Energy Dispersive X-ray) acoplado al SEM indica que se trata de esferas de InP y no de esferas de sílice recubiertas con una capa gruesa de InP, como podría imaginarse inicialmente. Pese a que ni el InP ni el GaP tienden a crecer de esta forma, cada día se muestran materiales que adoptan estructuras inesperadas dependiendo de las condiciones utilizadas en el crecimiento.¹⁰ Este descubrimiento induce a pensar que las propiedades ópticas de estos sistemas podrían estar determinadas por una morfología del material infiltrado “anómala”.

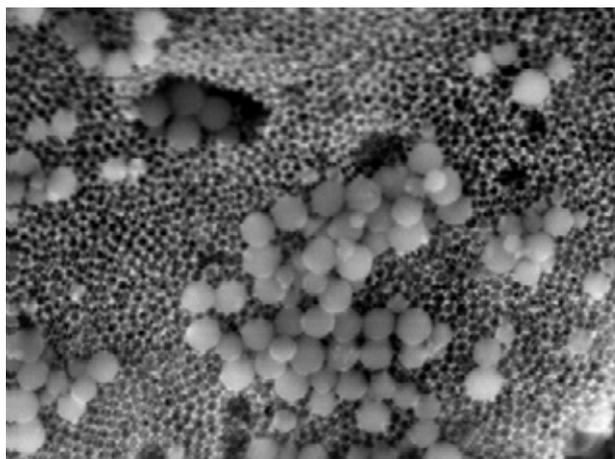


Fig. 5.7. Detalle de la superficie de un ópalo inverso de InP donde se aprecia la existencia de esferas de tamaño mucho mayor que el de las esferas de sílice de la matriz opalina (350 nm).

5.4 Evolución de la respuesta óptica en láminas delgadas infiltradas con InP

Para encontrar una explicación razonada a la respuesta óptica mostrada anteriormente, se ha realizado un estudio detallado del crecimiento de InP en ópalos delgados de sílice. Se eligen este tipo de muestras por diversos motivos. En primer lugar, ya que el tamaño lateral de las muestras es mayor, se pueden realizar medidas en zonas grandes reduciendo la relación señal/ruido, lo que va a permitir un mejor procesamiento de los espectros. Además, debido a que están crecidas sobre un sustrato no poroso de silicio, la velocidad de crecimiento es menor y por lo tanto es posible obtener mayor control sobre el factor de llenado.

La caracterización del material infiltrado incluye el estudio morfológico y estructural, la evolución del comportamiento óptico del sistema y la comparación de los resultados con el fin de encontrar una relación directa entre ambos. El tamaño de esfera (620 nm) está seleccionado para que las propiedades fotónicas de interés aparezcan en la zona de energía en que el material es transparente. En esta zona el índice de refracción es constante ($n_{\text{InP}}=3.1$). Todas las muestras tienen un espesor entre 9 o 10 micrómetros (17-20 capas).

5.4.1 Caracterización del material infiltrado. Se preparan 4 muestras en las que el grado de infiltración va aumentando de forma progresiva, simplemente variando el número de ciclos. La designación de las muestras y el número de ciclos utilizados se muestran en la tabla 5.1.

	A	B	C	D
Ciclos	4	6	8	14

Tabla 5.1. Nomenclatura de las muestras y número de ciclos utilizados en la preparación de cada una de ellas.

Los espectros Raman^{††} muestran (Fig. 5.8), como ocurría en el caso de las muestras gruesas preparadas por sedimentación, dos bandas de absorción localizadas a 303 y 340 cm^{-1} que pueden asignarse a los modos normales TO y LO del InP, respectivamente, de acuerdo con los valores recogidos en la literatura para el material en volumen ($\nu_{\text{TO}}=304 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{LO}}=345 \text{ cm}^{-1}$).⁸ Estos resultados revelan la presencia de InP cristalino en las cuatro muestras.

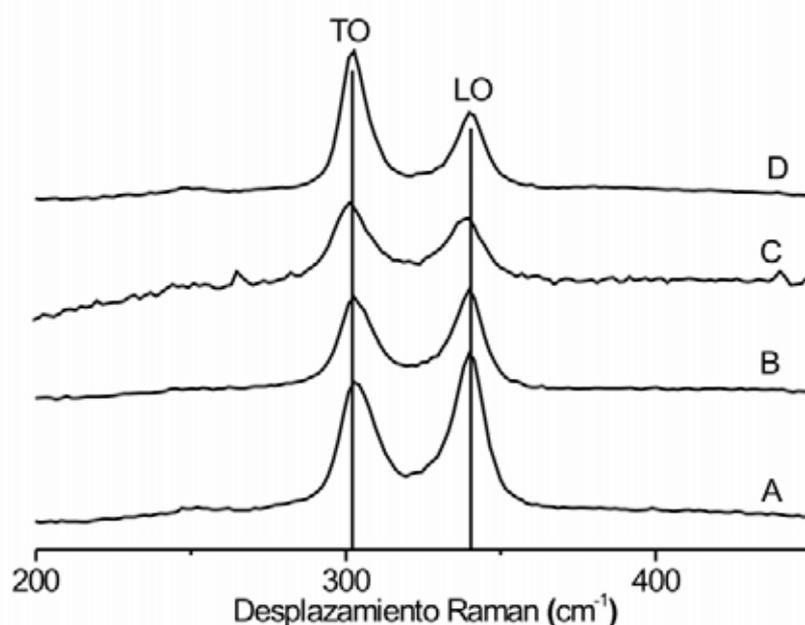


Fig. 5.8. Espectros Raman de ópalos en láminas delgadas con diferente grado de infiltración de InP, desde infiltración baja (A) hasta infiltración alta (D). En todas las muestras se evidencia la presencia de InP cristalino.

^{††} Los espectros Raman son cortesía de F. Agulló-Rueda

Adicionalmente, los respectivos difractogramas de rayos X confirman la presencia de InP cristalino en la fase cúbica F4m(216). Con un análisis posterior de los difractogramas utilizando métodos de Rietveld,¹¹ se pueden refinar un gran número de parámetros estructurales, como el parámetro de red, el tamaño de dominio cristalino, la deformación de la celda unidad, obteniendo así información adicional sobre el material infiltrado. Todos estos datos se resumen en la tabla 5.2, en la que además se ha incluido el factor de llenado. Hacemos notar que este factor de llenado es simplemente un valor aproximado obtenido partir del análisis de resultados (XRD, SEM, medidas de reflectancia), ya que como hemos visto y veremos, en estos sistemas es complicado encontrar un valor absoluto. Para la muestra A no se disponen datos debido a la escasa cantidad de InP presente.

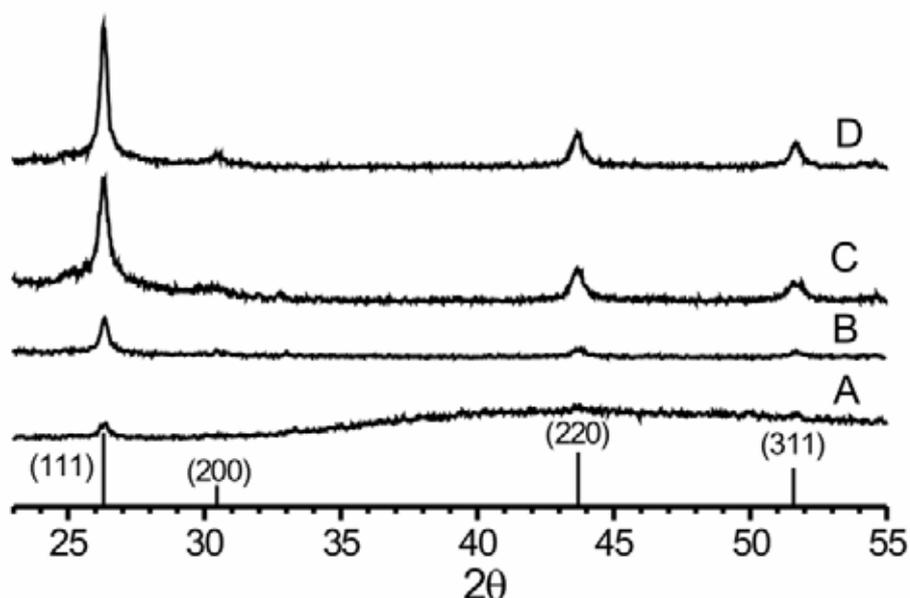


Fig. 5.9. Difractogramas de rayos X de ópalo en láminas delgadas infiltrados con InP en los que se va incrementando el grado de llenado. Se puede ver que las reflexiones se hacen más intensas a medida que aumenta la cantidad de material depositado, evidenciando, en todo caso, la presencia de InP policristalino.

Muestra	Factor de llenado (%)	a_0 (nm)	Dominio (nm)	Deformación	M-D (111)
A	4				
B	10	0.5855	19	0.00078	0.5855
C	26	0.5861	37	0.0036	0.5861
D	50	0.5840	56	0.0050	0.5840

Tabla 5.2. Factor de llenado (% del poro) y datos estructurales del InP depositado obtenidos mediante métodos Rietveld.

De la posición de los picos en el difractograma deducimos que el parámetro de red a_0 del InP depositado es ligeramente inferior al correspondiente para el material en volumen (0.5869 nm), lo que implica una compresión de la red. Sin embargo, las deformaciones de la celda son poco importantes en todas las muestras. La intensidad relativa de las reflexiones nos revela que el material crece orientado preferentemente con la dirección [111] del InP perpendicular a la superficie del ópalo.^{‡‡} Pero, sin lugar a dudas, la información más relevante se obtiene del estudio de la anchura de las reflexiones, de donde obtenemos el tamaño de dominio cristalino. Se puede ver (Tabla 4.2) que éste incrementa drásticamente (de 16 nm a 59 nm) al aumentar la infiltración.

Del estudio de rayos X se concluye que, durante el crecimiento, el InP tiende a formar granos cada vez mayores orientados en la dirección [111], en lugar de orientarse aleatoriamente aumentando la densidad de granos pequeños a medida que incrementa el grado de infiltración.

Para confirmar la evolución morfológica del material, se ha llevado a cabo una inspección detallada de las respectivas imágenes de SEM. En la figura 5.10 se pueden ver imágenes de muestras de la serie con diferentes llenados, incluyendo el ópalo sin infiltrar (Fig. 5.10(a)). Cuando la cantidad de material depositado es baja, se observan pequeños granos que recubren las esferas parcialmente (Fig. 5.10(b)) o totalmente (Fig. 5.20(c)) dependiendo del grado de infiltración. A medida que aumenta el llenado de los poros, estos comienzan a cerrarse y aparecen granos de gran tamaño (Fig. 5.10(d)).

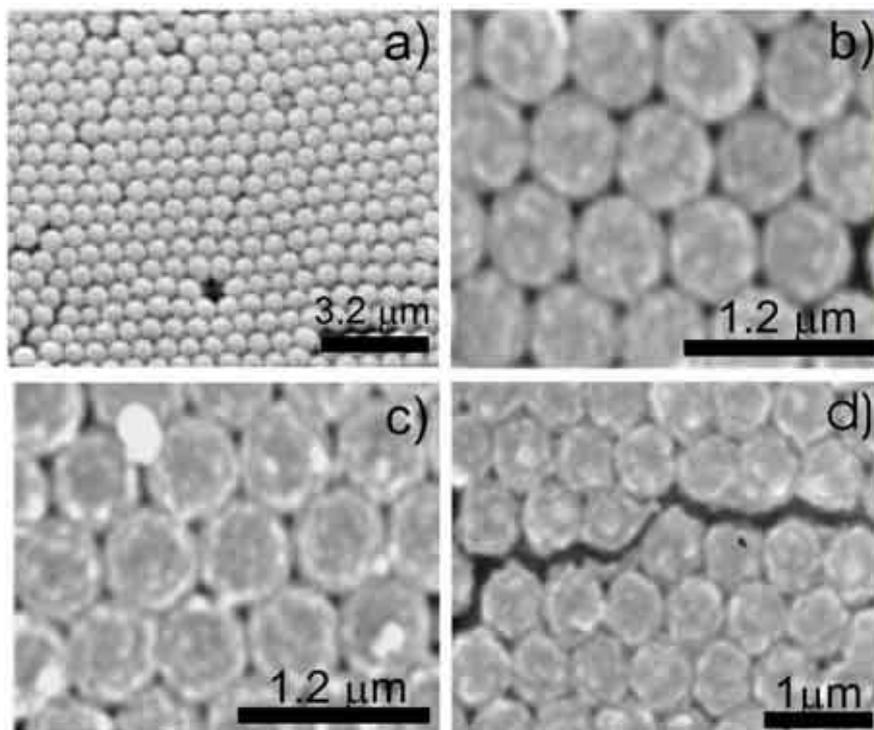


Fig. 5.10. Imágenes de SEM (a) ópalo vacío (b) muestra B. (c) muestra C, (d) muestra D

^{‡‡} Se ha utilizado el método de March-Dollase (M-D)

El cambio en la morfología resulta más evidente, si comparamos imágenes obtenidas con una gran ampliación de dos muestras con bajo y alto grado de infiltración (Fig. 5.11). En la primera, se observa claramente la presencia de pequeños granos de InP sobre la superficie de las esferas de sílice. Por el contrario, en la muestra con un alto grado de llenado tenemos granos grandes y planos colocados tanto sobre las esferas como en el interior de los poros.

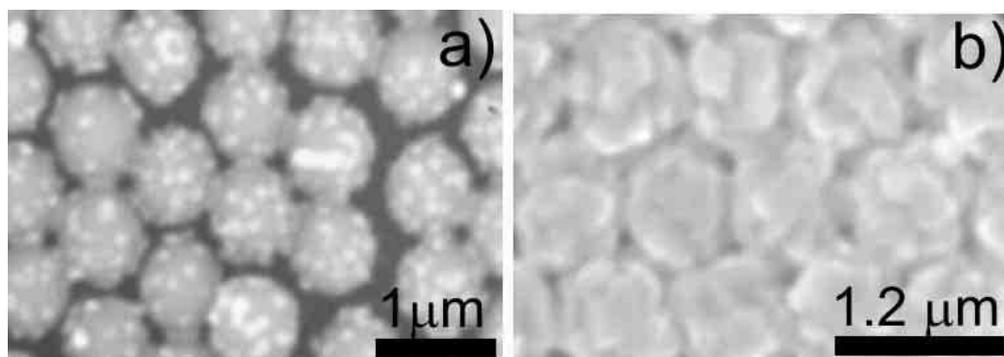


Fig. 5.11. Detalle a gran ampliación de las muestras (a) grado de infiltración bajo (muestra B) (b) grado de infiltración alto (muestra D)). El diferente aspecto morfológico de los granos en ambas muestras es evidente.

De los resultados de caracterización por espectroscopía Raman, XRD y SEM, podemos concluir que, aunque la estructura cristalina del InP es independiente del grado de infiltración, al aumentar dicho parámetro se produce un cambio progresivo en la morfología del material depositado. En las primeras etapas del crecimiento, la deposición se realiza en forma de granos pequeños, que se desarrollan en granos de gran tamaño.

5.4.2 Caracterización óptica del sistema compuesto. En la caracterización óptica es importante asegurarse de la ausencia de una capa de InP situada sobre la muestra que pudiera afectar críticamente las medidas. Para ello, se realiza una inspección previa de la zona objeto de medida con el microscopio óptico, al que se le ha acoplado una lente objetivo de 100x. A esta ampliación las esferas se pueden distinguir claramente confirmando la ausencia de una capa superficial de InP (Fig. 5.12).

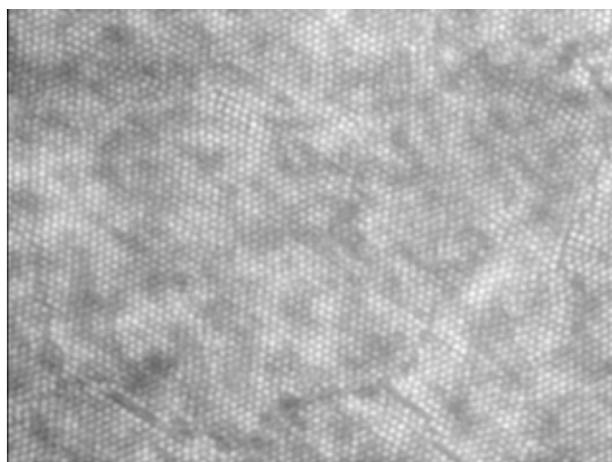


Fig. 5.12 Imagen de microscopía óptica de la superficie de un ópalo delgado infiltrado con InP (26%) donde se distinguen claramente las esferas.

En la figura 5.13 se puede ver la evolución de la respuesta óptica con el grado de infiltración. En el espectro del ópalo no infiltrado (Fig. 5.13(a)) se distinguen el ya familiar pico Bragg y las oscilaciones de Fabry-Perot a ambos lados del mismo también presentes en las muestras con grado de infiltración creciente (Fig. 5.13(b)-(c)) y debidas al tamaño finito de las muestras en esta dirección (láminas delgadas). Inicialmente, y como cabría esperar, al incrementar la cantidad de InP en los poros de la matriz y con ello el índice efectivo del sistema, el pico Bragg se desplaza hacia longitudes de onda mayores (Fig. 5.13 (b)).¹²

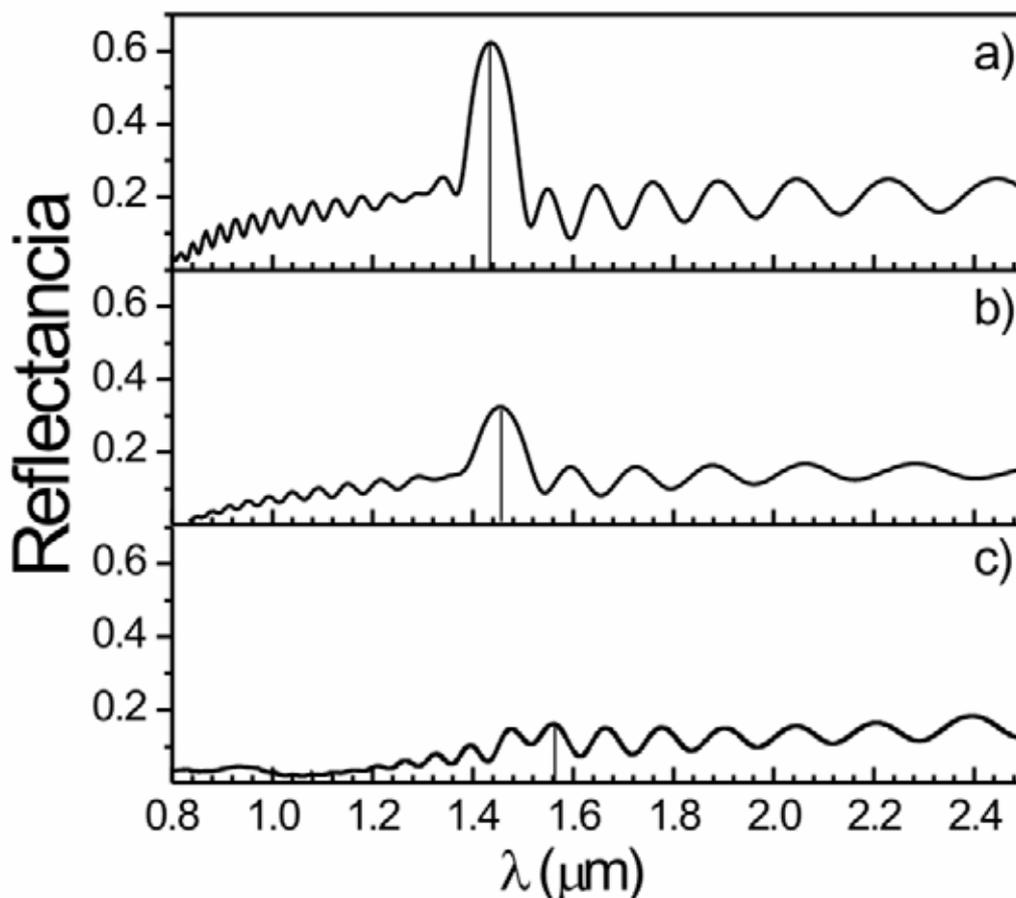


Fig. 5.13. Evolución de la respuesta óptica de los ópalos delgados infiltrados con InP. (a) ópalo vacío, (b) 4% del poro (muestra B), (c) 26% del poro (muestra C).

A medida que aumenta el grado de infiltración, el pico Bragg disminuye en intensidad y se llega a un punto en el que desaparece y se confunde con las oscilaciones de Fabry-Perot (Fig. 5.13(c)). Esto ocurre para un factor de llenado en el que el índice de refracción efectivo de los poros (InP + aire), coincide con el de las esferas de sílice, o lo que es lo mismo, cuando el contraste de índices entre las esferas y los poros es uno.¹³ En esta situación, la variación periódica del índice de refracción, necesaria en un cristal fotónico, desaparece y el sistema se comporta como una lámina delgada de un medio homogéneo, al menos para el rango de longitudes de onda que estamos utilizando. Tomando un índice de refracción de 3.1 para el InP en este rango de longitudes de onda, el cálculo de bandas para un modelo laminar predice que esta situación tiene lugar para un grado de llenado del 26% del poro (Fig. 5.14).

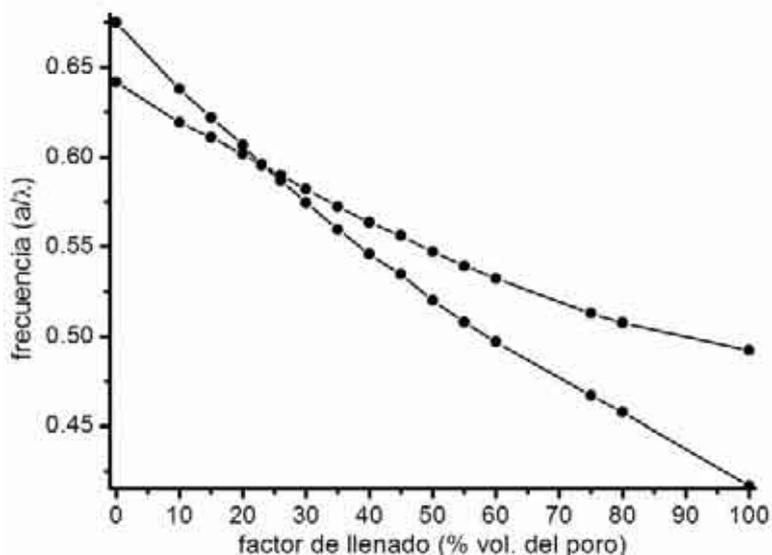


Fig. 5.14. Evolución de los bordes del primer pseudogap en la dirección [111] obtenido a partir de cálculos de bandas suponiendo un modelo laminar donde el índice de refracción de la corteza se ha escogido como 3.1.

Conviene destacar que la estructura de bandas se ha calculado para un modelo laminar,^{§§} suponiendo que una capa de material con un alto índice de refracción recubre las esferas y que los poros residuales están ocupados por aire. El índice de refracción promedio en este tipo de sistemas, difiere del que se obtiene suponiendo que los poros están llenos homogéneamente con un material de índice de refracción promedio entre el InP y el aire. Este modelo nos daría una condición de igualdad de índices para un llenado de poro del 12%, que es considerablemente inferior al obtenido con el modelo de llenado laminar. Para estos niveles de infiltración, las imágenes de SEM muestran la presencia de granos pequeños recubriendo las esferas de sílice, por lo tanto, no cabe duda de que el modelo laminar es el más correcto en este caso.

Si a continuación oxidamos la muestra según se indica en la literatura (500°C durante 2h en atmósfera de aire),¹⁴ el InP infiltrado se transforma principalmente en InPO₃ y In₂O₃. Es importante asegurar que la oxidación ha sido completa y que no se ha formado exclusivamente una fina capa de óxido superficial.^{***} Estos materiales tienen un índice de refracción de 1.49 por lo que se ha destruido la condición de igualdad de índices y el pico Bragg debe reaparecer. Esto se evidencia en las medidas de reflectancia de la muestra oxidada que se muestran en la Fig. 5.15(c). La posición del pico en este caso coincide con la esperada para un llenado del 26% del poro con un material de índice 1.49. En la figura 5.15 (d) y (e) se comparan los espectros teóricos tanto para la muestra con igualdad de índices como para la oxidada con la estructura de bandas calculada con el método laminar.

^{§§} En el apéndice se explica detalladamente este modelo y se compara con el modelo homogéneo.

^{***} Espectros de Raman indican que la oxidación ha sido total y no quedan restos de InP en la muestra.

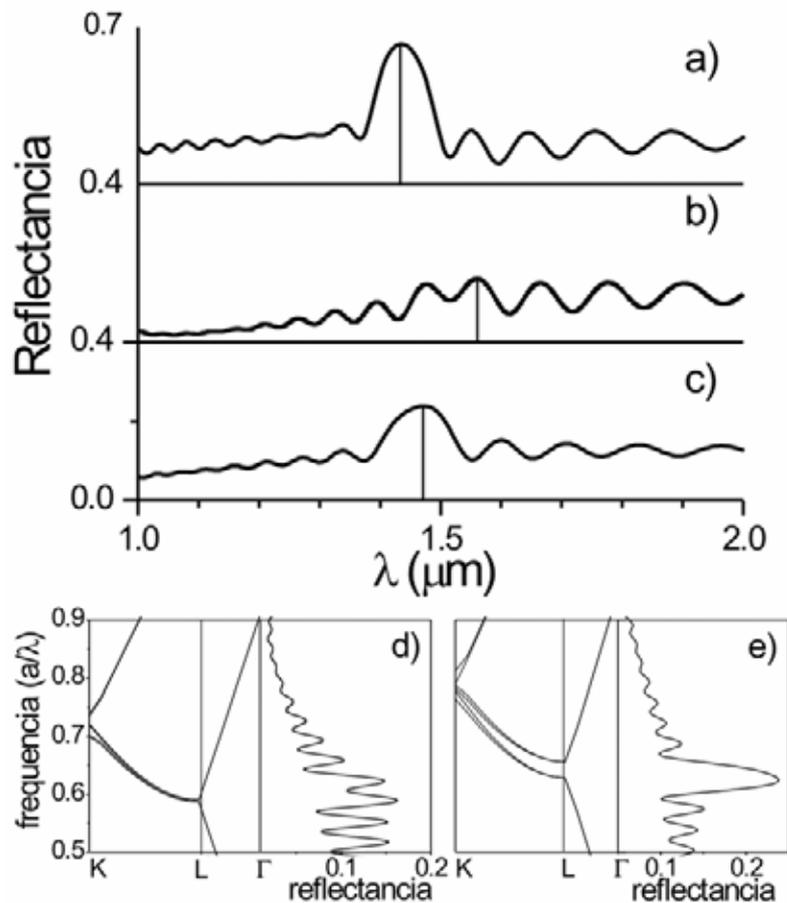


Fig. 5.15. Espectros de reflectancia para (a) ópalo desnudo (b) ópalo donde el contraste de índices entre las esferas y el poro es igual a uno y el pico Bragg se confunde con las oscilaciones de Fabry-Perot (c) muestra oxidada. El pico Bragg reaparece en la posición esperada, (d) Comparación entre la estructura de bandas calculada según el modelo laminar y el espectro experimental para un llenado del poro del 26% y un índice de (ópalo con InP) (e) igual que (d) para un índice de refracción de 1.49 (muestra oxidada).

Se puede ver en la figura 5.14, que en un sistema que sigue el modelo laminar, para infiltraciones mayores que la de igualdad de índices, el pico Bragg reaparece y se va ensanchando mientras se desplaza hacia longitudes de onda mayores.^{†††} Sin embargo, en el caso del InP la tendencia del sistema cambia radicalmente (Fig. 5.16(b)). Al incrementar el grado de llenado aparece un pico Bragg estrecho que no se desplaza apreciablemente respecto al ópalo sin infiltrar. Adicionalmente, también existen varias bandas anchas a altas energías. Calculando el factor de llenado a partir de la posición del pico Bragg obtenemos aproximadamente un 0%, que, obviamente es imposible si tenemos en cuenta la Espectroscopía Raman y XRD y las imágenes de SEM, todas ellas mostrando la presencia de una cantidad apreciable de material infiltrado en los poros de la matriz de sílice.

^{†††} Para el modelo homogéneo la tendencia es similar (Apéndice IV)

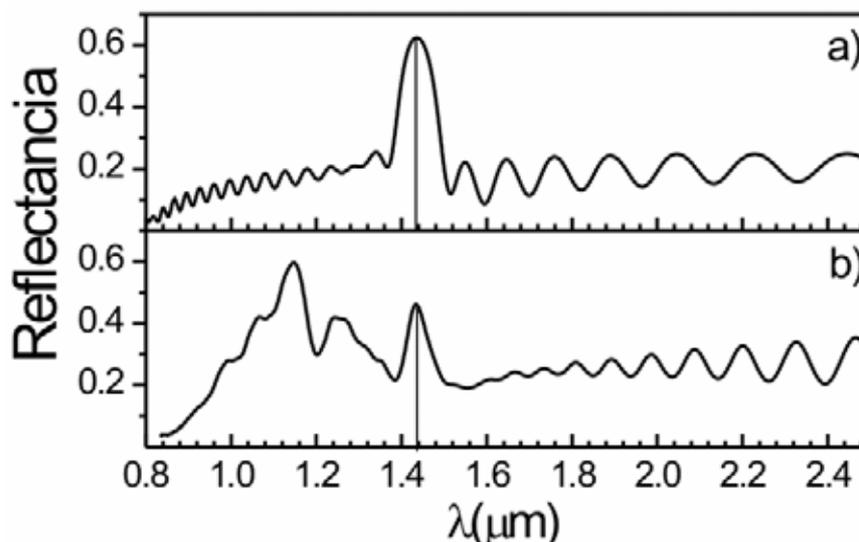


Fig. 5. 16. (a) ópalo sin infiltrar, (b) ópalo infiltrado con una cantidad estimada del 50% del poro. Se puede comprobar que para este nivel de infiltración la respuesta óptica es totalmente diferente a la esperada.

La respuesta óptica de los cristales fotónicos preparados en láminas delgadas, a partir del grado de llenado crítico es exactamente igual que la que obtenemos en ópalos gruesos infiltrados, tanto con InP como con GaP. Del estudio del material infiltrado vemos que existe un cambio real en la morfología del InP infiltrado que parece estar correlacionado con el cambio de la respuesta óptica del sistema.

5.5 Modelo teórico: Una nueva topología del material infiltrado

Gran parte de los esfuerzos en la investigación de los cristales fotónicos se han dirigido a la obtención de nuevas estructuras que presenten gap fotónico completo. En los últimos años se han publicado diversos trabajos en los que se demuestra que diferentes topologías de material infiltrado pueden llevar asociadas estructuras de bandas muy diversas.¹⁴⁻¹⁶

Parece claro, que en los sistemas estudiados en este capítulo, se produce un cambio en la morfología del material infiltrado al alcanzar un cierto factor de llenado. Si se inspeccionan detalladamente las imágenes de SEM de los ópalos preparados por sedimentación y posteriormente infiltrados con InP o GaP. Se aprecia, que ciertamente, la topología del ópalo inverso difiere considerablemente de la correspondiente a los ópalos de silicio estudiados en el capítulo 4. Como se puede ver en la figura 5.17, en este caso no encontramos cortezas esféricas, sino que aparecen aglomerados de GaP de forma cuasi-esférica situados en el interior de los poros y unidos por estrechas conexiones. Esta morfología resulta más acusada en los ópalos infiltrados con GaP que en los de InP, hecho que se puede entender fácilmente recordando que el crecimiento de GaP es mucho más lento que el de InP, y, por lo tanto, los granos de GaP son mayores y más perfectos.^{***} El modelo teórico, que se describe a continuación, se ha desarrollado a partir de esta hipótesis.

^{***} En los ópalos delgados donde el crecimiento de InP está retardado, la morfología se ve acentuada.

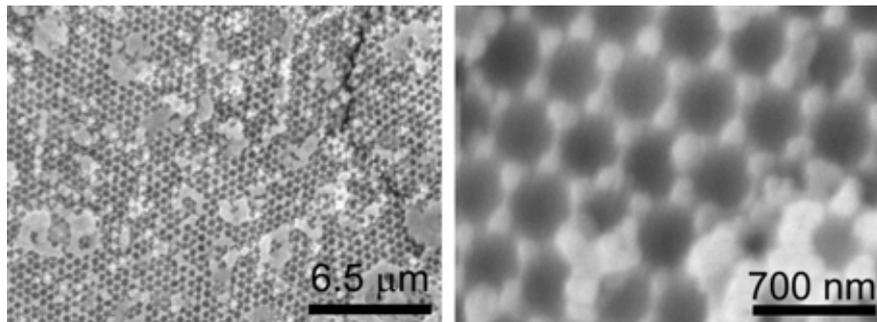


Fig. 5.17. Detalle de un ópalo inverso de GaP. En las imágenes altamente ampliadas (derecha) se muestra que la topología es totalmente diferente a la predicha por el modelo laminar. En los poros de la matriz constituidos por esferas de sílice han crecido grandes granos de GaP unidos por pequeñas conexiones.

5.5.1 Descripción del modelo. En una estructura fcc cada esfera está rodeada 12 primeros vecinos existiendo dos tipos de poros o espacios interparticulares (Fig. 5.18): unos grandes de diámetro $d_1=0.41D$, y otros pequeños con diámetro $d_2=0.23D$, donde D es la distancia entre primeros vecinos. Estos poros forman una estructura similar a la del CaF_2 con los poros grandes situados en las posiciones del Ca (coordinación octaédrica) y los pequeños en las posiciones del F (coordinación tetraédrica). Los poros están conectados por constricciones en forma de cuello de botella. El diámetro mínimo de estas constricciones tiene lugar entre las seis esferas colindantes de los planos (111) y puede expresarse como $\Delta=2(3)^{-1/2}D-d$, donde d es el diámetro de las esferas. Para una estructura fcc compacta $D=d$ y por lo tanto $\Delta=0.15d$.

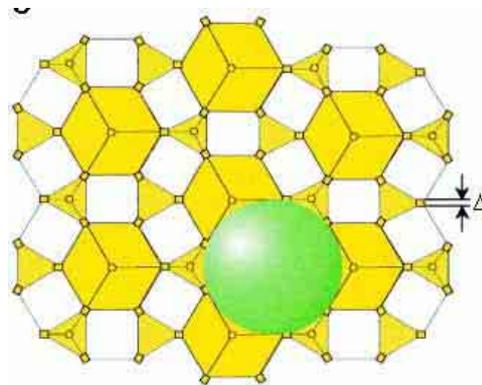


Fig. 5.18. Esquema de los espacios interparticulares interconectados en la dirección [111] donde se distinguen dos tipos de poros (tetraédricos y octaédricos). Se ha colocado una esfera de la matriz de sílice para poder ver la relación entre la estructura directa y la inversa. Δ indica el menor diámetro de las uniones entre los poros.

En el modelo teórico propuesto, se supone que los poros de la estructura opalina están ocupados por partículas idealmente esféricas de material infiltrado (Fig. 5.19(a)). Las conexiones entre las esferas se modelan con cilindros de radio Δ , y, de esta forma, se reproduce la malla de alto índice de refracción que forma el GaP infiltrado.

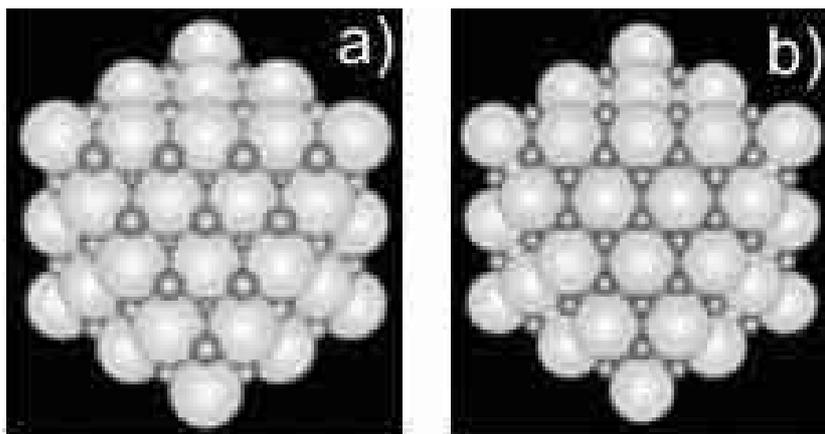


Fig. 5.19. (a) Representación del modelo propuesto donde esferas de GaP ocupan los poros de la matriz inicial. (b) la misma estructura que (a) pero con todas las esferas del mismo tamaño. Para que esta estructura sea posible es necesario que la red sufra una expansión.

En las imágenes de SEM, se puede comprobar que realmente no existe una diferencia apreciable de tamaño entre las esferas situadas en los poros grandes y en los pequeños^{§§§} y que siempre el diámetro es mayor que el máximo disponible en los poros pequeños. El hecho de que los aglomerados en los poros pequeños sean más grandes que los huecos disponibles en la red, implica una expansión de la red $2(3)^{-1/2}\delta d_2$, donde δd_2 es la variación en el diámetro del poro pequeño respecto al de una fcc compacta. Aunque en dicha expansión la simetría del cristal no cambia, la estructura resultante deja de ser compacta (Fig. 5.19(b)). Esto no es extraño, ya que en el método MOCVD, la velocidad de crecimiento de todos los granos es el mismo, independientemente del tipo de poro en que se realice. Por otra parte, ya que la matriz de sílice no está sinterizada, la expansión de la red puede realizarse sin resistencia mecánica apreciable, al igual que ocurre en otro tipo de ópalos infiltrados utilizando diferentes métodos.^{****}

5.5.2 Medidas en el compuesto GaP/SiO₂. Una vez descrita la estructura del modelo, el siguiente paso es el cálculo de su correspondiente estructura de bandas para, seguidamente, poder comparar los resultados teóricos con los resultados experimentales de los ópalos compuesto GaP/SiO₂. Para ello, se define una red fcc de esferas de sílice con una esfera de SiO₂ en el origen y le añadimos una base constituida por esferas de GaP en los poros (un poro grande en $(0\ 0\ 1/2)$ y dos poros pequeños en $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ y $(-1/4\ -1/4\ -1/4)$) que conectamos con cilindros. Para que todas las esferas tengan el mismo diámetro es imprescindible, que al definir la red periódica que se utiliza en los cálculos teóricos, se tenga en cuenta la expansión que se ha comentado anteriormente. Además, si se desea comparar la estructura de bandas teórica con los espectros experimentales, hay que considerar que, en el rango de longitudes de onda de estudio el GaP tiene una gran dispersión cromática y, en consecuencia, el índice de refracción varía entre 3.15 a 800 nm y 3.45 a 500 nm.¹⁸

^{§§§} Del tamaño de la esfera que lo ocupa ha sido imposible discernir si se trata de un poro grande o pequeño.

^{****} Principalmente cuando se infiltra utilizando un método sol-gel ya que el volumen suele aumentar durante el proceso de gelificación.¹⁷

En la figura 5.20 se compara la estructura de bandas calculada con el espectro de reflexión experimental.^{††††} Ya que, no se pueden realizar cálculos con un índice de refracción variable, las bandas de baja energía (1^a-4^a banda) se han calculado para un índice de refracción $n=3.1$ y las bandas de alta energía (5^a-9^a) con $n=3.4$. El tamaño de las esferas de GaP se obtiene de forma aproximada a partir de medidas directas en las imágenes de SEM. Después de unas cuantas pruebas de tanteo, se encuentra que el mejor acuerdo tiene lugar para los valores $d_1=d_2=0.22a$ y $\Delta=0.11a$, donde a es el parámetro de red. Ligeras variaciones de los parámetros estructurales (radio de las esferas y de los cilindros) apenas afectan a la estructura de bandas calculada y, tan sólo, se observan pequeños desplazamientos en las posiciones de los pseudogaps.

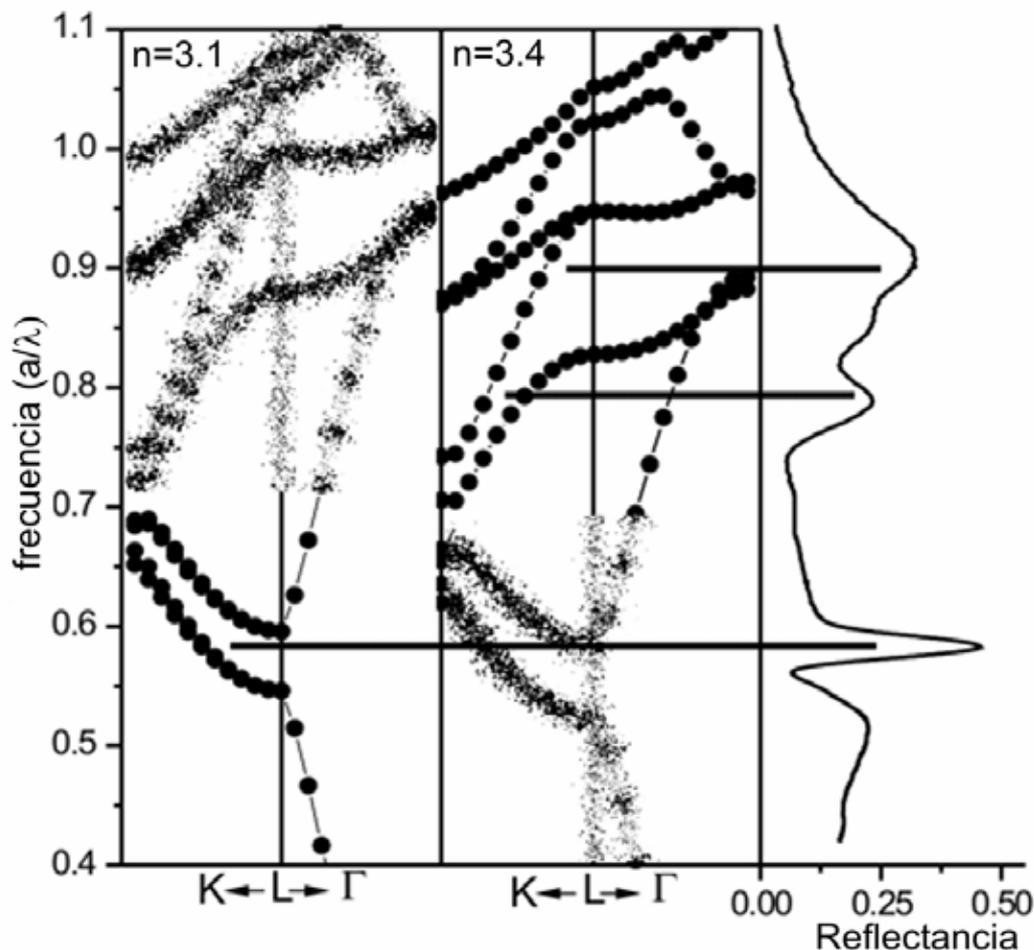


Fig. 5.20. Comparación entre la estructura de bandas calculada y el espectro de reflexión experimental. Para reproducir el efecto de la dispersión cromática que presenta el GaP, las bandas de baja energía (1^a-4^a) se han calculado para $n=3.15$ y las de alta energía (5^a-9^a) con $n=3.4$. Los parámetros utilizados en el cálculo han sido $d_1=d_2=0.11a$, $\Delta=0.11a$, $\text{mesh}=7$ y $N_g=32$.

^{††††} Al expresar el espectro de reflexión experimental en unidades reducidas (a/λ) hay que tener en cuenta la expansión de la red.

La concordancia entre ambos resultados es considerable, si se tiene en cuenta que el modelo teórico supone una estructura perfecta, mientras que en la estructura real, los aglomerados de GaP no son totalmente esféricos, ni todos del mismo tamaño, y que las uniones entre aglomerados tampoco son cilindros perfectos. Probablemente, un modelo más adecuado incluiría parcialmente un crecimiento laminar, ya que como se ha visto anteriormente esta forma de crecimiento tiene lugar en las primeras etapas de la infiltración. Mejoras adicionales se obtendrían implementando en los cálculos partículas no esféricas, constricciones de las uniones con formas de cuello de botella, etc. El modelado es relativamente sencillo y las únicas limitaciones provienen del tiempo de cálculo necesario que se incrementa en gran medida.

5.5.3 La estructura inversa. Mediante la eliminación de las esferas de sílice de la matriz por ataque químico se obtiene la estructura inversa (Fig. 5.21).

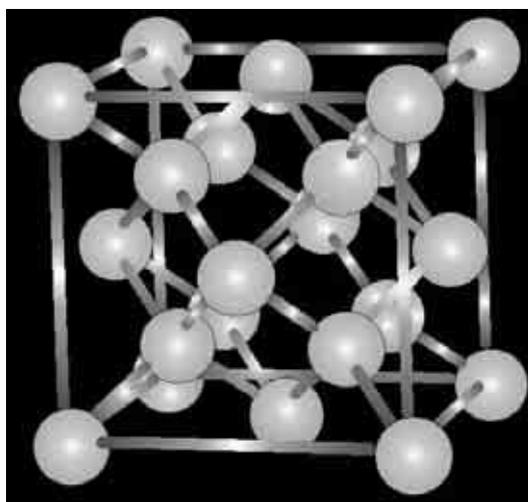


Fig. 5.21. Representación de la estructura inversa donde $d_1=d_2=0.22a$ y $\Delta=0.11a$.

El modelo estructural para el cálculo de la estructura de bandas se obtiene sencillamente sustituyendo las esferas de sílice por aire los cálculos mostrados anteriormente. El índice de refracción del GaP se ha tomado como 3.4 ya que las aplicaciones más interesantes para este tipo de sistemas estarán cerca del borde de absorción electrónico (550 nm). En la figura 5.22 se observa que, aunque esta estructura no presenta un gap fotónico completo, existe un pseudogap muy ancho situado entre la 5ª y la 6ª banda. Los resultados teóricos están en buen acuerdo con los experimentales (Fig. 4.23). El espectro de reflexión muestra un pico muy intenso a las frecuencias previstas por el modelo. Es notable observar la existencia de un pico estrecho que no parece estar asociado a ningún pseudogap. Una explicación de este hecho requeriría un estudio más profundo de la estructura de bandas.

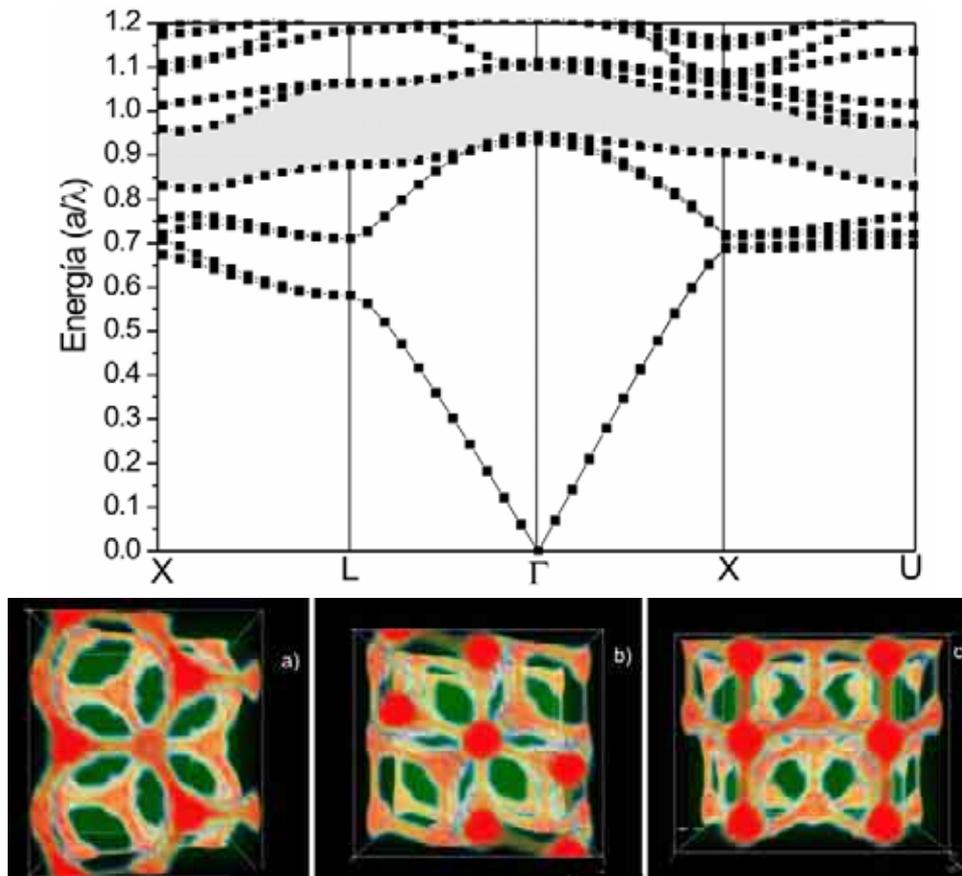


Fig. 5.22. Estructura de bandas de del un ópalo inverso de GaP con $d_1=d_2=0.22a$ y $\Delta=0.11a$. En los paneles inferiores se muestran los mapas de color de la distribución espacial del índice de refracción utilizada en el cálculo teórico. De esta forma se puede comprobar que la estructura calculada es correcta. (a) cara (111) (b) cara (100) y (c) cara (110).

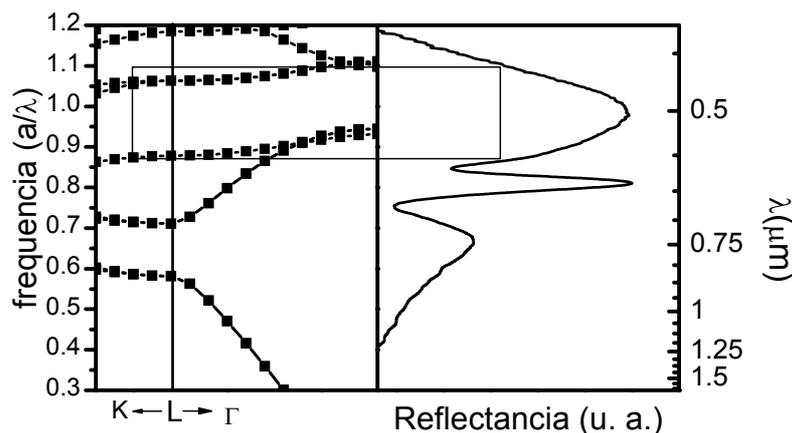


Fig. 5.23 Comparación entre la estructura de bandas y el espectro experimental para una estructura inversa suponiendo $d_1=d_2=0.22a$ y $\Delta=0.11a$.

El modelo que se propone, presenta analogías con la estructura de “esqueleto” propuesta por F. Marlow *et al.*¹⁹ y, por lo tanto, cabe esperar, que tengan un comportamiento óptico parecido, y que para ciertos parámetros estructurales el pseudogap entre la 5ª y la 6ª banda se convierta en un gap fotónico completo. En la

figura 5.24 se muestra la evolución de este gap en función de los parámetros estructurales (radio del cilindro y de las esferas). La apertura del gap fotónico completo depende principalmente del radio del cilindro que debe superar un valor umbral de $0.055a$, La anchura del gap aumenta al incrementar el radio. Si para un determinado radio del cilindro se toma el radio de las esferas como parámetro, la anchura máxima del gap no se alcanza para las esferas mayores sino para un tamaño intermedio.

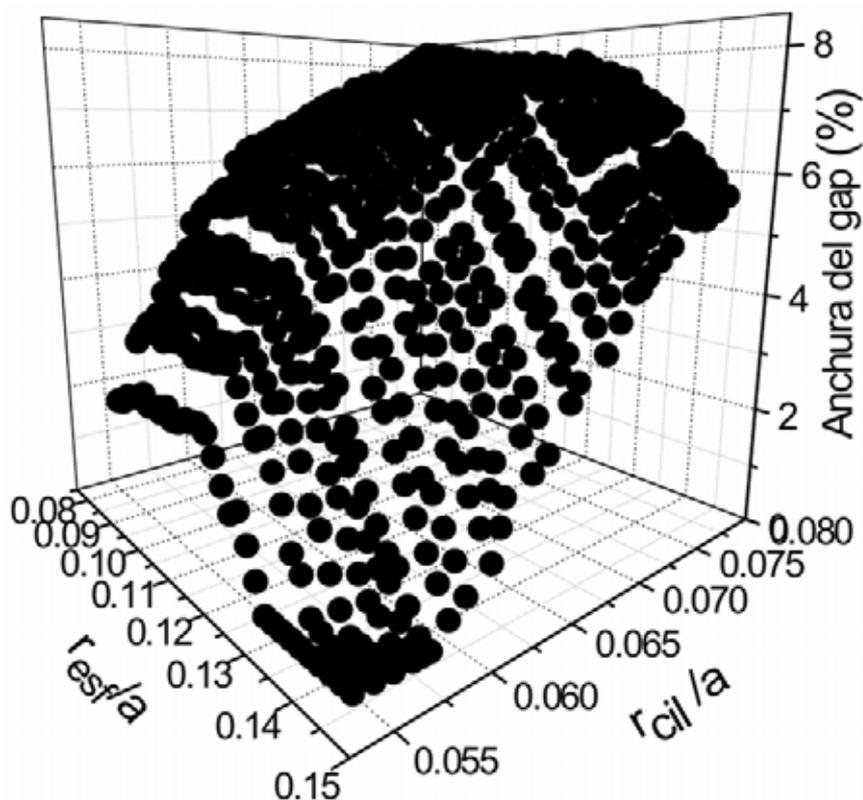


Fig. 5.24: Evolución del gap fotónico completo entre la 5ª y 6ª banda en función del radio del cilindro y del radio de las esferas en unidades reducidas.

Los parámetros estructurales experimentales están determinados principalmente por los del molde que se utiliza para la infiltración. En un ópalo artificial común, los parámetros quedan constreñidos por el tamaño de los poros pequeños que limitan el radio del cilindro. Para obtener un cilindro de radio suficientemente grande para que se pueda abrir un gap fotónico completo sería necesario un gran aumento del tamaño del poro pequeño y, por lo tanto, una gran expansión de la red que podría afectar a la estructura negativamente. Este problema se podría solucionar utilizando como molde un ópalo con estructura fcc no compacta. Este tipo de sistemas fue propuesto por Fenolosa *et al.*²⁰ de forma que el tamaño del poro puede controlarse sin modificar el parámetro de red.

5.6 Conclusiones

- *En este capítulo se ha mostrado, por vez primera, el comportamiento de cristales fotónicos basados en ópalo de fosforo de indio y fosforo de galio que pueden tener múltiples aplicaciones tecnológicas.*

- *Se ha demostrado que dichas estructuras tienen un comportamiento fotónico novedoso asociado a la morfología peculiar que adopta durante el crecimiento por CVD en el interior de los poros de la matriz de sílice.*

- *Se ha propuesto un modelo estructural en el que los poros de la matriz están ocupados por esferas de material de alto índice de refracción interconectadas con cilindros, que explica razonablemente el comportamiento óptico de estos sistemas. Esta nueva estructura puede presentar un gap fotónico completo entre la 5^a y la 6^a banda para determinados parámetros estructurales.*

- ¹ D. E. Aspnes, A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV” *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983)
- ² P. Schmuki, D. J. Lookwood, Y. Ogata, H. S. Isaacs, A. Bsiesy, “Pits and pores: Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials” The Electrochemical Society, Montreal, pp 97 (1997)
- ³ F. J. P. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh, J. van de Lagemaat, A. Lagendijk , “Strongly Photonic Macroporous Gallium Phosphide Networks” *Science* **284**, 141 (1999)
- ⁴ H. Föll *et al.*, “Pores in III-V materials” *Adv. Mater.* **15**, 184 (2003)
- ⁵ Y. Lee *et al.*, “Fabrication of 3D Macroporous Structures of II-VI and III-V Semiconductors using Electrochemical Deposition” *Langmuir* **18**, 9942 (2002)
- ⁶ H. Miguez *et al.*, “Bragg diffraction from indium phosphide infilled fcc silica colloidal crystals” *Phys. Rev. B* **59**, 1553 (1999)
- ⁷ H. M. Yates *et al.*, “Atmospheric pressure MOCVD growth of crystalline InP in opals” *J. Cryst. Growth* **193**, 9 (1998)
- ⁸ Una recopilación de propiedades físicas de los materiales III-V y otros semiconductores se pueden encontrar en: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM>
- ⁹ A. A. Zakhidov *et al.*, “Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths” *Science* **282**, 897 (1998)
- ¹⁰ X. Yang *et al.*, “Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling Polar Nanobelts” *Science* **303**, 1348 (2004)
- ¹¹ H. M. Rietveld, *J. Applied Cryst.* **2**, 65 (1969)
- ¹² V. Yannopapas, N. Stefanou, A. Modinos, “Theoretical analysis of the photonic band gap structure of face-centred cubic colloidal crystals” *J. Phys. Condens. Matter.* **9**, 10 261 (1997)
- ¹³ F. Garcia-Santamaría *et al.*, “Photonic Band Engineering in Opals by Growth of Si/Ge multilayer shells” *Adv. Mater.* **15**, 788 (2003)
- ¹⁴ O. R. Monteiro, J. W. Evans, “Thermal Oxidation of Indium Phosphide” *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **135**, 2366 (1988)
- ¹⁵ H. Miguez *et al.*, “A new synthetic approach to Silicon Colloidal Photonic Crystals with a Novel Topology and an Omni-Directional Photonic Bandgap: Micromolding in Inverse Silica Opal (MISO)” *Adv. Mater.* **15**, 597 (2003)
- ¹⁶ F. Marlow, W. Dong, “Engineering Nanoarchitectures for Photonic crystals” *Chem. Phys. Chem.* **4**, 549 (2003)
- ¹⁷ J. E. G. J. Wiinjnhoven, L. Bechger, W. L. Vos, “Fabrication and Characterization of Large Macroporous Photonic Crystals in Titania” *Chem. Mater.* **13**, (2001)
- ¹⁸ D. E. Aspnes, A. A. Studa, “Reflectivity and (dR/dE)/R of GaP between 2.5 and 6.0 eV” *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983)
- ¹⁹ W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, “Inverse Opals with a Skeleton Structure: Photonic Crystals with Two Complete Bandgaps” *Adv. Mater.* **14**, 1457 (2002)
- ²⁰ R. Fenollosa, F. Meseguer, “Non-Close Packed Artificial opals” *Adv. Mater.* **15**, 1282 (2003)

Capítulo 6:

Heteroestructuras laminares basadas en ópalos

6.1 Motivación y objetivos

6.2 Sección experimental

6.2.1 Preparación de las muestras

6.2.2 Caracterización de las muestras

6.2.3 Crecimiento de sílice

6.3 Ópalos compuestos sílice/PS y ópalos inversos de sílice

6.4 Heteroestructuras laminares

6.4.1 Crecimiento de láminas delgadas de sílice

6.4.2 Heteroestructuras compuestas por múltiples ópalos

6.5 Defectos planares

6.5.1 Dependencia con el espesor

6.5.2 Dependencia con el entorno: Escalabilidad

6.6 Conclusiones

CAPÍTULO 6

En este capítulo se presenta un nuevo método para fabricar heteroestructuras fotónicas basadas en ópalo, que combina la obtención de ópalo en lámina delgada de gran calidad y espesor controlado, con el crecimiento de sílice utilizando la técnica de Deposición Química en Fase Vapor. El presente método permitirá obtener estructuras complejas, compuestas por diferentes materiales fotónicos apilados de forma laminar. Estos sistemas presentan una respuesta óptica bien definida, que puede modificarse de forma controlada, simplemente, variando los parámetros que la caracterizan (índice de refracción y parámetro de red) durante el proceso de fabricación. De entre todas las estructuras obtenidas, se prestará especial atención a la creación de defectos planares dentro de estructuras opalinas, demostrando la aparición de un estado localizado asociado a dicho defecto y estudiando la dependencia en la posición con diferentes parámetros, así como la escalabilidad del problema.

6.1 Motivación y objetivos

Hasta el momento, todos los resultados mostrados en esta Memoria, se han centrado en el estudio de las propiedades ópticas y morfológicas de diferentes estructuras opalinas, más o menos complicadas, desde el punto de vista básico. En todo momento se ha intentado profundizar en la comprensión de las propiedades intrínsecas de un cristal fotónico, y se ha visto, como ciertas modificaciones pueden afectar a la estructura de bandas. En este capítulo, el objetivo es completamente diferente, ya que se pretende mostrar la posibilidad de fabricar estructuras complejas a partir de componentes sencillos como una primera aproximación a la fabricación de dispositivos reales, que puedan utilizarse en futuras aplicaciones tecnológicas. Para ello, se propone un sencillo método que combina el crecimiento de láminas delgadas de ópalos con el crecimiento de sílice, tanto dentro del ópalo como en la superficie. En la figura 6.1 se muestra un diagrama del procedimiento que se ha seguido y las diferentes estructuras que se irán mostrando, dependiendo del número de pasos que se lleven a cabo.

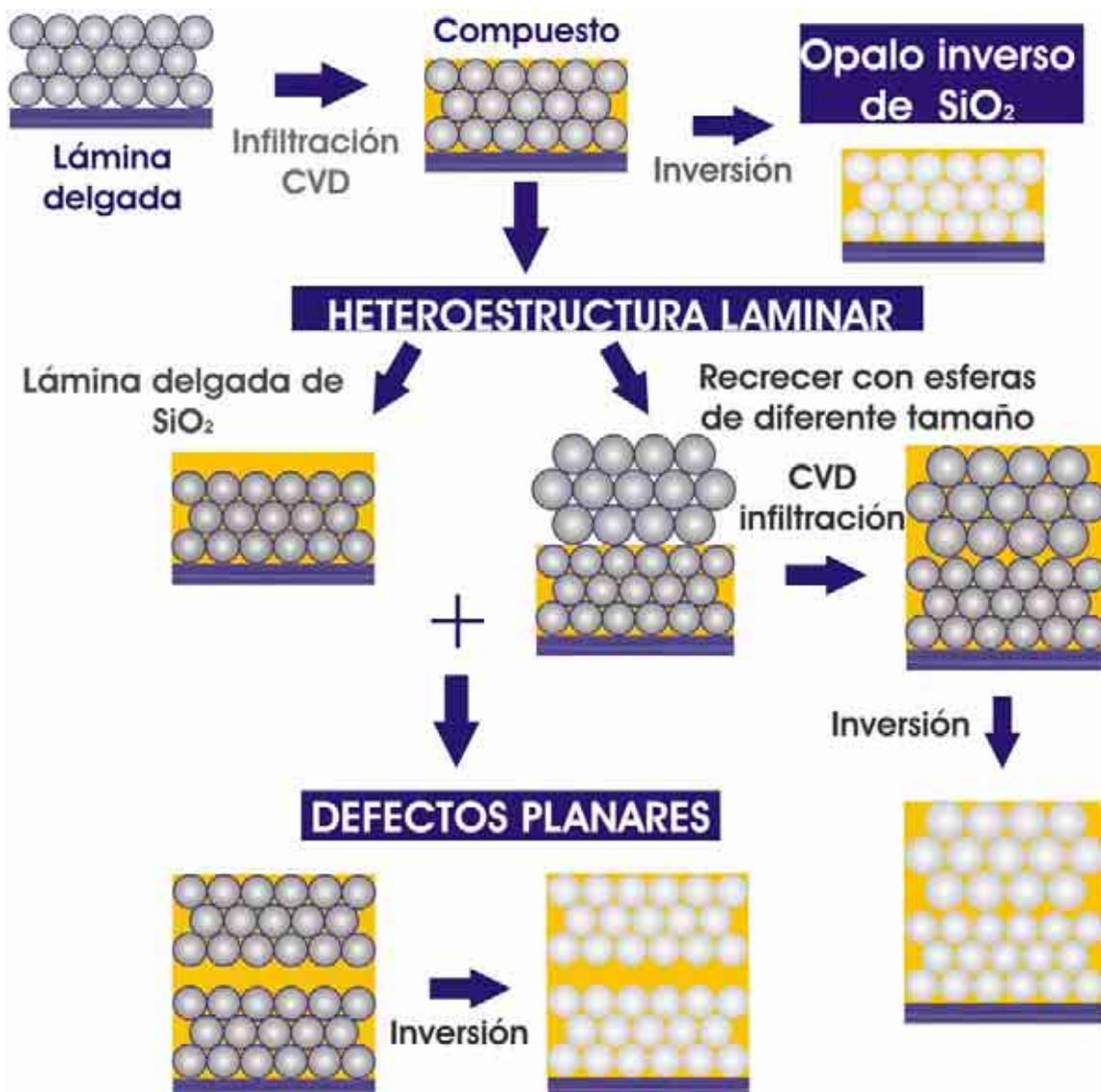


Fig. 6.1. Diagrama del método

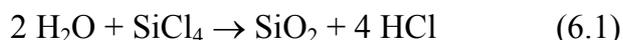
6.2 Sección experimental

6.2.1 Preparación de las muestras. En este capítulo se han estudiado ópalos de esferas de PS, crecidos en lámina delgada por el método de deposición vertical, sobre sustratos de vidrio. Se han utilizado muestras con un espesor de entre quince y veinte capas con buena calidad cristalográfica.

La inversión de las muestras se ha llevado a cabo mediante calcinación de la matriz polimérica a 450⁰C durante 6 horas en atmósfera de aire. En ocasiones, las esferas de PS se han eliminado con la ayuda de un agente líquido como tolueno o estireno. Para ello, la muestra se sumerge en el líquido en cuestión durante unos diez minutos y posteriormente se seca en estufa a 100⁰C para eliminar posibles restos orgánicos.

6.2.2 Caracterización de las muestras. Las medidas de reflexión y transmisión se han obtenido en incidencia normal en zonas aproximadamente de 400 μm² en la dirección [111]. Todos los espectros, que se muestran en este capítulo, se presentan en medidas absolutas sin haber sido sometidos a ningún procesado previo.

6.2.3 Crecimiento de sílice. Para el crecimiento de sílice, se ha utilizado un método CVD propuesto inicialmente por Míguez *et al.*¹ como alternativa al proceso de sinterizado en los ópalos delgados de esferas de sílice, y que está basado en la hidrólisis del tetracloruro de silicio (SiCl₄) en presencia de agua según la reacción:



La muestra se coloca en un reactor de vidrio en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica. Los precursores, vapor de H₂O y SiCl₄, son arrastrados, a través de líneas independientes, con una corriente de N₂ en forma sucesiva y alternante comenzando con el vapor de agua. Cuando el N₂ húmedo llega al reactor encuentra la muestra y en contacto con ésta se produce la condensación de una fina capa de agua en su superficie. A continuación, se hace pasar el SiCl₄ que, en contacto con el agua condensada en la muestra, se hidroliza (reacción 6.1) instantáneamente formándose una capa de sílice en la superficie de la muestra. En la figura 6.2 se muestra el esquema del reactor utilizado. El gas efluente del reactor se hace pasar por un baño de agua para la eliminación de cualquier resto de SiCl₄ que haya quedado sin reaccionar.

El espesor del recubrimiento de SiO₂ depositado está directamente correlacionado con el espesor de la lámina de agua depositada previamente sobre la muestra, es decir, depende del caudal de N₂ y del tiempo de exposición usados. Otro parámetro importante que hay que tener en cuenta es, obviamente, la hidrofiliidad del sustrato, sin la cual es imposible la obtención de recubrimientos de sílice homogéneos y de calidad. No es recomendable la utilización de caudales de N₂ excesivamente elevados, ya que si la lámina de agua que se forma es demasiado gruesa, el control del espesor final de SiO₂ es defectuoso. Si, en el caso contrario, el caudal de N₂ es demasiado débil el arrastre de moléculas de agua no es suficiente y el espesor de la película de agua es muy pequeño. Tras diferentes ensayos, se ha encontrado que flujos típicos de 20 cm³.min⁻¹, son los más convenientes para llegar a una situación de compromiso entre las dos situaciones

extremas antes mencionadas. La eficiencia en el arrastre del SiCl_4 es mayor que la del agua, por lo tanto, utilizando el mismo flujo de N_2 se asegura la completa eliminación del agua sobre el sustrato como reactante.

Todas las muestras estudiadas en este capítulo han sido preparadas utilizando un flujo de N_2 constante de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, modificando el tiempo de exposición como parámetro para controlar el espesor de la lámina de sílice depositada. Se ha observado, que las láminas de mejor calidad se obtienen utilizando ciclos cortos en exposiciones alternas de H_2O y SiCl_4 de tan sólo un minuto, en lugar de utilizar ciclos largos donde a cada uno de los precursores se le permitiera actuar durante un tiempo más largo (varios minutos).

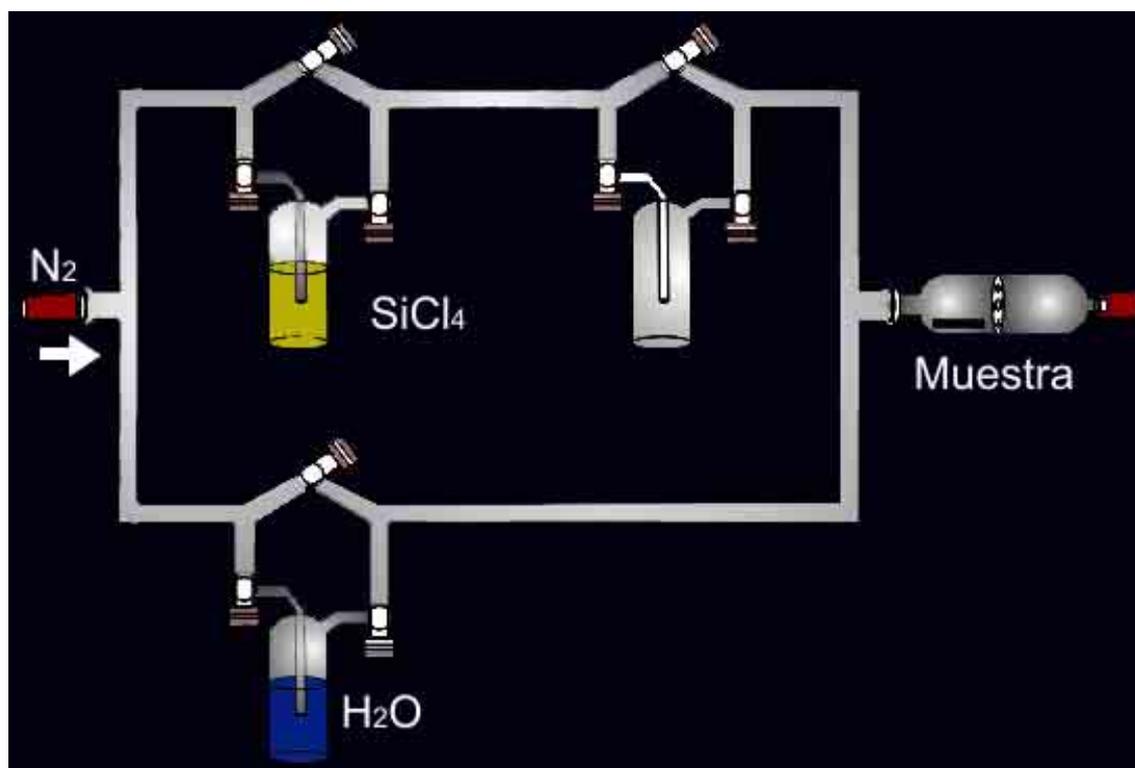


Fig. 6.2. Esquema del reactor

6.3 Ópalos compuestos sílice/PS y ópalos inversos de sílice

Utilizando el método descrito en el apartado anterior, en principio, es posible el crecimiento de cualquier material a partir de un precursor que sea altamente hidrolizable. De entre todas las posibles alternativas, se escogió la sílice (SiO_2) como material más idóneo, debido a que es uno de los materiales más relevantes en las comunicaciones ópticas. Este material ha sido objeto de numerosos estudios durante muchos años y sus propiedades químicas como físicas están bien caracterizadas.² Adicionalmente, puede usarse como matriz para la implantación de iones luminiscentes de tierras raras,³ es transparente en el visible y el infrarrojo cercano y es inerte hasta muy altas temperaturas. Esta propiedad es fundamental a la hora de eliminar el molde de esferas de PS mediante calcinación (450°) para la obtención del ópalo inverso de sílice.

Hasta el presente estudio, la infiltración de SiO₂ en matrices opalinas, se llevaba a cabo mediante métodos sol-gel.^{4,5} Esta técnica presenta inconvenientes insalvables: El material infiltrado resultante suele estar distribuido de forma no homogénea en la matriz y el grado de infiltración es incontrolable. Por otro lado, durante la gelificación el material sufre una expansión que produce la aparición de numerosas fracturas y defectos estructurales que limitan el tamaño de los dominios cristalinos.

La mayor parte de estos problemas se resuelven utilizando el método CVD. En la figura 6.3(a) se muestra la evolución del pico Bragg a medida que varía el grado de infiltración en una muestra laminar que contiene 12 capas con esferas de 300 nm. Al igual que en capítulos anteriores, vemos que al aumentar el llenado de los poros y, con ello el índice de refracción efectivo del sistema, el pico Bragg se desplaza a mayores longitudes de onda siguiendo la fórmula (1.2). Ya se comentó en el capítulo 3, que en un ópalo delgado, la posición, la intensidad y la anchura del pico Bragg dependen enormemente del número de capas, si el ópalo no es suficientemente grueso como para poderlo considerar infinito en esa dirección.⁶ Por este motivo y, debido a que en este trabajo se utilizan siempre muestras delgadas, calcularemos el factor de llenado utilizando los desplazamientos relativos del pico Bragg según la fórmula:

$$\Delta\lambda = 2d_{111} \left(\langle \varepsilon_0 \rangle^{1/2} - \langle \varepsilon_1 \rangle^{1/2} \right) \quad (6.2)$$

Ya que en el caso estudiado, el contraste de índices no es grande, ε_i puede estimarse en buena aproximación como*

$$\langle \varepsilon_i \rangle = 0.74\varepsilon_{PS} + 0.26(f\varepsilon_{SiO_2} + (1-f)) \quad (6.3)$$

donde f es el factor de llenado y ε_{PS} y ε_{SiO_2} , son las funciones dieléctricas del PS y de la sílice, respectivamente.

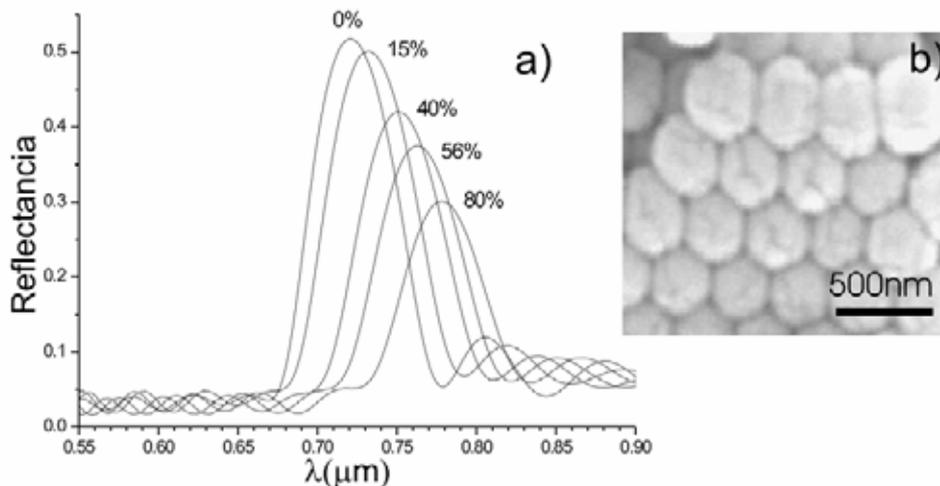


Fig. 6.3. (a) Posición del pico Bragg para una muestra de esferas de PS de diámetro 300 nm y 12 capas de espesor, en función del grado de infiltración obtenido por variación del número de ciclos: 0 ciclos (0%), 1 ciclo (15%), 2 ciclos (40%), 3 ciclos (56 %), 4 ciclos (80%). (b) Detalle de un ópalo de PS infiltrado con SiO₂ al 56%, donde se puede ver el crecimiento uniforme en capas y el llenado todavía incompleto.

* Recordando la fórmula (1.8)

El ópalo inverso se obtiene mediante eliminación de la matriz de esferas por calcinación. En la figura 6.4(a) y 6.4(b) se muestran imágenes de SEM de dos estructuras inversas en las que la cantidad de sílice infiltrada es diferente. En el caso de un factor de llenado del 56% del poro, la capa de sílice infiltrada es aún delgada y las ventanas localizadas entre las esferas de aire, correspondientes a los puntos de contacto entre las esferas de PS antes de la inversión, son grandes. Para un factor de llenado, del 90%, sin embargo, la capa de sílice es ya mucho más gruesa y la presencia de ventanas ya no es perceptible.

Los espectros de reflectancia de estas muestras pueden verse en la figura 6.4(c). La posición del pico Bragg en ambos casos se puede calcular fácilmente, sustituyendo la función dieléctrica del PS por la del aire en la fórmula 6.3.

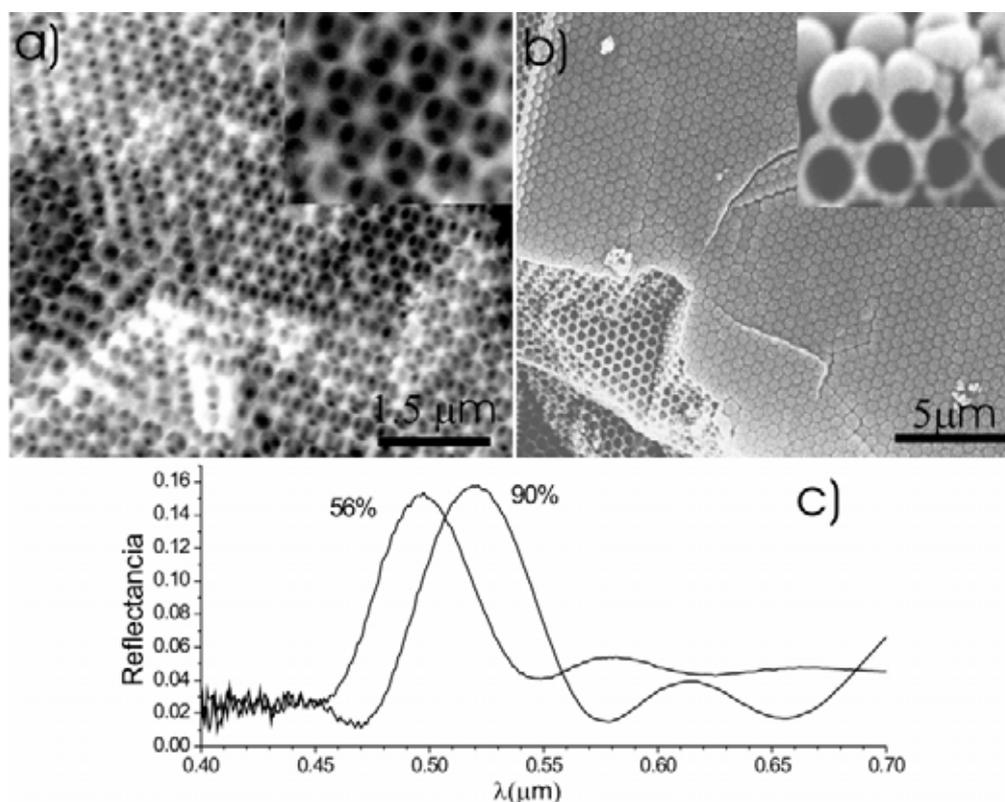


Fig. 6.4. (a) Imágen de SEM de ópalos inversos de SiO_2 con un factor de llenado del 56%, (b) igual que a) para un factor de llenado del 90%. (c) Espectros de reflectancia de las muestras (a) y (b). La diferente posición del pico Bragg se debe a la diferencia en el factor de llenado de las dos muestras.

Con el método CVD utilizado, simplemente variando el número de ciclos aplicados se puede obtener la modificación con gran precisión del factor de llenado de los poros. Las imágenes de SEM (Fig. 6.4) muestran que la sílice infiltrada crece uniformemente formando recubrimientos sobre las esferas de espesor creciente, que reproducen la topografía de las esferas de la matriz. No se producen expansiones ni fracturas durante el proceso de infiltración, y los únicos defectos aparentes son los ya existentes en la matriz de PS inicial antes de la infiltración.

6.4 Heteroestructuras laminares

Una vez descritos los principios básicos del método de preparación, se van a fabricar estructuras complejas utilizando un proceso constituido por múltiples pasos. Se define una heteroestructura laminar como una estructura compuesta de diferentes materiales fotónicos apilados con una interfase abrupta entre ellos, en analogía al concepto de heterounión en dispositivos electrónicos. La respuesta óptica del sistema dependerá de las propiedades individuales de cada uno de los componentes, así como del acoplamiento entre ellos.

6.4.1 Crecimiento de láminas delgadas de sílice. El método CVD utilizado para el crecimiento de SiO_2 , no sólo es útil para infiltrar este material dentro de los ópalos, sino que también va a permitir, el crecimiento de láminas delgadas y homogéneas de espesor controlado en la superficie de ópalos previamente infiltrados. Con el fin de caracterizar el crecimiento, y de estudiar la dependencia del espesor de la lámina de sílice con los parámetros experimentales, se preparan muestras consistentes en capas de sílice crecidas sobre sustratos limpios de vidrio, silicio o mica, modificando las condiciones crecimiento (flujo de N_2 tiempo de exposición y número de ciclos). En todas las muestras se realizan medidas de perfilometría y reflexión así como inspección de las respectivas imágenes de SEM, con el fin de determinar de forma precisa el espesor de la lámina y su homogeneidad. Se encuentra, que una vez que el sustrato se recubre con una finísima capa de SiO_2 (~10nm) en la etapa inicial donde el sustrato juega un papel importante, las características del crecimiento posterior dependen exclusivamente de las condiciones experimentales y no de la naturaleza del sustrato. Este hecho permite calibrar el sistema determinando el incremento del espesor en cada ciclo individual ($40\text{nm} \pm 10\text{nm}$). El efecto más importante del soporte en la formación de la capa inicial viene determinado, principalmente, por su hidrofiliidad.

En la figura 6.5, podemos ver imágenes de SEM donde se muestra una lámina de SiO_2 de 280 nm en la superficie de un ópalo inverso de sílice. Durante el proceso de calcinación, utilizado para eliminar la matriz de esferas de PS, se generan grietas en la lámina que nos permite observar el ópalo inverso subyacente y un mayor contraste en las imágenes de SEM. La morfología del borde nos confirma la homogeneidad y calidad de la lámina (Fig. 6.5(b)).

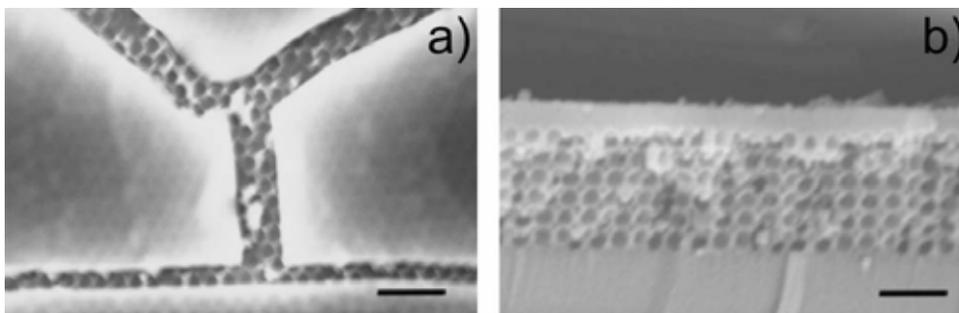


Fig. 6.5. (a) lámina de sílice crecida sobre un ópalo de PS. La muestra se ha invertido para aumentar el contraste en SEM, (b) borde de la misma muestra después de su exfoliación. La capa homogénea de sílice de 280 nm es claramente distinguible en la superficie. Barra de escala= 400 nm.

La presencia de esta lámina delgada juega un papel fundamental en dos aspectos bien diferenciados: Por un lado, durante el proceso de fabricación se utiliza para aplanar la superficie del ópalo, consiguiendo de esta forma aumentar la calidad de nuevos ópalos que se crecen encima. Adicionalmente, se puede utilizar como capa aislante que impide el ataque químico del ópalo subyacente por agentes líquidos. Por otro lado, en ciertas heteroestructuras, la presencia de esta capa va a determinar la respuesta óptica del sistema. En los siguientes apartados veremos ejemplos ilustrando cada uno de todos estos casos.

6.4.2 Heteroestructuras compuestas por múltiples ópalos. El siguiente paso para conseguir estructuras complejas, consiste en el recrecimiento de nuevos ópalos como láminas delgadas^{7,8} sobre la estructura mostrada previamente. Llegados a este punto, hay que hacer notar la gran versatilidad que ofrece el método propuesto, ya que de las posibles combinaciones de tamaños de esfera y naturaleza de las mismas (PS, PMMA, SiO₂, etc), las posibles configuraciones resultantes son numerosísimas. A modo de ejemplo, vamos a mostrar dos estructuras sencillas.

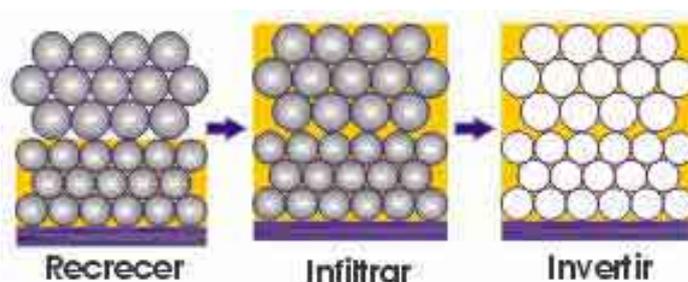


Fig. 6.6. Procedimiento para obtener una posible heteroestructura.

Una opción (Fig. 6.6) se obtiene partiendo de un ópalo de PS en forma de lámina delgada de esferas de 500 nm. En un primer paso se infiltra completamente con SiO₂, obteniendo, de esta forma, el compuesto SiO₂/PS. A continuación, se recrece sobre éste otra lámina delgada de esferas de PS de 700 nm de diámetro. En este punto, la heteroestructura está formada por un ópalo SiO₂/PS en la parte inferior y un ópalo desnudo con esferas de mayor tamaño en la parte superior. Si a continuación se realiza otra infiltración, el ópalo de la parte superior se llena completamente. Tras la eliminación de las esferas de PS, la estructura final consiste en dos ópalos de sílice inversos con diferente tamaño de esfera apilados en forma laminar.

El significado del proceso queda mucho más claro si seguimos la evolución de la respuesta óptica del sistema tras cada uno de los pasos correspondientes (Fig. 6.7). Comenzando con un ópalo de PS, podemos ver, al infiltrarlo con SiO₂, el ya repetidamente comentado, desplazamiento del pico Bragg hacia mayores longitudes de onda (Fig. 6.7(a)) debido al aumento del índice de refracción promedio del sistema. Al crecer un segundo ópalo encima, los espectros de reflectancia revelan dos picos Bragg bien diferenciados que pueden asociarse a cada uno de los ópalos individuales ya que los parámetros de las dos redes son muy diferentes. Tras la completa infiltración del ópalo superior, su correspondiente pico Bragg se desplaza a mayores longitudes de onda, mientras que el asociado al compuesto SiO₂/PS no sufre variación alguna (Fig. 6.7(b)) al haber alcanzado el grado de infiltración máxima en pasos previos. Después de la

inversión, el espectro de reflexión (Fig. 7.7(c)) corresponde a dos ópalos inversos con diferente tamaño de esfera. En la figura 6.7(d) se muestra una imagen SEM de la estructura final tras el proceso de calcinación, en la que se puede apreciar la ausencia de defectos en la interfase entre los dos ópalos, gracias a la presencia de una fina capa de sílice.

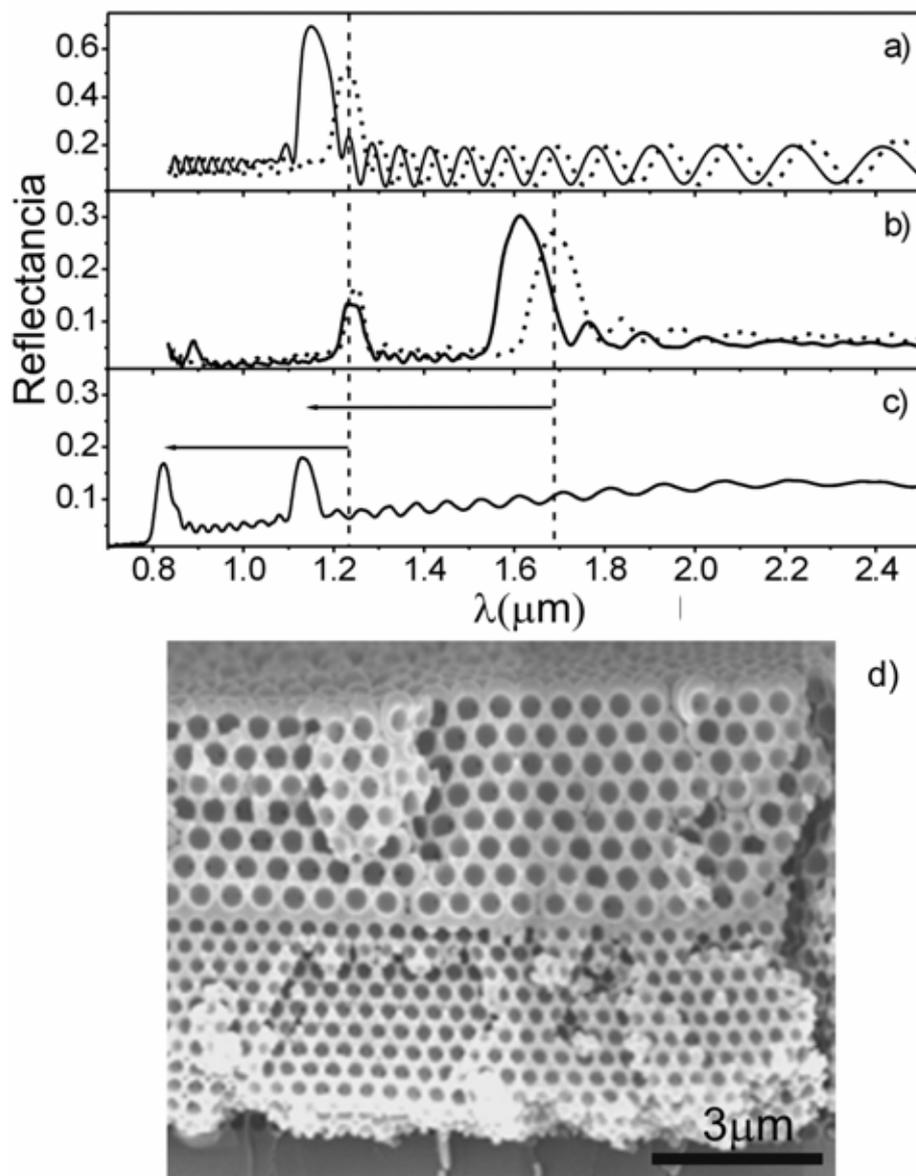


Fig. 6.7. (a) Espectros de reflectancia de un ópalo de esferas de 500 nm, antes (línea continua) y después (línea punteada) de la completa infiltración con sílice. (b) Igual que (a) después de que un segundo ópalo de esferas más grandes (700 nm) haya sido crecido encima del compuesto anterior (línea continua) y después de una nueva infiltración (línea punteada). (c) Espectro de reflectancia de la estructura inversa. (d) Imagen de SEM de la estructura final.

Otra estructura posible, se obtiene si recremos un segundo ópalo de PS con el mismo tamaño de esfera sobre la lámina delgada de sílice, y tras su infiltración, en lugar de calcinar utilizamos un agente líquido para eliminar la matriz polimérica. La capa de sílice que separa los dos ópalos impide la inversión del ópalo inferior. De esta forma, la

nueva estructura resultante estará formada por dos ópalos uno, compuesto SiO₂/PS situado en la parte inferior y otro inverso en la superior, ambos con el mismo parámetro de red y diferente índice de refracción efectivo. El espectro de reflectancia de la estructura resultante se muestra en la figura 6.8 donde, de nuevo, podemos asignar claramente el pico Bragg asociado a cada uno de los ópalos presentes.

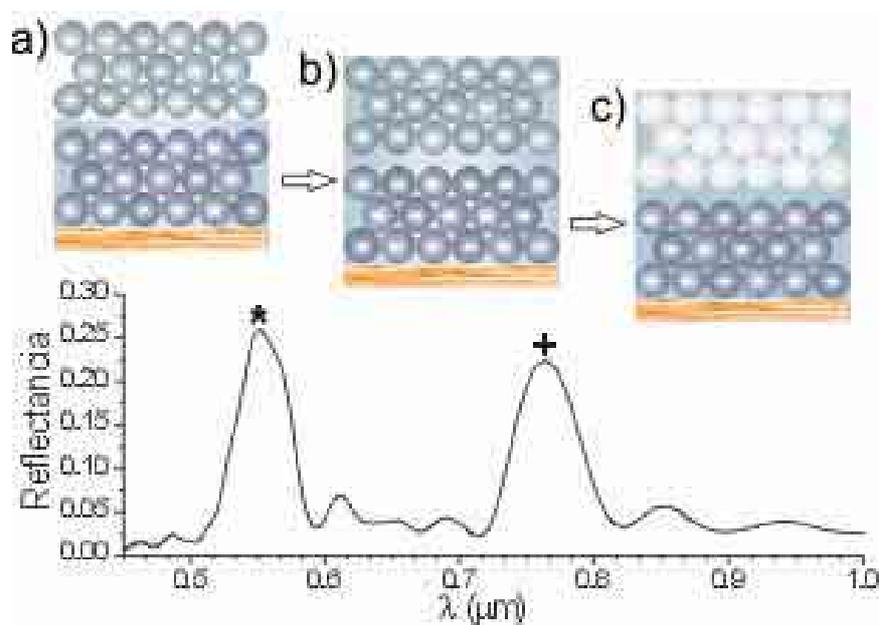


Fig. 6.8. Procedimiento seguido (a) recrear con esferas del mismo tamaño un segundo ópalo de PS sobre la lámina de sílice, (b) infiltrar el ópalo superior con SiO₂, (c) invertir el ópalo superior con agentes líquidos. (d) Espectro de reflectancia de la estructura resultante, donde se distingue el pico Bragg asociado al ópalo compuesto SiO₂/PS (+) y el asociado al ópalo inverso (*).

Hasta este momento, sólo se han estudiado heteroestructuras que muestran la respuesta fotónica correspondiente a cada uno de los diferentes componentes del sistema sin solapamiento entre ellos. En esta situación, la respuesta óptica del sistema completo es simplemente la suma de la asociada a cada uno de los elementos.⁷

6.5 Defectos planares

Ya se comentó en el capítulo 3, que la ruptura de la periodicidad en un cristal fotónico debida a la presencia de un defecto, produce la aparición de estados localizados en el gap.⁹ Cambios en el índice de refracción promedio de la celda unidad causados por la adición o eliminación de material, producen un efecto análogo al que ocurre en un semiconductor al ser dopado con impurezas donadoras o aceptoras. La posición de dicho estado, depende tanto del índice de refracción y volumen del defecto, como de las propiedades del cristal fotónico que lo rodea.

La primera evidencia experimental de la existencia de un estado localizado asociada a la presencia de un defecto en un cristal fotónico, fue mostrada por Yablonovich *et al.*¹⁰ al introducir defectos puntuales en cristales fotónicos tridimensionales (Fig. 6.9) que funcionaban en el rango de las microondas. Posteriormente, Watson *et al.*¹¹ confirmaron este hecho al introducir defectos puntuales

en cristales coloidales, esta vez en el rango del visible. Recientemente, algunos grupos han sido capaces de crear defectos planares en ópalos de esferas de sílice al sustituir el tamaño de las esferas de una o varias capas.¹² El principal problema del estudio, en todos los casos, radica en ser capaces de introducir defectos en la estructura de forma controlada, contrariamente al desorden donde los defectos aparecen de forma incontrolada.

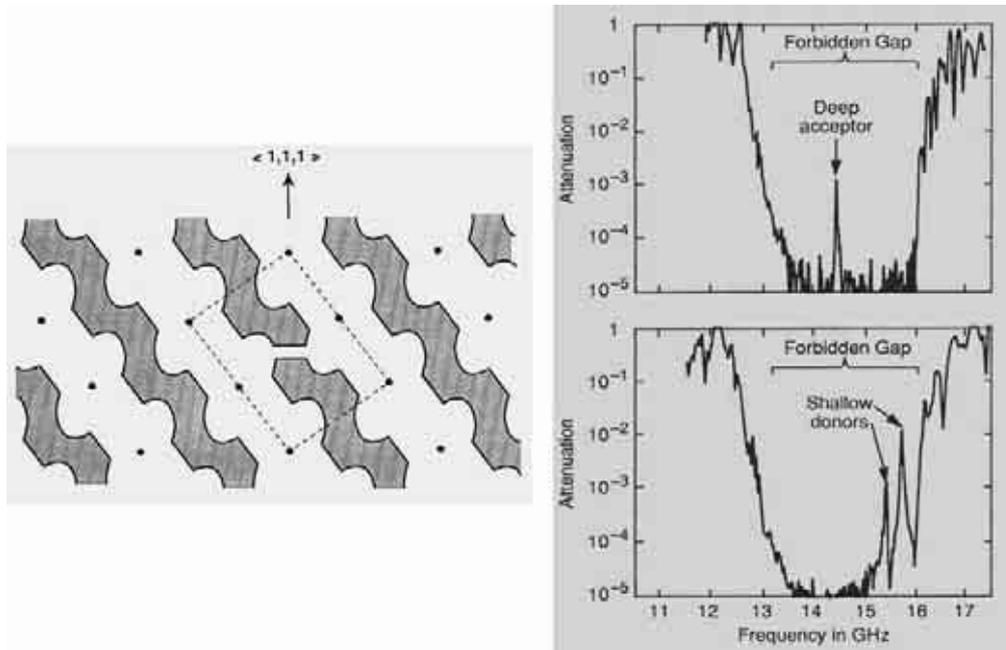


Fig. 6.9. Imagen de la ref 10. Defecto puntual en un cristal fotónico tridimensional.

Utilizando el método de preparación descrito en este capítulo, el insertar un defecto planar en un ópalo es un hecho inmediato, que se obtiene simplemente creando una heteroestructura compuesta por dos ópalos compuestos SiO_2/PS , con el mismo tamaño de esfera, separados por una lámina de sílice de espesor determinado. En este sistema la ruptura de la periodicidad tiene lugar al insertar un volumen de material con un índice de refracción menor que el del entorno que lo rodea. En este caso, se espera que el estado localizado asociado al defecto creado se comporte como un modo donador.¹⁰

En la figura 6.10, se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia de uno de estos sistemas formado por dos ópalos SiO_2/PS de 360 nm separados por una lámina de sílice de 460 nm. Podemos ver la aparición de una resonancia en el pico Bragg asociada con la existencia del defecto, que no está presente en el espectro del ópalo sin defecto. Otro hecho destacable, que diferencia las dos situaciones, es el evidente ensanchamiento del pico Bragg al introducir el defecto. Pese a que no existe una explicación formal para este ensanchamiento, se han encontrado efectos similares en otros sistemas al introducir defectos.¹¹ La imagen de SEM nos muestra la estructura, Ya que la muestra ha sido crecida sobre un soporte de vidrio, la fractura no es de gran calidad. Aun así la lámina de sílice situada entre los dos ópalos se distingue claramente.

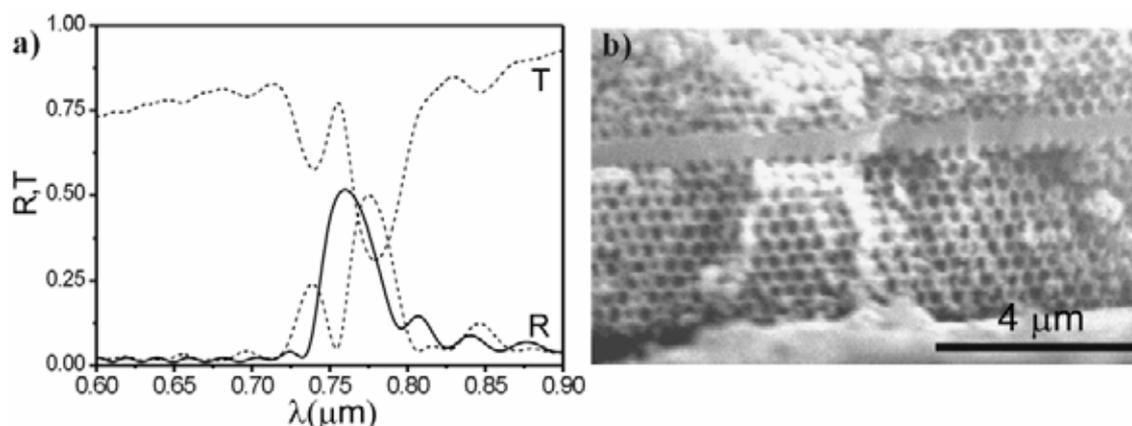


Fig. 6.10. (a) Espectros de reflectancia y transmitancia (líneas punteadas) de una heteroestructura compuesta por dos ópalos SiO_2/PS , separados por una lámina de sílice de 460 nm. El espectro del ópalo sin defecto se ha incluido (línea continua). (b) Imagen de SEM de la estructura.

6.5.1 Dependencia con el espesor. Para estudiar la dependencia de la posición espectral del estado localizado asociado al defecto en función del espesor del mismo, se ha comparado el comportamiento de tres muestras preparadas con esferas de 311 nm de diámetro, compuestas por ópalos de 15 capas a cada lado del defecto. La única diferencia entre las muestras es el espesor de la capa de sílice situada entre ellos. Para que el estudio sea fiable, por la posible aparición de efectos de borde debidos a la finitud de las láminas, comentado anteriormente, es necesario asegurarse de que todas las muestras tengan el mismo número de capas. En la ref. 13 se demuestra, que los cristales fotónicos preparados como láminas delgadas presentan estados localizados mucho más intensos que los cristales gruesos, debido al decaimiento exponencial de la amplitud del modo localizado en el defecto, que difícilmente puede alcanzar los extremos del cristal si éste es demasiado grueso. Para llegar a una situación de compromiso entre los efectos de finitud de la muestra y la aparición de estados localizados bien definidos se decide, que treinta capas (quince a cada lado del defecto) es un valor aceptable. Otro factor importante que hay que mencionar, es que el defecto debe estar colocado en el centro de la muestra (igual número de capas arriba y abajo), para que el estado resonante correspondiente tenga el máximo coeficiente de transmisión (idealmente uno). Si la lámina de sílice se sitúa en otro lugar diferente al centro, el coeficiente de transmisión decrece rápidamente varios órdenes de magnitud.¹³

El espesor de la capa de sílice se controló cambiando en cada caso el número de ciclos y determinado a partir de la inspección detallada de las imágenes de SEM. Los espectros de reflexión muestran que la resonancia emerge del borde superior del gap (bajas longitudes de onda), y se va desplazando hacia menores energías (altas longitudes de onda) recorriendo la banda prohibida, hasta que alcanza el borde inferior de la misma. En este punto, el espesor de la lámina de sílice es, aproximadamente, del mismo tamaño que el diámetro de esfera del ópalo. Este comportamiento había sido predicho teóricamente para un sistema, si no exacto sí muy similar al que aquí mostramos, en el que los dos ópalos se separaban imponiendo al modelo una distancia de separación determinada en cada caso.¹³

Si el grosor del defecto es mayor que el tamaño de las esferas, la resonancia reaparece por el lado de la banda de conducción y el proceso se repite. En la figura 6.11(d), se muestra la posición espectral de la resonancia asociada a un defecto de espesor $1.045a$ (donde a es el parámetro de red) comprobando que es idéntica a la de un defecto de 0.339 . De este resultado se puede concluir que nos encontramos ante un fenómeno que depende de la relación entre el espesor del defecto y el tamaño de esfera, o indirectamente del parámetro de red. Si el tamaño del defecto no sobrepasa un valor umbral, el modo aceptor asociado se sitúa en el continuo de energía encima de la banda de conducción, siendo un estado metaestable.¹⁰

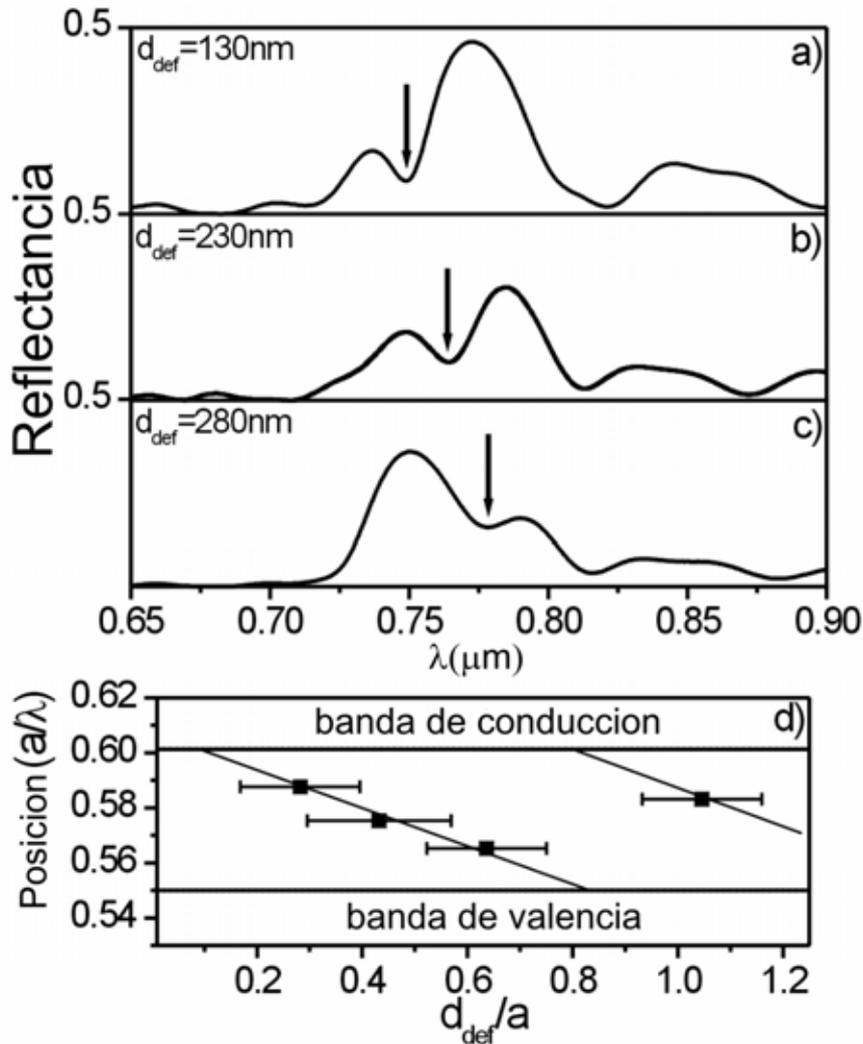


Fig. 6.11. Espectros de reflectancia correspondiente a muestras que contienen un defecto planar consistente en una lámina de sílice de diferente espesor (a) 130 nm, (b) 230nm, (c) 280 nm. (d) Posición del estado localizado al defecto en función del espesor del mismo (en unidades reducidas)

6.5.2. Dependencia con el entorno: Escalabilidad Recordando que la teoría que describe el comportamiento de cristales fotónicos son las ecuaciones de Maxwell, las cuales son escalables, es evidente que el problema que estamos tratando también debe serlo. Para demostrar este hecho, preparamos dos muestras en las que el espesor del defecto es idéntico pero el tamaño de esfera del ópalo es diferente. En la figura 6.12(a) y 6.12(b) vemos que la posición del estado resonante es claramente

diferente. Si, en cambio, comparamos los espectros de dos muestras en las que tanto el tamaño de defecto como el tamaño de esfera son distintos, pero en los que la relación entre el espesor del defecto y el parámetro de red es mantenido constante, vemos (Fig. 6.12 (b) y 6.12(c)) que la posición de la resonancia es coincidente, en consecuencia, quedando demostrada la escalabilidad del problema.

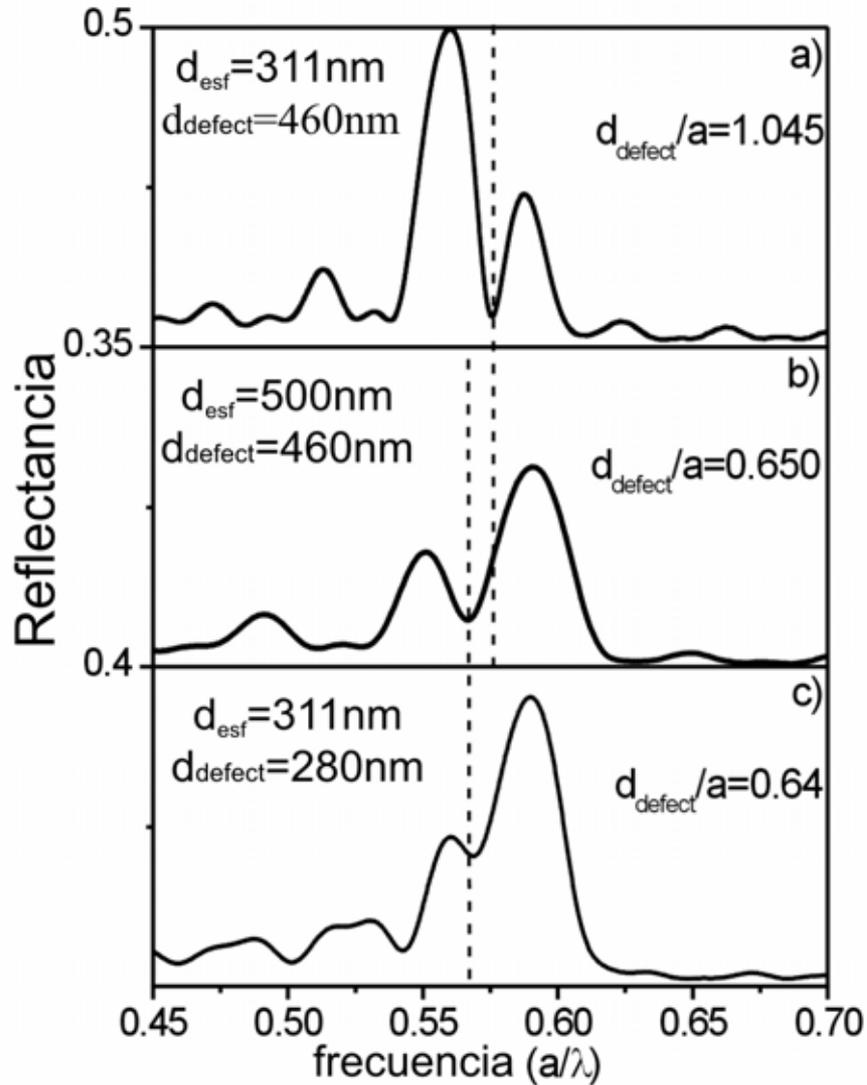


Fig. 6.12. Espectros de reflectancia de un ópalo que contiene un defecto planar de espesor 460 nm. El diámetro de las esferas del ópalo son: (a) 311 nm y (b) 500 nm. (c) igual que (a) y (b) para un defecto planar de 280 nm en un ópalo de esferas de 311 nm. La escalabilidad del problema es evidente, puesto que la posición del estado localizado sólo depende de la relación entre el espesor del defecto y el parámetro de red.

Las estructuras presentadas, aunque no posean un gap fotónico completo, pueden usarse como guías de onda convencionales en las que la luz se transmite por reflexión total interna. Si se sustituye el material utilizado en la infiltración por otro con un índice de refracción mayor (p. ej. silicio o germanio), y así confinar el defecto en un medio con gap fotónico completo, el factor de la cavidad aumentaría produciéndose una mayor localización de los fotones en el defecto. Esto serviría para crear estructuras que pudieran actuar como cavidades láser o como guías de ondas planas, en las que el transporte de luz tuviera lugar por difracción de Bragg.

6.6 Conclusiones

- *En este capítulo se ha mostrado un nuevo método para fabricar heteroestructuras laminares basadas en ópalos. Los sistemas fabricados presentan una respuesta óptica bien definida, que puede ser sintonizada simplemente, eligiendo adecuadamente los parámetros de fabricación.*

- *Se han introducido defectos planares en ópalos probando la existencia de un estado localizado en el gap fotónico asociada al defecto. Se ha realizado un estudio de la variación de la posición de dicho estado en función del espesor del defecto y se ha demostrado la existencia de la escalabilidad del problema exigida por las ecuaciones de Maxwell.*

- ¹ H. Míguez *et al.*, “Mechanical stability enhancement by pore size and connectivity control in colloidal crystals by layer-by layer growth of oxide” *Chem. Comm.* **22**, 2736 (2002)
- ² D. R. Lide, “*CRC Handbook of chemistry and Physics*” CRC Press LLC (2001)
- ³ A. Polman, “Erbium implanted thin film photonic materials” *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997)
- ⁴ O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, “Porous silica via colloidal crystallization” *Nature* **389**, 447 (1997)
- ⁵ B. T. Holland, C.F. Blandford, T. Do, A. Stein, “Synthesis of Highly Ordered Three-Dimensional Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates and Hybrid Composites” *Chem. Mat.* **11**, 795 (1999)
- ⁶ J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals” *Phys. Rev. B.* **68**, 115109, (2003)
- ⁷ P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, “Single Crystal Colloidal Multilayers with Controlled Thickness” *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999)
- ⁸ S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Colloidal crystal films: Advances in Universality and Perfection”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15589 (2003)
- ⁹ K. Sakoda, “*Optical Properties of Photonic Crystals*” pg. 125-146, Springer (2001)
- ¹⁰ E. Yablonovitch *et al.*, “Donor and Acceptor Modes in Photonic Band Structure” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3380 (1991)
- ¹¹ D. Pradhan, I. I. Tarhan and G. H. Watson, “Impurity modes in the optical stop bands of doped colloidal crystals”, *Phys. Rev. B* **54**, 721 (1996)
- ¹² K. Wostyn *et al.*, “Insertion of a Two-Dimensional Cavity into a Self-Assembled Colloidal Crystal” *Langmuir* **19**, 4465 (2003)
- ¹³ V. Karathanost, A. Modinos, N. Stefanous, “Photonic crystals with planar defects”, *J. Phys. Condens. Mater.* **6**, 6257 (1994)

Conclusiones

Ya me voy, mañana vuelvo

necesito descansar.....

(Rosendo Mercado)

- Se ha demostrado la posibilidad de introducir desorden en un ópalo artificial de forma controlada, mediante dopado de la matriz con esferas de mayor tamaño durante el proceso de ensamblaje. El estudio de caracterización óptica nos demuestra que la respuesta óptica de este material fotónico depende tanto de la concentración de dopante como de su tamaño.

La perturbación de la red periódica mediante la intrusión de esferas de dopante de mayor tamaño genera dos tipos de desorden bien diferenciados. Uno de corto alcance localizado alrededor de la esfera de dopante y otro de largo alcance que comienza en la esfera de dopante y se propaga a lo largo del cristal muchas celdas unidad.

Si se mezclan dos poblaciones de esferas del mismo tamaño pero diferente naturaleza química, se pueden obtener aleaciones de gran calidad con propiedades ópticas intermedias a las correspondientes a sus dos componentes individuales.

Mediante el análisis de la respuesta óptica del sistema, comparación con la estructura de bandas y otros cálculos teóricos previos, se ha demostrado la existencia de dos regímenes de localización de la luz, dependiendo del grado de desorden presente en el cristal.

- El estudio óptico de ópalos compuestos silicio/sílice y ópalos de silicio inversos a lo largo de las diferentes direcciones de alta simetría, demostrando la existencia de numerosas bandas prohibidas cuya presencia puede explicarse comparando estos resultados con la correspondiente estructura de bandas.

Se ha demostrado la existencia de una banda prohibida en $0.8 (a/\lambda)$, independiente de la dirección de propagación, que puede ser asociada con la existencia de un gap fotónico completo predicho teóricamente.

-Se ha mostrado el comportamiento de cristales fotónicos basados en ópalos de fosforo de indio y fosforo de galio que pueden tener múltiples aplicaciones tecnológicas. Dichas estructuras tienen un comportamiento fotónico novedoso debido a la morfología peculiar que adopta durante el crecimiento por CVD en el interior de los poros de la matriz de sílice.

Para explicar razonablemente el comportamiento óptico de estos sistemas, se ha propuesto un modelo estructural en el que los poros de la matriz están ocupados por esferas de material de alto índice de refracción interconectadas con cilindros. Esta nueva estructura puede presentar un gap fotónico completo entre la 5ª y la 6ª banda para determinados parámetros estructurales.

- Un nuevo método para fabricar heteroestructuras laminares basadas en ópalos ha sido presentado. Los sistemas fabricados, presentan una respuesta óptica bien definida que puede ser sintonizada, simplemente, eligiendo adecuadamente los parámetros de fabricación.

Con este nuevo método es posible introducir defectos planares en ópalos, demostrando la existencia de un estado localizado en el gap fotónico asociada al defecto. Se ha realizado un estudio de la variación de la posición de dicho estado en función del espesor del defecto y se ha demostrado la existencia de la escalabilidad del problema exigida por las ecuaciones de Maxwell.

APÉNDICE I: Espectrofotómetro de Transformada de Fourier (FTIR)

I.1 Componentes y funcionamiento de un FTIR

Un FTIR consta de tres partes fundamentales: a) una fuente de luz procedente de una lámpara convencional de wolframio, b) un interferómetro de Michelson, c) un detector.

La radiación colimada procedente de la fuente se dirige al interferómetro, donde un divisor de haz transmite el 50% del haz hacia un espejo fijo y refleja la otra mitad hacia un espejo móvil. Los haces respectivos se reflejan en ambos espejos retornando por el mismo camino y se recombinan sobre el divisor. La interferencia entre los dos haces es constructiva o destructiva dependiendo de la diferencia de caminos recorridos, que, a su vez depende de las posiciones relativas del espejo móvil y del fijo. En consecuencia, el haz resultante es un haz de intensidad variable que después de atravesar la muestra continúa su camino hacia el detector. En el equipo se ha utilizado un detector de silicio para las medidas en el espectro visible y un detector de antimonio de indio (InSb) para el rango del infrarrojo cercano. Adicionalmente, el equipo lleva acoplado un microscopio óptico a la salida del interferómetro, que permite la obtención de espectros de zonas de muestra relativamente pequeñas de unos pocos micrómetros de extensión. En la figura I.1 se puede ver un esquema del sistema.

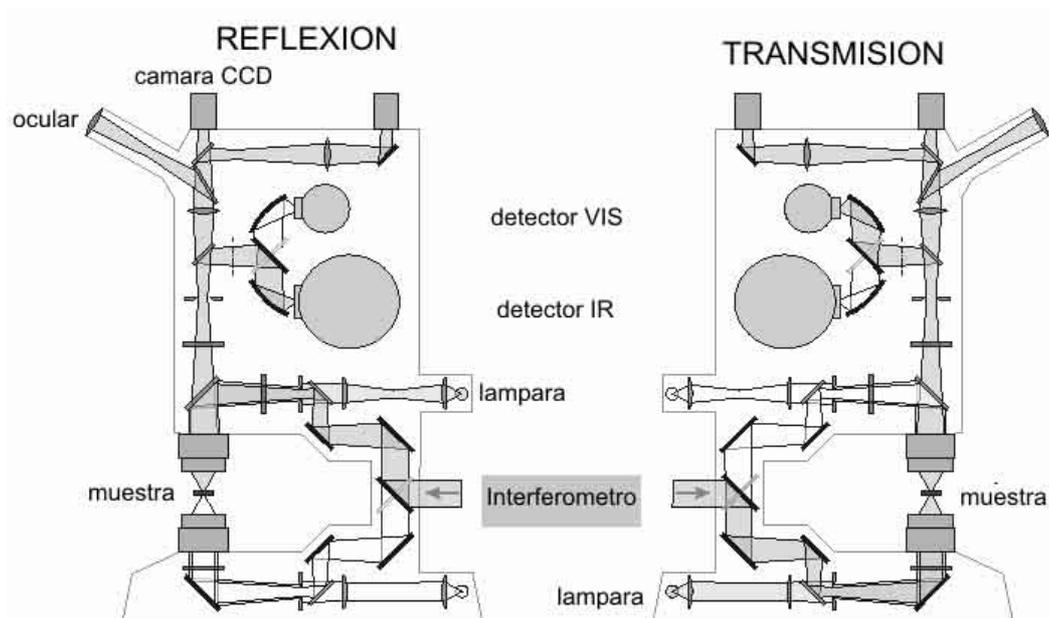


Fig. I.1. Esquema de un FTIR con el microscopio óptico acoplado para las configuraciones de reflexión y transmisión.

El barrido en espectroscopia FTIR, es el desplazamiento mecánico del espejo móvil, no un barrido en frecuencias como en los sistemas de espectroscopia convencionales con monocromador. Matemáticamente, lo que hace el interferómetro es tomar la transformada de Fourier de la luz incidente. Para obtener el espectro final, el ordenador toma la transformada inversa de Fourier del interferograma.

I.3 Ventajas de un espectrómetro FTIR

1- *Simplicidad mecánica.* El único componente que está en continuo movimiento es el espejo móvil, lo que implica poco desgaste del equipo y alta fiabilidad.

2- *Elevada sensibilidad del espectrómetro y rapidez en las medidas (ventajas de Fellgett).* Dada que la señal procedente del interferómetro es multicompleja, incluso a velocidades bajas del espejo móvil, un barrido se obtiene en muy poco tiempo. Para incrementar la relación señal/ruido (calidad del espectro) es posible realizar muchos barridos y promediar las señales obtenidas en cada uno. Adicionalmente se puede monitorizar la cinética.

3- *Mayor flujo de energía.(ventaja de Jaquinot).* En el sistema no se utilizan rendijas, por lo que la intensidad de la fuente de excitación sólo queda limitada por el tamaño de los espejos.

4- *Láser como referencia interna. (ventaja de Connes).* La posición del espejo móvil se controla con un láser He-Ne. La longitud de onda de este láser, perfectamente conocida, se utiliza como patrón de referencia de alta precisión que elimina tener que recurrir a cualquier tipo de calibración externa.

I.4 Consideraciones en espectroscopia FTIR

Muestreo del interferograma. La posición de cada punto en el interferograma debe conocerse con toda exactitud, y deben coincidir las posiciones del espejo móvil para todos los barridos que se promedien.

Resolución. En espectroscopia FTIR la medida se efectúa en el dominio temporal, mientras que la representación final del espectro se hace en el dominio de frecuencias. Para determinar la resolución hay que considerar tanto los parámetros que intervienen en el dominio temporal como en el dominio de frecuencias. En el dominio temporal, la resolución es igual a la inversa de la máxima diferencia de paso óptico. En el dominio de frecuencias, y aplicando el teorema de Nyquist, será necesario que el número de puntos transformados sea el doble de los puntos que se requieran en el espectro final de frecuencias.

Apodización. Matemáticamente la transformada de Fourier involucra integrales de cero a infinito, mientras que el interferograma es finito o truncado. La apodización consiste en multiplicar el interferograma por una función diseñada para reducir los efectos del truncado. La más utilizada es la función de Happ-Genzel.

Corrección de fase. Durante la medida, el nivel de ruido queda limitado por el ruido del detector. Para minimizar este ruido se utilizan filtros electrónicos que introducen una fase adicional que no es constante con la frecuencia. Para corregir esta desviación, se calcula una transformada con unos pocos puntos a partir de los cuales se calcula una matriz de fase que se supone la verdadera para el espectro.

Procesado de datos. Tras la corrección de fase, los datos se hallan en forma de un espectro de haz simple, por lo que es necesario dividir este espectro por el de un fondo de referencia. Para hacer esta división es importante que la velocidad del espejo, los filtros y función de apodización sean los mismos para ambos.

APÉNDICE II: Métodos para el cálculo de la estructura de bandas

Ya hemos comentado que en esta Memoria se ha utilizado el método de la expansión en ondas planas para calcular la estructura de bandas de los sistemas. Sin embargo, existen otros métodos que en ocasiones y dependiendo del sistema que se trate pueden aportar mejores resultados. Los métodos utilizados, se agrupan en: Métodos que trabajan en el “dominio de frecuencias” como la aproximación de ondas planas, en los que los campos se descomponen en una base truncada en estados con frecuencia definida. Las variantes dependen de la base utilizada para descomponer los campos y los algoritmos utilizados para resolver el problema de autovalores. Los métodos que trabajan en el “dominio de tiempo”, simulan la dependencia temporal de las ecuaciones de Maxwell en una malla discreta mediante algoritmos de dominios diferenciales de tiempo finitos (FDTD del inglés finite-difference time-domain), calculando la transformada de Fourier de la variación temporal de la respuesta del sistema. La principal ventaja de estos métodos es que se pueden simular problemas dinámicos.

A continuación describimos con más detalle los métodos más importantes.

II.1 Aproximación escalar

En la aproximación escalar, los campos se descomponen en ondas planas y se obvia el carácter vectorial de las ondas electromagnéticas que son tratadas como campos escalares, simplificando en gran medida las ecuaciones resultantes.

Esta aproximación se puede simplificar todavía más si en el desarrollo se utiliza exclusivamente una onda plana. De esta forma la expansión de Fourier de la constante dieléctrica se puede expresar como $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(G_0) + \epsilon(G_{h,k,l})e^{iG_{h,k,l}r}$ donde h,k,l son los índices de la dirección que se está estudiando, y el resto de términos son despreciados. El problema de autovalores no es más que la diagonalización de una matriz 2×2 que puede ser resuelto analíticamente.

Este método no es válido para sistemas donde el contraste índices es alto, ni para bandas de alta energía. Además, al despreciar el carácter vectorial de las ondas, los efectos de polarización no se tienen en cuenta. Sin embargo debido a su sencillez es un método ideal para obtener información básica sin tener que recurrir a cálculos complicados.

II.2. Metodo de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)

Este método fue desarrollado independientemente por Korringa¹ y Konh y Rostoker,² y no es más que una adaptación de un método utilizado para calcular estructuras de bandas electrónicas.

El método está basado en la expresión integral de las ecuaciones de Maxwell en términos de la función de Green. El campo vectorial es expandido en una base truncada de armónicos esféricos. Este método tiene la ventaja que para centros dispersores esféricos la convergencia es muy rápida, por lo que es ideal para modelar sistemas donde centros dispersores esféricos estén separados. Sin embargo, pierde eficacia al simular sistemas donde los planos de esferas o las esferas mismas (ej ópalo sinterizado)

estén interpenetrados y la simetría esférica se rompe. Tampoco es capaz de reproducir los resultados de altas energías. Existe una variante de este método, permite el cálculo de espectros de reflexión y transmisión de cristales fotónicos finitos.³

II. 3. Método de la matriz de transferencia (TMM del inglés Transfer Matrix Method)

El TMM fue desarrollado por Pendry *et al.*⁴ para calcular los espectros de transmisión y reflexión de un cristal fotónico. El espacio se divide en pequeñas celdas, para las cuales se calcula la matriz de transferencia relacionando las amplitudes de los campos a un lado de la celda con los del otro lado. Se puede decir que este método es un híbrido entre los métodos que trabajan el dominio de tiempo y los que trabajan en el dominio de frecuencias. El TMM, es especialmente atractivo cuando la estructura se puede descomponer en componentes más fácilmente resolubles, o cuando la constante dieléctrica depende fuertemente de la frecuencia como en el caso de los metales o en los bordes de absorción electrónicos de los materiales.

¹ J. Korryng “On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal” *Physica* **13**, 392 (1947)

² W. Kohn, N. Rostoker “Solution of the Schrodinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium” *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954)

³ A. Modinos, N. Stefanou, V. Yannopapas “Applications of the layer-KKR method to photonic crystals” *Opt. Express.* **8**, 197 (2001)

⁴ J. B. Pendry, A. Mackinnon “Calculation of Photon Dispersion-Relations” *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2772 (1992)

APÉNDICE III: Propagación de la luz en medios turbios*

III.1. Dispersión simple

La dispersión de la luz por un solo obstáculo es, de por sí, un problema complicado¹ que no siempre puede ser resuelto exactamente. La luz incidente produce la polarización del obstáculo que genera un nuevo campo electromagnético que se propaga en todas las direcciones del espacio. El campo resultante total es, por lo tanto, el resultado de un complejo proceso de interferencia entre la luz incidente y la dispersada. La intensidad de la luz dispersada viene dada por la expresión $I_{\text{dis}}=I_{\text{inc}}\sigma$, donde σ es la sección eficaz de dispersión del obstáculo. Sin embargo, para obstáculos cuyo tamaño sea mucho mayor o mucho menor que la longitud de onda incidente, se puede encontrar una solución sencilla. Podemos diferenciar tres regímenes diferentes dependiendo del tamaño del objeto (d) relativo a la longitud de onda de la luz incidente (λ).

Para $d \gg \lambda$, estamos en lo que se conoce como el límite de la óptica geométrica, donde la dispersión se describe con las leyes de Snell para la reflexión y la refracción, y los coeficientes de Fresnel para la amplitud de la onda dispersada.

En el caso de que $d \ll \lambda$ o límite de Rayleigh, tan sólo el dipolo inducido por la luz incidente sobre la partícula contribuye a la dispersión. En este límite la sección eficaz de dispersión es proporcional a $1/\lambda^4$. Esta dependencia fue obtenida por Lord Rayleigh en 1871 para tratar de explicar el color azul del cielo.

Cuando $d \approx \lambda$ nos encontramos en el régimen de Mie y el problema se torna bastante más complicado. Tan sólo es posible encontrar una solución exacta para partículas con geometría esférica. Mie en 1908 encontró soluciones adecuadas al problema descomponiendo la partícula en elementos infinitesimales de volumen cada uno de los cuales actuaba como un dispersante Rayleigh de forma simultánea. La solución de Mie es una expresión analítica de forma complicada que contiene una suma de funciones de Bessel y potenciales de Hertz.

III. 2 Dispersión múltiple y difusión de luz

El concepto fundamental en la descripción de la dispersión múltiple es el recorrido libre medio (l), que se define como la distancia promedio que recorre la luz entre dos dispersiones consecutivas. En un medio turbio, puede ser expresado en

primera aproximación como $l \approx \frac{1}{\rho\sigma}$ donde ρ es la densidad de partículas dispersantes.

Esta aproximación sólo es estrictamente válida cuando la densidad de centros dispersores es pequeña (dispersión diluida). Cuando la luz se propaga en este tipo de medios lo hace siguiendo trayectorias aleatorias con pasos de longitud l si la dispersión

* Un medio turbio se define como aquel medio que ha perdido su transparencia debido a procesos de dispersión múltiple.

es isótropa. Que la dispersión sea isótropa significa que la luz pierde información sobre su dirección de procedencia tras cada dispersión. Cuando estudiamos la propagación de una onda entre dos puntos, hay que tener en cuenta todas las posibles trayectorias. Si al computar la intensidad final de la onda obviamos los términos de interferencia entre las diferentes trayectorias, el transporte puede ser descrito con bastante precisión por medio de la ecuación de difusión con el coeficiente de difusión

$$D = \frac{1}{3}vl \quad (\text{III. 1})$$

con v la velocidad de propagación de la luz en el medio. Para el caso en el que no se pueda prescindir de los términos de interferencia el problema se complica muchísimo.

¹ M. Born, E. Wolf "*Principles of Optics*" Cambridge University Press, Cambridge (1980)

APÉNDICE IV: Modelos de infiltración

A lo largo de este trabajo, se ha podido comprobar que la estructura de bandas de un ópalo compuesto, o de su correspondiente estructura inversa, está fuertemente determinada por la morfología del material infiltrado en los poros de la matriz de esferas. Para resaltar esta dependencia, se van a comparar las predicciones para los dos modelos más sencillos de infiltración: El modelo homogéneo y el modelo laminar. Veremos que, incluso para este caso, si los índices de refracción de los materiales que componen el sistema son suficientemente altos se pueden encontrar grandes diferencias entre ambos modelos, tanto en la anchura del pico Bragg como en su posición en función del grado de infiltración.¹

En el modelo homogéneo se supone que los espacios interparticulares de las esferas de la matriz de un cristal fotónico se rellenan con un material cuyo índice de refracción es un promedio del material infiltrado y del aire.

$$n_{\text{hom}} = (f \cdot \varepsilon_{\text{med}} + (1 - f) \cdot \varepsilon_{\text{aire}})^{1/2} \quad (\text{II. 1})$$

donde f es el factor de llenado del poro y ε_{med} y $\varepsilon_{\text{aire}}$ las constantes dieléctricas del material infiltrado y del aire, respectivamente. Según este modelo un aumento en el grado de infiltración se traduce simplemente en un aumento en el índice de refracción del medio donde están embebidas las esferas, ignorando el posible cambio en la topología.

En el modelo laminar se supone, por el contrario, que el material infiltrado crece de forma uniforme recubriendo las esferas de la matriz con capas de radio creciente con el grado de infiltración que reproducen su topografía mientras que los poros residuales están llenos de aire. El cálculo del factor de llenado a partir del radio de la corteza no es inmediato y para su determinación se suele recurrir al método de Montecarlo.²

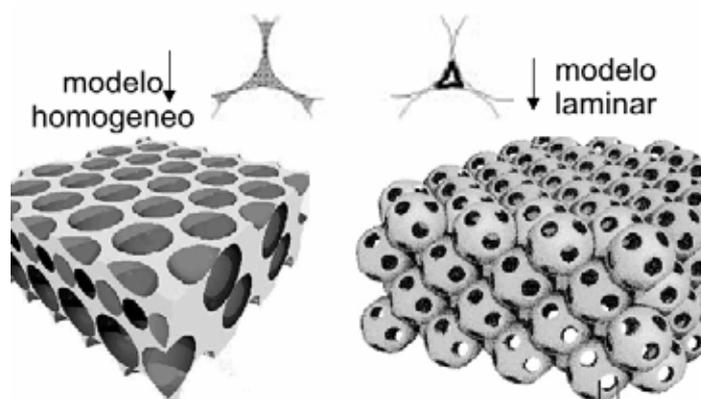


Fig. IV.1. Comparación de los modelos homogéneo y laminar.

En la figura IV.2 se muestra la evolución de los bordes del primer pseudogap predichas por ambos modelos en función del factor de llenado, para un ópalo de esferas de sílice ($n_{\text{SiO}_2}=1.43$) infiltrado con InP ($n_{\text{InP}}=3.1$).

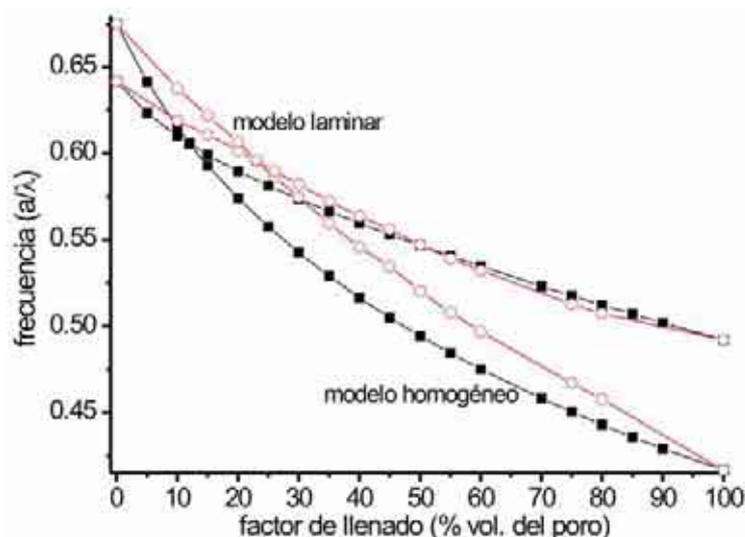


Fig. IV. 2. Evolución de los bordes del primer pseudogap al aumentar el grado de infiltración para un ópalo de esferas de sílice infiltrado con InP. Comparación entre las predicciones del modelo homogéneo y del modelo laminar.

Ambos modelos predicen una tendencia similar, es decir, al aumentar el grado de infiltración el pico Bragg se desplaza hacia menores energías mientras que su anchura va disminuyendo hasta alcanzar un mínimo para luego volver a crecer de nuevo. Este mínimo tiene lugar para un factor de llenado tal, que el índice efectivo de los poros es coincidente con el de las esferas de la matriz y, por lo tanto, el sistema se comporta como un medio homogéneo y no como un cristal fotónico. Sin embargo, esto sólo es estrictamente cierto para el caso del modelo homogéneo ya que, aunque el índice de refracción efectivo de los poros se iguale al de las esferas, en el modelo laminar el material sigue estructurado en forma periódica. Esto se pone de manifiesto al comprobar que siguen apareciendo gaps a altas energías.² Lógicamente las predicciones de ambos modelos convergen para factores de llenado altos.

Con este ejemplo se pretende ilustrar la importancia en la elección correcta del modelo de crecimiento a la hora de comparar cálculos teóricos y resultados experimentales.

¹ A. Blanco *et al.*, “Photonic Band Gap Properties of CdS-in Opal Systems” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3181 (2001)

² F. García-Santamaría “Photonic crystals based on silica microspheres” Tesis doctoral por la Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias (2003)

