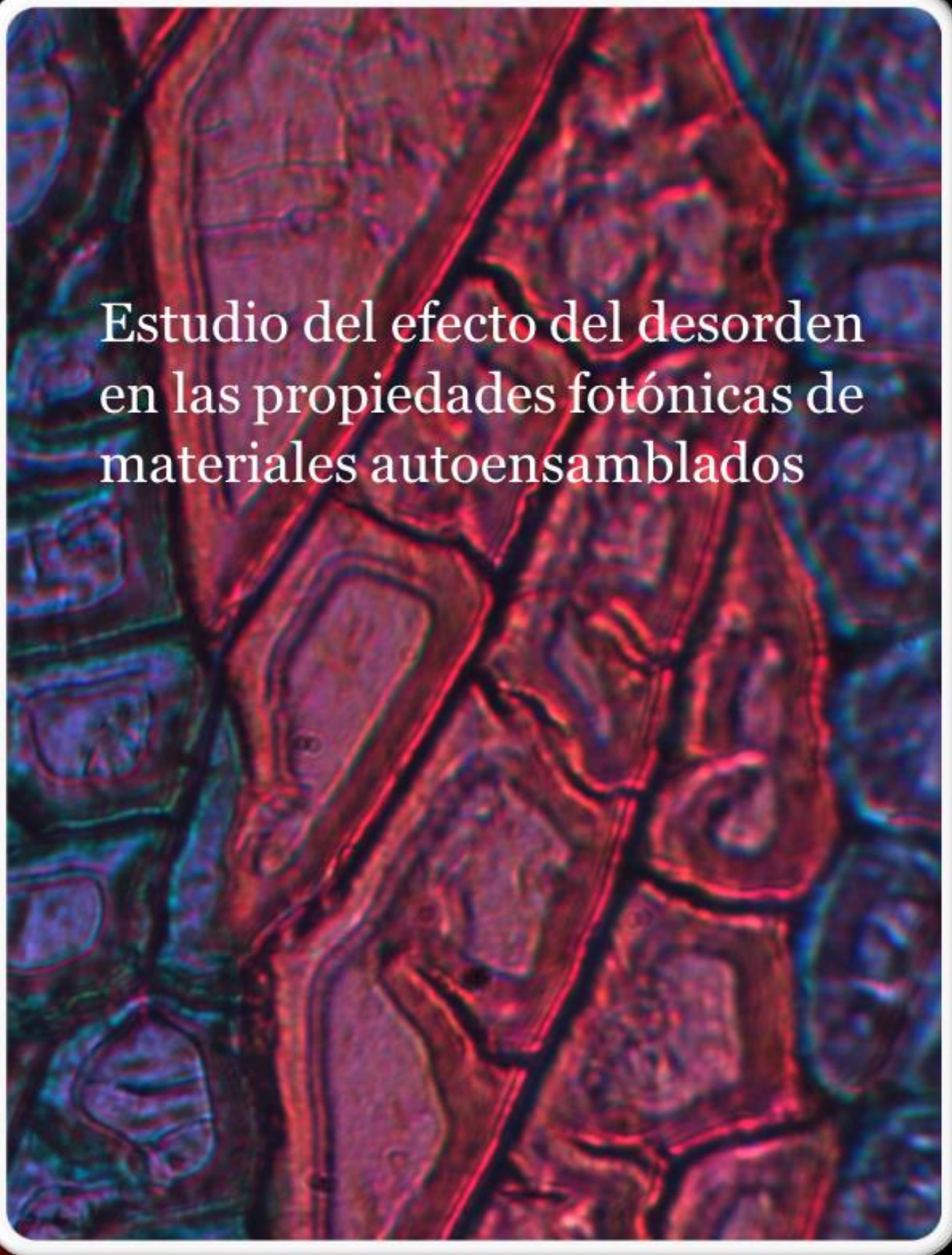


Estudio del efecto del desorden en las propiedades fotónicas de materiales autoensamblados

Ph.D. Tesis

Jose Ángel Pariente González

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Estudio del efecto del desorden en las propiedades fotónicas de materiales autoensamblados

Memoria presentada para obtener el grado de doctor en Materiales Avanzados y Nanotecnología por:

Jose Ángel Pariente González

Tesis dirigida por:

Dr. Álvaro Blanco Montes

Prof. Ceferino López Fernández

Tutor:

Luis Viña Liste

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Diciembre 2020

“Una rosa, si es una rosa, es una rosa.”

Adolf Huxley

“Las preguntas que no podemos contestar son las que más nos enseñan. Nos enseñan a pensar. Si le das a alguien la respuesta, lo único que obtiene es cierta información. Pero si le das una pregunta él buscará sus propias respuestas. Así, cuando encuentre las respuestas las valorará más. Cuanto más difícil es la pregunta más difícil es la búsqueda. Cuanto más difícil es la búsqueda más aprendemos. Una pregunta imposible…”

Patrick Rothfuss

A la memoria de mi madre y de mi abuela.

Sumario

Esta tesis es el resultado de 4 años de investigación en materiales autoensamblados realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) perteneciente a la Agencia Estatal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Está especialmente dedicada al estudio del desorden en estructuras periódicas autoensambladas en la microescala. Este trabajo ha sido desarrollado en el grupo de Cristales Fotónicos, bajo la supervisión del Prof. Ceferino López y el Dr. Álvaro Blanco. La tesis ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), actualmente el Ministerio de Asuntos Económicos y Transformación Digital (MINECO), dentro del marco de las ayudas para contratos predoctorales para la formación de doctores (FPI-2016).

Las muestras aquí descritas fueron fabricadas en los laboratorios del grupo de Cristales Fotónicos localizado en el ICMM-CSIC. El trabajo realizado durante el desarrollo de la tesis doctoral, parte del cual no se describe en esta tesis en aras de la finitud, ha dado lugar a los siguientes artículos:

1. Pariente, J. A.; Bayat, F.; Pecharomán, C.; Blanco, A.; García-Martín, A.; López, C. “Percolation in Photonic Crystals Revealed by Fano Resonance”. **2016**, No. Icmm, 23–27. http://arxiv.org/abs/1607.08890

2. Pariente, J. Á.; Caselli, N.; Pecharromán, C.; Blanco, Á.; López, C. “Vacancies in Self-Assembled Crystals: An Archetype for Clusters Statistics at the Nanoscale”. **2020**, *2002735*, 1–6. https://doi.org/10.1002/smll.202002735.

Otros:

3. Gil-Herrera, L. K.; Pariente, J. A.; Gallego-Gómez, F.; Gándara, F.; Juárez, B. H.; Blanco, Á.; López, C. "Hierarchically Porous Carbon Photonic Structures". *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *1703885*, 1703885. https://doi.org/10.1002/adfm.201703885.

4. Avci, C.; Imaz, I.; Carné-Sánchez, A.; Pariente, J. A.; Tasios, N.; Pérez-Carvajal, J.; Alonso, M. I.; Blanco, A.; Dijkstra, M.; López, C.; Maspoch, D. "Self-Assembly of Polyhedral Metal-Organic Framework Particles into Three-Dimensional Ordered Superstructures". *Nat. Chem.* **2018**, *10* (1), 78–84. https://doi.org/10.1038/NCHEM.2875.

5. Avci, C.; Liu, Y.; Pariente, J. A.; Blanco, A.; Lopez, C.; Imaz, I.; Maspoch, D. "Template-Free, Surfactant-Mediated Orientation of Self-Assembled Supercrystals of Metal-Organic Framework Particles". Small 2019, 1902520, 1902520. https://doi.org/10.1002/smll.201902520.

6. Jaramillo-Fernandez, J.; Whitworth, G. L.; Pariente, J. A.; Blanco, A.; Garcia, P. D.; Lopez, C.; Sotomayor-Torres, C. M. "A Self-Assembled 2D Thermofunctional Material for Radiative Cooling". *Small* **2019**, *15* (52), 1–9. https://doi.org/10.1002/smll.201905290.

Presentaciones en congresos nacionales e internacionales:

1. Pariente, J. A.; Blanco, A.; López, C. "Finely controlled transition from photonic crystals to photonic glasses". ImagineNano 2015, 11-13 Marzo, Bilbao, España. **Oral y póster**.
2. Pariente, J. A.; Bayat, F.; Pecharomán, C.; Blanco, A.; García-Martín, A.; López, C. "Percolation in Photonic Crystals Revealed by Fano Resonance". Conferencia Española de Nanofotónica 2016, 20-22 Junio, Valencia, España. **Oral y póster.**
3. Pariente, J. A.; Bayat, F.; Pecharomán, C.; Blanco, A.; García-Martín, A.; López, C. "Percolation in Photonic Crystals Revealed by Fano Resonance". Science Camp 2017, 25-28 Julio, Londres, Reino Unido. **Póster.**
4. Pariente, J. A.; Bayat, F.; Pecharomán, C.; Blanco, A.; García-Martín, A.; López, C. "Bragg transform into Fano in disordered photonic crystals". Conferencia Española de Nanofotónica 2018, 3-5 Octubre, San Sebastián, España. **Póster.**

Contenidos

Sumario **vii**

Índice **xi**

Glosario **xiii**

I Introducción y conceptos clave **1**

1.1 Autoensamblado coloidal 3

1.2.1 Bloques de construcción 3

1.2.2 Técnicas de autoensamblado . . . 5

1.2 Redes periódicas dieléctricas: cristales fotónicos 7

1.2.1 Modificando el esparcimiento: de Mie a Bloch 8

1.2.2 Ópalos artificiales 13

1.3 Transición de fase geométrica 14

1.4 Asimetría espectral: la resonancia de Fano - 17

1.5 Esquema de la tesis. 20

I Transiciones de fase en materiales autoensamblados 23

2 Estudio de la sedimentación natural de esferas duras mediante la difracción de luz en tiempo real

2.1 Introducción 25
2.2 Parámetros que definen la sedimentación natural 26
2.3 Preparación de las suspensiones coloidales . 29
2.4 Fases de la sedimentación natural de esferas duras 31
2.5 Caracterización del sedimento y simulación teórica de las bandas fotónicas del cristal . . 35
2.6 Difracción de luz en tiempo real de la sedimentación natural de esferas duras . . . 38
2.6.I Estabilización coloidal . . 39
2.6.II Nucleación y cristalización. . 39
2.6.III Crecimiento del cristal . . 43
2.6.IV Extracción del agua . . . 44
2.6.V Congelación del sedimento . 44
2.6.VI Compresión por evaporación . 46
2.6.VII Secado del ópalo . . . 46
2.7 Conclusiones 47

3 Estadística de racimos en cristales dopados con vacantes

3.1 Introducción 49
3.2 Fabricación de los CDVs . . . 51
3.3 Inspección por SEM de los CDVs . . 55
3.4 Morfologías de los racimos de vacantes: *animales* 56
3.5 Procesamiento de imágenes de SEM: estadística de racimos 58
3.6 Dimensionalidad y afinidad de las vacantes . 62
3.7 Distribución de los racimos de vacantes . 65
3.8 Conclusiones 67

II Estudio de las propiedades fotónicas de estructuras autoensambladas con defectos aleatorios

4 Caracterización del esparcimiento de luz en los cristales dopados con vacantes

4.1 Introducción 71
4.2 Caracterización óptica de los CDVs . . 72
4.3 Estudio de la extinción en función del desorden 75
4.4 Difusión y ley de Lambert-Beer . . . 78
4.5 Estudio del esparcimiento de la luz mediante el recorrido libre medio en los CDVs . . 82
4.6 Conclusiones 85

5 Asimetría espectral en los cristales dopados con vacantes

5.1 Introducción 87
5.2 Propiedades fotónicas de los CDVs . . 89
5.3 Descripción de la asimetría espectral en términos de la resonancia de Fano . . 92
5.4 Robustez de la asimetría espectral . . 95
5.5 Variación de la asimetría espectral con el espesor de los CDVs 98
5.6 Resonancia de Fano y percolación . . 100
5.7 Asimetría espectral en CFs infiltrados . . 103
5.8 Conclusiones 107

III Apéndices

Bibliografía

Conclusiones generales

Agradecimientos

Glosario

Algunas de las siglas o términos utilizados durante la tesis provienen del inglés por lo que aquí se especificarán cuáles de ellos no se han traducido por motivos del lenguaje. Además se proveerá una lista de abreviaciones utilizadas en los capítulos para facilitar su lectura:

ADN	Ácido desoxirribonucleico
ARN	Ácido ribonucleico
MIT	Massachusetts Institute of Technology (Instituto de Tecnología de Massachusetts)
MOF	Metal organic framework (red metal-orgánica)
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
LB	Langmuir-Blodgett
pH	Potencial de hidrógeno
CF	Cristal fotónico
EM	Espectro electromagnético
VF	Vidrio fotónico
hcp	Hexagonal close packed (Red hexagonal compacta)
fcc	Face centered cubic (Red cúbica centrada en las caras)
gap	palabra en inglés utilizada para describir la brecha que se abre entre las bandas de algunas estructuras semiconductoras o fotónicas.
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopio electrónica de barrido)
CDV	Cristal fotónico dopado con vacantes
HR	Humedad relativa

MPB	*MIT Photonic Bands*
FWHM	Full width half máxima (Anchura a media altura)
ML	Monolayer (Monocapa)
SWA	Scalar Wave Aproximation (Aproximación de onda escalar)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
FFT	Fast Fourier Transform (Transformada rápida de Fourier)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Transformada de Fourier Infrarroja)
FP	Fabry-Perot
FIB	Focused Ion Beam (Haz de iones enfocado)
ALD	Atomic Layer Deposition (Deposición de Capa Atómica)
ZnO	Óxido de Zinc

1

Introducción

El ser humano ha buscado siempre inspiración en la naturaleza con el propósito de desarrollar nuevas tecnologías que le permitan mejorar su calidad de vida. Desde el descubrimiento del fuego hasta la conquista de los cielos han transcurrido cientos de miles de años en los que la humanidad ha ido aprendiendo, e implementando, los recursos que la madre naturaleza le ha ido mostrando. Dos de los más destacados son, posiblemente, la organización de la materia y el control de la luz, cuya relación, aunque explotada a lo largo de la historia, no ha sido dilucidada hasta hace menos de un siglo. La importancia del primero radica en que determina la mayoría de las propiedades físicas del sistema, mientras que el segundo supone una revolución tecnológica la cual vivimos en la actualidad.

La naturaleza encuentra constantemente innovadoras formas de lograr la estructuración de la materia con aparente simplicidad. Uno de los ejemplos más recurrentes es el autoensamblado,[1] cuya disposición de los componentes permite el desarrollo de sistemas complejos sin necesidad de una intervención externa. Quizá el ejemplo más icónico sea el de la molécula de ADN, cuya estructuración fue propuesta por Watson y Kirk, con los datos proporcionados por Franklin, en 1953.[2] El ADN es una molécula bicatenaria, esto es, sus componentes se ensamblan en cadenas antiparalelas formando una doble hélice. Su organización se produce en secuencias, las cuales constituyen la unidad fundamental, física y funcional donde se codifica la información, es decir, los genes. La información contenida en los genes se emplea para generar el ARN, y las proteínas, que no son más que los "bloques de construcción" que forman los orgánulos, uno de los componentes de las células. Este ilustrativo ejemplo proporciona una sencilla idea sobre cómo la naturaleza ha explotado el autoensamblado y la organización de la materia. La

amplitud al definir el autoensamblado extiende su uso a multitud de campos tales como: el estudio de procesos físicos fundamentales,[3] la ciencia de materiales,[4] la detección,[5] o la captación de energía,[6] por nombrar tan sólo algunos, en los cuales se han invertido ingentes esfuerzos por mimetizar y aprender a controlar este fenómeno de la naturaleza.[7]

Los dos rasgos más característicos del autoensamblado son el tipo de estructuración y la longitud de escala de sus componentes,[8] siendo posible definir muchos otros dependiendo del campo en el que se aplique. Dejando a un lado el primero, del que hablaremos extensivamente a lo largo de toda la tesis, la escala queda determinada por el tamaño de sus componentes, comúnmente conocidos como “bloques de construcción”, cuyo rango permite incluir, en principio, cualquier longitud.[9] En este sentido, el autoensamblado está presente en el ADN, tal y como se acaba de mencionar, en partículas nanométricas, en canicas, o incluso, en globos de helio, experimento realizado por el grupo de Autoensamblaje del MIT,[10] cuyos esfuerzos por explotar las propiedades del ensamblado en la macroescala están logrando importantes resultados (Figura 1.1).

En lo sucesivo, en esta introducción se describirá el autoensamblado coloidal, especificando distintos métodos y componentes utilizados para su estructuración. Como veremos, el ensamblado de redes de esferas dieléctricas da lugar a estructuras comúnmente conocidas como cristales fotónicos. El comportamiento de la luz en dichas estructuras será descrito y comparado con el caso particular de una única esfera dieléctrica, y de un conjunto desordenado de las mismas. Para finalizar se introducirán brevemente los conceptos de percolación y de la resonancia de Fano los cuales serán útiles a lo largo de esta memoria.

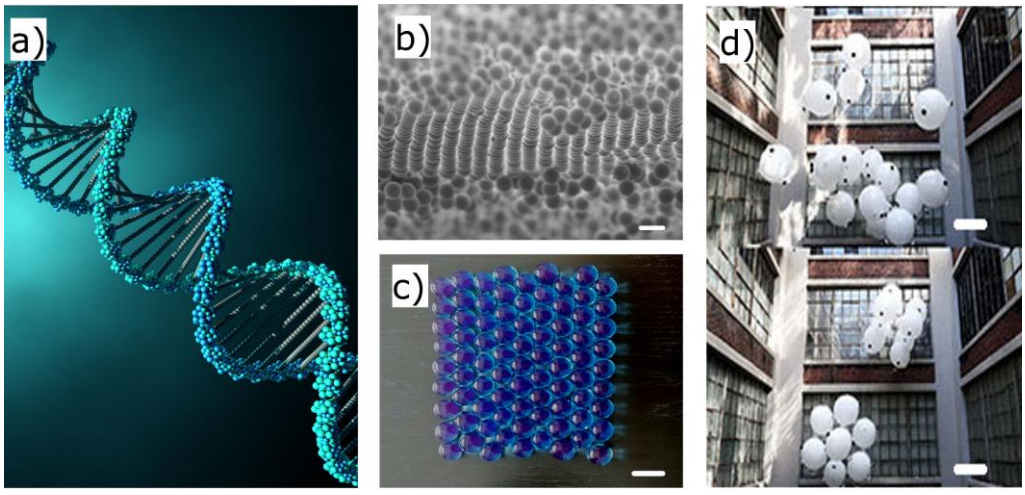


Figura 1.1. Ejemplos de autoensamblado en diversas escalas. Ilustración esquemática de una molécula de ADN, partículas micrométricas, canicas o globos de helio, adaptado de [10]. Las barras de escala son: 2.5 μm (b), 5 cm (c) y 1 m (d).

1.1 Autoensamblado coloidal

Uno de los mayores exponentes de autoensamblado son los sistemas coloidales.[11] Todo aquel que haya paseado durante un día nebuloso, haya limpiado el polvo, se haya afeitado con espuma o haya preparado un café, ha interactuado irremediablemente con un coloide. En su ubicuidad radica su importancia, ya que el entendimiento de los fenómenos subyacentes en dichos sistemas da lugar a avances tecnológicos en casi cualquier área: desde faros antiniebla a colectores de polvo, o incluso, la cantidad exacta de granos de café necesarios para preparar una deliciosa taza.

Concretamente, los sistemas coloidales son unos perfectos candidatos para el estudio del autoensamblado de sus componentes, especialmente en la nanoescala. Desde que uno de los mejores físicos del siglo XX dejara patente en su famosa frase que: "Hay mucho sitio al fondo",[12] la explotación de las propiedades que los llamados nanomateriales ofrecen ha supuesto una completa revolución en la ciencia de materiales. Sin embargo, la organización de las partículas a dichas escalas es tan sólo posible mediante sofisticadas técnicas de elevado coste. La fabricación de materiales nanoestructurados es un tanto complicada de realizar y la auto-organización emerge como una técnica en la cual la estructuración surge de forma natural. Este es uno de los principales motivos por los que el autoensamblado ha atraído la atención de multitud de grupos en ciencia de materiales, los cuales han sintetizado una amplia variedad de "bloques de construcción" y han desarrollado decenas de métodos de ensamblado para lograr la fabricación de complejas estructuras.

1.1.1 Bloques de construcción

Un sistema coloidal está compuesto por partículas dispersas en un medio, normalmente fluido. Su organización en estructuras ordenadas depende en gran medida de las características del bloque de construcción a ensamblar. Primeramente ha de elegirse el tamaño de la partícula, ya que su ordenación tan sólo es posible si la polidispersidad de las mismas es baja (< 5 %).[13] Debido a la gran variedad de tamaños, la escala de longitud es muy amplia, desde unos pocos nanómetros hasta cientos de micras, por lo que las suspensiones coloidales se utilizan como un modelo simple para estudiar el comportamiento de la materia en diversos estados, por ejemplo, la cristalización atómica.[14] El tamaño no es el único parámetro que determina la correcta disposición de los componentes, sino que hay otros cuya relevancia también queda patente durante el autoensamblado. Entre ellos destacan: la estructuración del material, la funcionalización de la superficie y la geometría del bloque de construcción. Debido al vasto rango de partículas coloidales accesibles, a continuación nos restringiremos al estudio de algunos tipos de bloques

de construcción sintetizados para el crecimiento de cristales fotónicos, uno de los principales objetivos de esta tesis.

Con diferencia, las suspensiones coloidales más estudiadas son aquellas cuyos bloques de construcción están formados por esferas de sílice y polímeros,[15], [16] compuestos omnipresentes en el campo de la ciencia de materiales. Esta falta de variedad ha provocado una continua búsqueda con el fin de sintetizar distintos tipos de materiales para su posterior uso en suspensiones coloidales, cuyo resumen se visualiza en la Figura 1.2. Uno de los ejemplos más llamativos es la síntesis de MOFs monodispersos con formas poliédricas, cuyo autoensamblado da lugar a superestructuras ordenadas en 3D.[17] La orientación de estas superestructuras puede, además, modificarse mediante la concentración de surfactante añadida a la solución.[18] Mención aparte merecen las partículas de Jano por la diversidad en los materiales utilizados para su síntesis, lo que fija la funcionalización de la superficie, y la multitud de geometrías disponibles.[19] Estas partículas asimétricas presentan dos caras diametralmente opuestas con propiedades físico-químicas distintas. Cabe destacar aquellas compuestas por un lado dieléctrico, actuando como núcleo, y otro metálico depositado sobre el anterior,[20] las cuales pueden autopropulsarse bajo las condiciones adecuadas.[21] La ingeniería de materiales ha buscado diferentes formas de reciclar lo ya estudiado y fabricar nuevas arquitecturas con el fin de alterar sus propiedades. Un típico ejemplo de partículas con estructura son aquellas con un núcleo de sílice o polímero que se recubren con una capa exterior de otro material.[22] Cabe destacar las sintetizadas con un núcleo de poliestireno y una capa exterior de carbono,[23] o una capa de sílice funcionalizada con vinilo,[24] y aquellas con núcleos de semiconductor tales como núcleos de zinc recubierto con carbono,[25] o de fluoruro de iterbio recubierto con óxido de titanio.[26] Un subtipo de las anteriores son las esferas “huecas” en las cuales después de crecer la capa exterior se elimina el núcleo de la partícula coloidal.[27] Algunos ejemplos de este

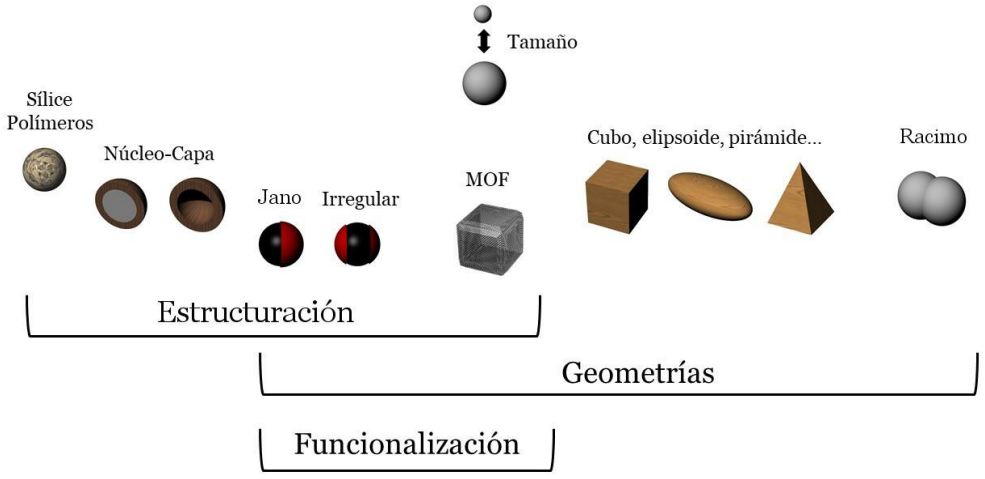


Figura 1.2. Distintos ejemplos de bloques de construcción clasificados según el tipo de material, la geometría y la funcionalización de la superficie.

tipo son las esferas huecas mesoporosas de carbono,[28] de óxido de manganeso,[29] de seleniuro de molibdeno,[30] de óxido de zinc,[31] o de sulfuro de hierro,[32] todas pertenecientes a una interminable lista debido a la riqueza de los materiales utilizados para el crecimiento de esta capa exterior. Los denominados nanocompuestos, también están formados por partículas recubiertas aunque en este caso no de una capa uniforme sino, por ejemplo, una en forma de "cepillo".[33] Para finalizar, el uso de racimos como bloques de construcción individuales [34], [35] supone un nuevo horizonte en el autoensamblado de sistemas coloidales.

1.1.2 Técnicas de autoensamblado

Una vez elegidos los componentes a ensamblar, hay que escoger cómo se procede a la organización de dichos elementos. Aunque la falta de control durante el proceso de ensamblado es una de las principales carencias de este procedimiento, esto no imposibilita el desarrollo de diferentes métodos que optimicen la estructuración de las partículas durante el mismo. En este sentido, los métodos de autoensamblado más utilizados son, dependiendo de donde se centre su control: los que se fundamentan en la interfaz gas-líquido, en la evaporación del solvente y en las propiedades intrínsecas de los componentes (Figura 1.3). Estos métodos son válidos tanto para 2D como para 3D, aunque la transición de una dimensión a otra implica la modificación de algunos de los parámetros del sistema.

El primero engloba distintas técnicas, siendo la más conocida la de Langmuir-Blodgett, LB,[36] junto con algunas variantes.[37], [38] Normalmente, una suspensión coloidal se añade a un baño de agua en el

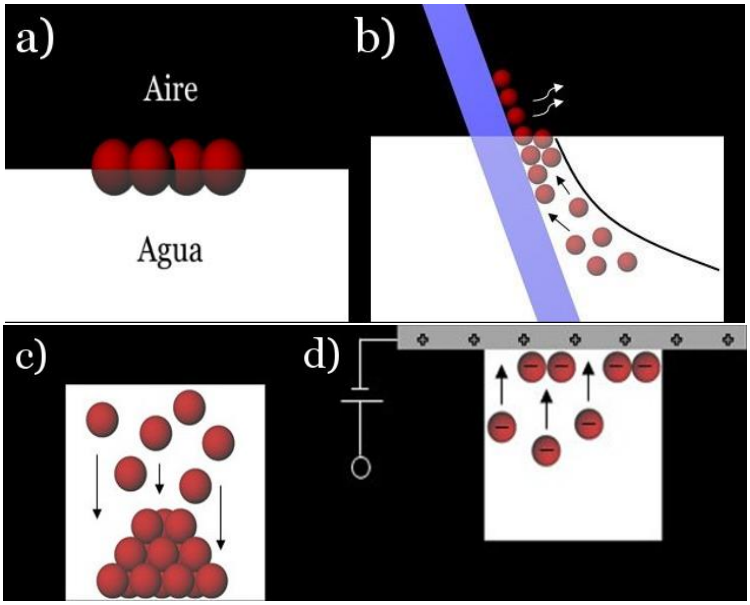


Figura 1.3. Ilustraciones esquemáticas de diferentes métodos de autoensamblado mediados por: la interfase aire-agua (a), la convección del solvente (b), sedimentación (c) y campo eléctrico (d).

que las partículas se distribuyen sobre la interfaz aire-agua (Figura 1.3a), previa hidrofobización. Unas barreras metálicas comprimen las partículas en superficie lo que induce una espontánea transición de fase, del estado gaseoso al cristalino. La capa de cristal coloidal se transfiere después a un sustrato donde las partículas quedan típicamente ordenadas en una red hexagonal 2D.

El control en la convección del medio líquido es quizá el método más prolífico de cuantos se encuentran en la literatura, por su simplicidad, rapidez y calidad en las muestras crecidas.[39] El parámetro que juega un papel fundamental durante el ensamblado de las partículas en este proceso es el menisco, que no es más que la forma que adopta el líquido cerca de la línea de contacto aire-líquido-sólido formada al introducir parcialmente el sustrato en el medio. La interacción entre las fuerzas de convección y las capilares, originadas por la evaporación del disolvente a través del menisco, conduce a estructuras altamente ordenadas (Figura 1.3b).[40] Colvin et. al. explotaron este fenómeno de una ingeniosa manera que recibe el nombre de deposición vertical.[41] Este método da lugar a muestras altamente cristalinas donde las capas de esferas pueden ser fácilmente diferenciadas con un microscopio óptico y cuyo espesor puede controlarse mediante la concentración de la suspensión coloidal (Figura 1.4).

El último método de autoensamblado abarca todos aquellos que exploten las propiedades intrínsecas de los componentes. Por propiedades intrínsecas entendemos aquellas que son inherentes a las propias partículas tales como el material, el tamaño, la geometría y la funcionalización de la superficie. Estos factores determinan las interacciones mutuas entre partículas, la interacción de las partículas con una interfaz, y más generalmente, con su entorno. No sucede lo mismo con los parámetros “externos” como el pH, el tipo de sustrato, la concentración o la temperatura, cuyo ajuste es específico para cada

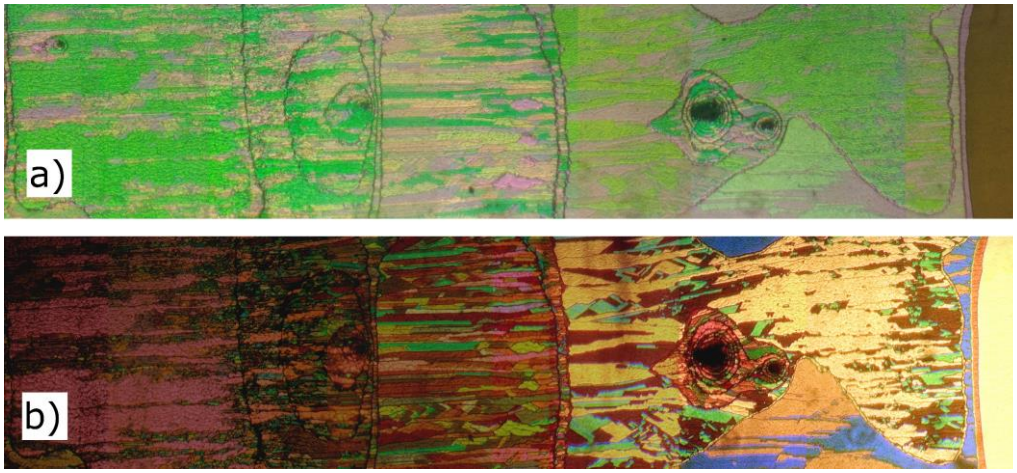


Figura 1.4. Imágenes ópticas de cristales coloidales crecidos por el método de deposición vertical combinando 5 imágenes de reflectancia (a) y de transmitancia (b) tomadas con un microscopio óptico. Las terrazas se pueden distinguir perfectamente lo que habilita un preciso estudio de las propiedades ópticas del cristal.

sistema. A continuación, se nombran las técnicas más utilizadas dando una breve descripción de cada una de ellas. La sedimentación es posiblemente la más sencilla de todas, pero no por ello la menos eficaz (Figura 1.3c). Se basa en la fuerza gravitatoria que deposita las partículas en el fondo de la suspensión donde se produce su ordenación.[15] Un método que acelera el anterior proceso es la centrifugación,[42] al incorporar la fuerza centrífuga en vez de la gravitatoria. El recubrimiento por giro (spin coating) produce una fuerza de cizalla que desplaza unos planos de partículas sobre otros.[43] La deposición electrostática se basa en la atracción de las partículas a una superficie con una carga opuesta a ellas donde se mantienen fuertemente adheridas (Figura 1.3d).[44] La aplicación de un campo eléctrico en partículas anisotrópicas da lugar a la formación de estructuras tubulares,[45] mientras que el uso de un campo magnético estructura el sistema, con una amplia variedad de "bloques de construcción", en patrones micrométricos.[46] De lo anterior se desprende que la multitud de métodos utilizados en la literatura para el autoensamblado son ilimitados, lo que resalta la importancia de este proceso en la fabricación de muestras ordenadas en la microescala.

1.2 Redes periódicas dieléctricas: los cristales fotónicos

La gran mayoría de los colores que observamos a diario provienen de la pigmentación o de tintes químicos, ya sea su procedencia natural o artificial. El origen de esta coloración se debe a la diferente absorción a distintas longitudes de onda. Sin embargo, la naturaleza ha encontrado otra brillante forma de producir tonalidades, curiosamente, mediante el ensamblado: el color estructural (Figura 1.5).[47] Básicamente consiste en interferencias constructivas y destructivas de ciertas longitudes de onda de la luz reflejada. El fenómeno físico subyacente depende de cómo se haya estructurado este material, ya sea en forma de multicapas apiladas helicoidalmente, Figura 1.5a *Pollia condensata*,[48] en una matriz hexagonal de tubos huecos,[49] Figura 1.5b abeja australiana, o en una capa delgada, Figura 1.5c *Xenopeltis unicolor*. Aunque,

Figura 1.5. Colores estructurales en la naturaleza: a) *Pollia condensata* adaptado de [48], b) abejas australianas y, c) la *Xenopeltis unicolor*.

probablemente, el ejemplo más cotidiano de color estructural sea el de las alas de algunas mariposas, cuyas iridiscencias se deben a unas estructuras que actúan como cristales fotónicos, CFs.

Sin lugar a dudas, los CFs son uno de los mayores exponentes de estructuras autoensambladas,[50] por cualquiera de los métodos mencionados anteriormente. Propuestos a finales de los 80 por S. John [51] y E. Yablonovitch,[52] los CFs se caracterizan por poseer una cierta periodicidad en sus componentes, lo que modula el índice de refracción de la estructura, ya sea en 1D, 2D o 3D, Figura 1.6. Esta periodicidad impide que un rango de longitudes de onda se propague en el interior del cristal, fenómeno conocido como gap fotónico.[53] En pocas palabras, el cristal es transparente para todo el espectro electromagnético, EM, excepto para las longitudes de onda del gap donde se vuelve completamente opaco. Y lo mismo ocurre para fotones generados en el interior del cristal, tan sólo pueden propagarse al exterior aquellos cuyas longitudes de onda no se encuentren en el rango del gap fotónico. Este gap puede sintonizarse y queda determinado por una serie de parámetros que definen a los CFs, particularmente: la simetría del cristal, la topología y los índices de refracción del material y del medio.

1.2.1 Modificando el esparcimiento: de Mie a Bloch

Antes de analizar el comportamiento de la luz en función de estos parámetros veremos una breve descripción sobre el esparcimiento de luz

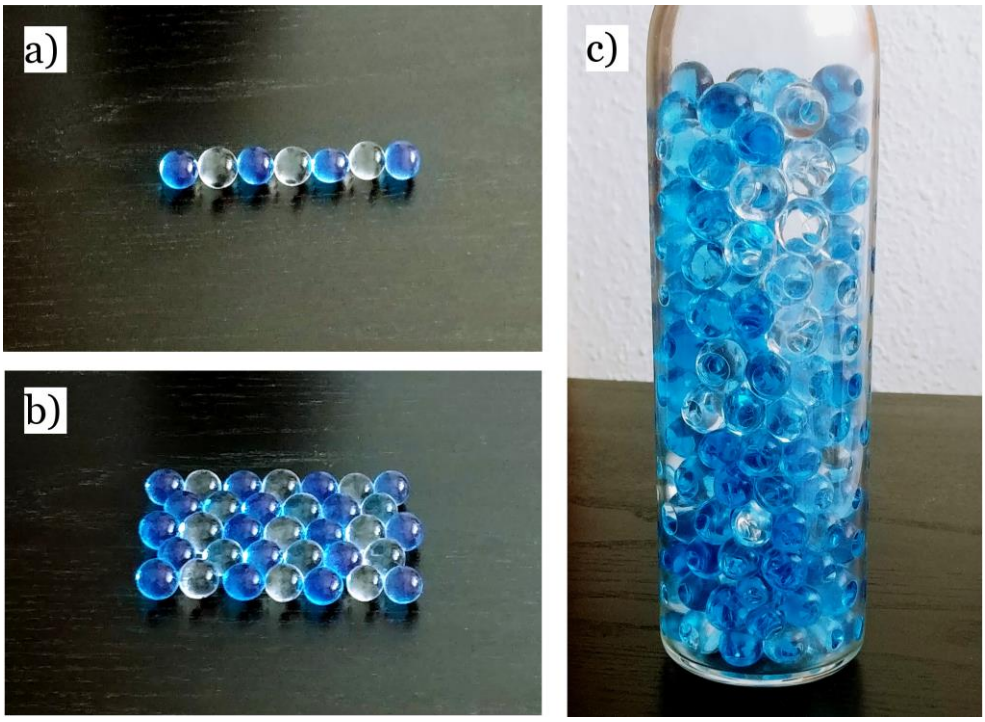


Figura 1.6. Ejemplos de cristales fotónicos en 1D (a), en 2D (b) y en 3D (c).

por una partícula. Concretamente, consideraremos una partícula con geometría esférica y una cierta constante dieléctrica cuyo esparcimiento es elástico, es decir, tan sólo se modifica el vector de onda de la luz, más no así su energía. Como en todo lo referente a los campos EM se recurrirá a las ecuaciones de Maxwell, cuyas expresiones en un sistema libre de cargas vienen dadas por:

$$\nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = 0, \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = 0$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = 0, \qquad \nabla \cdot \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = 0 \qquad (1.1)$$

Mie, a principios del siglo XX, encontró la solución de estas ecuaciones para partículas esféricas metálicas (y dieléctricas) cuya completa descripción puede ser consultada en [54]. Aquí, tan sólo se comentarán brevemente las soluciones. Las amplitudes de esparcimiento de las componentes esféricas en campo lejano ($r \to \infty$) de los componentes del campo EM vienen dadas por las siguientes expresiones:[54]

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(cos\theta) + b_n \tau_n(cos\theta)]$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(cos\theta) + a_n \tau_n(cos\theta)] \qquad (1.2)$$

donde π_n y τ_n son combinaciones lineales de los polinomios de Legendre y de las funciones de Bessel y θ es el ángulo de la dispersión. Los modos EM quedan definidos entonces por las expresiones de a_n y b_n:

$$a_n = \frac{\psi'_n(y)\psi_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(x)}{\psi'_n(y)\zeta_n(x) - m\psi_n(y)\zeta'_n(x)}$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(y)\psi_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(y)\zeta_n(x) - \psi_n(y)\zeta'_n(x)} \qquad (1.3)$$

donde ψ_n y ζ_n son las funciones de Riccati-Bessel cuyos argumentos dependen de las fracciones $x = 2\pi d/\lambda$, e $y = m2\pi d/\lambda$, respectivamente, siendo m un número entero asociado al valor de la resonancia, d el diámetro de la esfera y λ la longitud de onda. Estas soluciones muestran como los automodos EM se confinan en el interior de la esfera dieléctrica por reflexión total interna debido a la interfaz aire-esfera. Estos modos resonantes dependen de las fracciones definidas anteriormente (x, y) y su confinamiento es más intenso para mayores valores de md/λ.

Los fenómenos subyacentes en partículas individuales suelen ser más sencillos de estudiar que aquellos asociados a una colectividad. En primera instancia, uno esperaría que los modos de un racimo de esferas dieléctricas fuesen distintos a los de una esfera aislada, y lo mismo ocurriría al estudiar una estructura desordenada, conocida como vidrio fotónico, VF. Este análisis fue realizado por Montesdeoca et. al. quienes calcularon numéricamente la sección eficaz de esparcimiento para un racimo de ocho esferas dieléctricas y la compararon con los modos de

Mie de una esfera aislada y la transmisión experimental de varios VFs.[55] La Figura 1.7 muestra cómo, a pesar de ciertas diferencias en la intensidad del fondo, los modos de las resonancias de Mie se encuentran espectralmente en las mismas posiciones, independientemente de las dimensiones del sistema. Esto se traduce en que las oscilaciones de los modos electromagnéticos son esencialmente las mismas para casos tan aparentemente dispares como los de esferas aisladas y VFs, porque las coordenadas radiales y angulares de los modos EM de cada una de las dispersiones son idénticas en todos los casos. En pocas palabras, las resonancias permanecen en las mismas posiciones porque el origen de las oscilaciones en la sección eficaz de esparcimiento depende tan sólo del diámetro de los dispersores y no así de la dimensión del sistema.

Un escenario totalmente distinto surge si las esferas están ordenadas formando un cristal, lo cual es habitual si el cristal se crece por autoensamblado. La periodicidad de la red gobierna ahora el modo en el que se propaga la luz en la estructura, cuya relación de dispersión toma la forma de: $\omega = \omega(k)$, donde ω es la frecuencia angular y k es el vector de onda de la luz. En ciertas circunstancias, las anteriores ecuaciones de Maxwell se pueden simplificar a la siguiente expresión:

$$\nabla x \left[\frac{1}{\varepsilon(\boldsymbol{r})} \nabla x \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})\right] = \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) \qquad (1.4)$$

La resolución de esta ecuación se reduce a un problema de autovectores y autovalores. Ya que el operador que actúa sobre el autovector $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ es

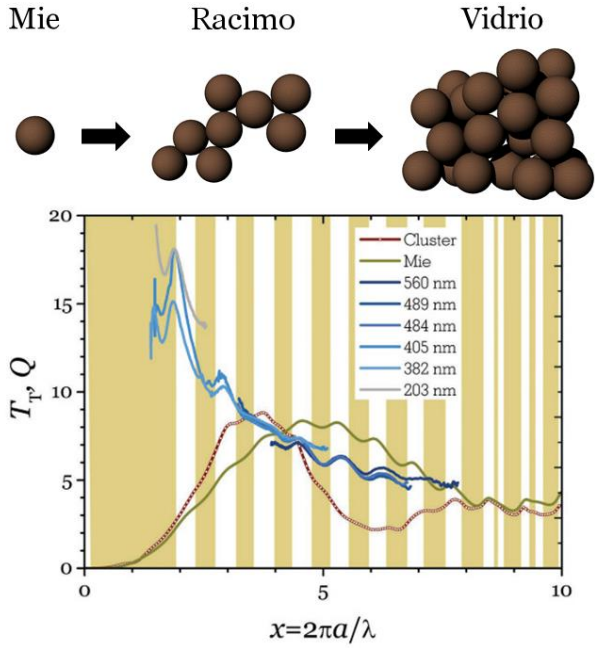


Figura 1.7. Evolución de los modos resonantes de Mie para una esfera dieléctrica aislada, un racimo y un VF. Aunque se aprecian diferencias en la intensidad del fondo, las posiciones de las resonancias no varían. Adaptado de [55].

hermítico, las soluciones serán ortogonales, y los autovalores, por tanto, reales. Por medio del teorema de Bloch, habilitado por la periodicidad en la constante dieléctrica, $\varepsilon(\boldsymbol{r})$, de la red, se obtendrán dichas soluciones que no serán más que los modos de Bloch permitidos en el cristal:

$$\boldsymbol{H}_{nk}(\boldsymbol{r}) = u_{nk}(\boldsymbol{r})e^{ikr} \qquad (1.5)$$

donde $u_{nk}(\boldsymbol{r})$ es una función cuya periodicidad coincide con la constante dieléctrica. Esto implica que todos los autovectores se hallan dentro de la primera zona de Brillouin con un vector de onda bien definido. Por tanto, la relación de dispersión se pliega también en dicha región en una serie de bandas fotónicas, cuyo número se define por el número entero n de la ecuación 1.5.

La descripción anterior queda resumida en la Figura 1.8 donde se analiza uno de los casos más representativos de los CFs, aquellos cuya simetría es una red cúbica centrada en las caras, *fcc*. El autoensamblado de esferas dieléctricas de Mie en una red *fcc* define la celda unidad, o la primera zona de Brillouin en el espacio de las k, lo que determina la periodicidad de la constante dieléctrica en la estructura. Las bandas fotónicas para este tipo de simetría y esferas dieléctricas con una $\varepsilon = 2.031$ se muestran en la Figura 1.8. La energía, en unidades parametrizadas a/λ, siendo a el parámetro de red, se representa en función del vector de onda para los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin. Lo significativo de la figura es el gap fotónico que surge en la dirección ΓL, el cual imposibilita la propagación de la luz dentro del cristal. Al tratarse tan sólo de esta dirección del espacio recíproco se

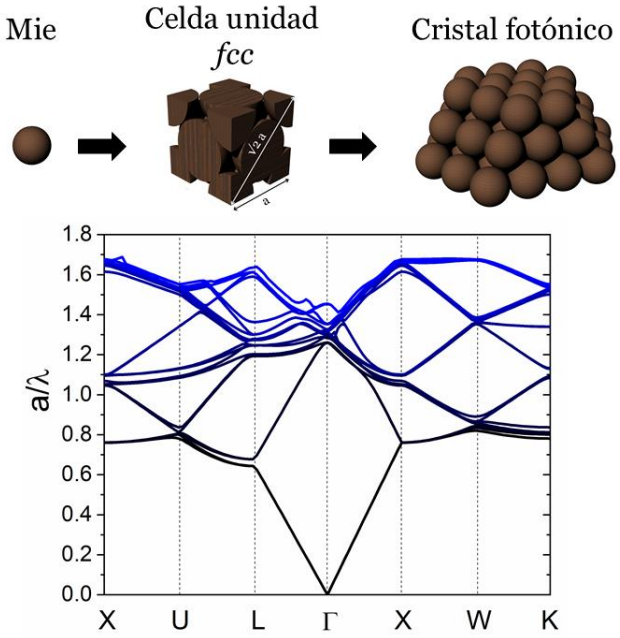


Figura 1.8. El ensamblado de esferas dieléctricas, $\varepsilon = 2.031$, en estructuras organizadas da lugar a bandas fotónicas en las cuales los fotones tienen bien definidos tanto su vector de onda como su energía.

denomina pseudogap, mientras que, si sucediese lo mismo para cualquier dirección del espacio, hablaríamos de un gap completo. Este último, es uno de los más preciados en la rama de la fotónica, aunque obtenible únicamente en estructuras inversas con alto contraste de índice,[56] o con otras simetrías.[57]

Las bandas fotónicas son, además, una valiosa herramienta con la cual extraer información de distintos parámetros del cristal. Anteriormente se mencionaron aquellos parámetros que definían el comportamiento de los fotones en un CF, a saber, la simetría, la topología y los índices de refracción del material y del medio. La modificación de cualquiera de estas variables implica el consecuente cambio en las propiedades fotónicas del cristal que se reflejarán en la estructura de las bandas. Con el fin de ilustrar este hecho, la Figura 1.9 muestra distintas simulaciones de bandas fotónicas para la dirección ΓL del espacio recíproco. La red hexagonal compacta, *hcp* (Figura 1.9a), posee una celda unidad distinta a la de una *fcc* (Figura 1.9b), lo que define otra primera zona de Brillouin con sus consecuentes vectores de alta simetría (ecuación 1.5). El índice de refracción del medio también juega un papel importante a la hora de determinar la estructura de bandas del cristal. Medios con índices de refracción mayores provocan un estrechamiento del gap fotónico, por la disminución del contraste dieléctrico de la estructura, a la vez que lo desplazan a longitudes de onda más largas (Figura 1.9c). Por último, la modificación en la estructura del cristal, por ejemplo mediante la infiltración de un cierto espesor de otro material, produce también el desplazamiento de las bandas a longitudes de onda mayores. Midiendo este desplazamiento, se calcula el espesor de material infiltrado, lo que

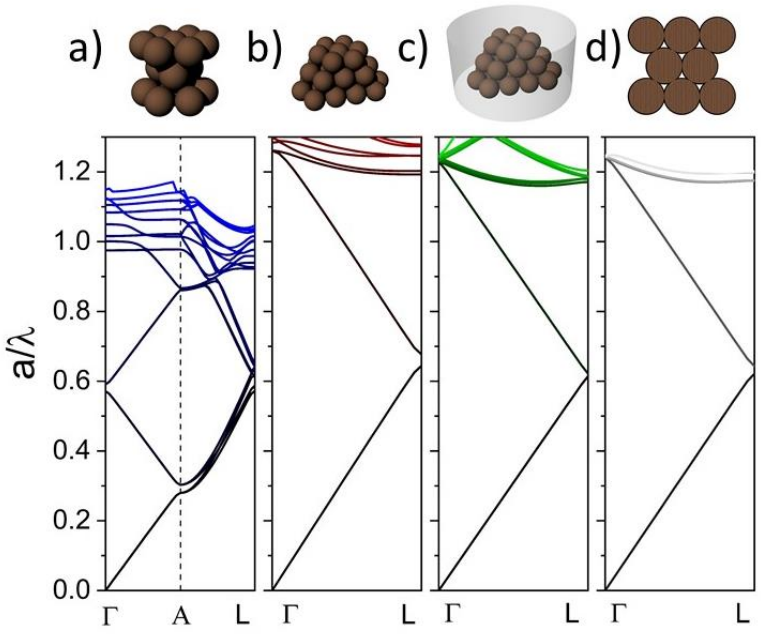


Figura 1.9. Ejemplos de estructuras de bandas simuladas para una *hcp* (a), *fcc* (b), *fcc* en un medio con $n_m = 1.33$ (c) y una *fcc* con una capa de espesor de 10 nm y un $n = 1.33$ (d).

convierte a los CFs en excelentes sensores para el calibrado de espesores sin la necesidad de recurrir a técnicas más complejas.

1.2.2 Ópalos artificiales

Los ópalos artificiales destacan entre todos los tipos de cristales fotónicos por su versatilidad, funcionalidad y facilidad de montaje. Estas fueron las razones que los llevaron a convertirse en una de las primeras propuestas de CFs para su estudio experimental.[58] La simetría de su red cristalina, *fcc*, da lugar a un pseudogap en la dirección ΓL del espacio recíproco, el cual se encuentra orientado en la dirección perpendicular (111) con respecto al plano donde yace la muestra. Esto implica que los fotones que incidan en esa dirección serán difractados por los distintos planos cristalográficos del ópalo, interfiriendo constructivamente según la ley de Bragg. Los parámetros que determinan la longitud de onda, λ, a la cual se produce la difracción de Bragg son la distancia entre los planos de la red y los índices de refracción del material y del medio, los cuales dependen del factor de llenado de la estructura. De lo anterior se puede deducir una expresión general para la ley de Bragg, a incidencia normal ($\theta = 0$), que viene dada por:

$$m\lambda = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{2\pi}{3\phi}\right)^{1/3} d\left[\left(n_p\right)^2\phi + (1-\phi)(n_m)^2\right]^{1/2} \qquad (1.6)$$

donde $a_{eff} = (2\pi/3\phi)^{1/3}(d/\sqrt{3})$ y $n_{eff} = \left[\left(n_p\right)^2\phi + (1-\phi)(n_m)^2\right]^{1/2}$, siendo m el orden de la difracción de Bragg, d el diámetro de esfera, ϕ el factor de llenado de la estructura y n_p, n_m los índices de refracción del material y del medio, respectivamente. Esta ecuación se puede expresar de la siguiente forma: $a_{eff}/\lambda = 1/n_{eff}$, resaltando así una de las propiedades que definen a los CFs: el tamaño del bloque de construcción determina la longitud de onda del gap fotónico. Además, la pendiente de las bandas fotónicas, simuladas por ejemplo en la Figura 1.9, equivale al resultado de dicha fracción, esto es, $1/n_{eff}$. Cabe puntualizar que la anterior ecuación es una buena aproximación para la obtención de la λ del pseudogap, sobre todo para n_p bajos. Sin embargo, el cálculo exacto de los modos de Bloch que se propagan por el cristal se obtiene solamente mediante la simulación de la estructura de las bandas fotónicas descrita en la sección anterior (Figura 1.8).

Con el fin de clarificar la anterior explicación, la Figura 1.10 muestra las principales propiedades de las bandas fotónicas de los ópalos artificiales. La reflexión/transmisión a incidencia normal presenta aquellas longitudes de onda, en el rango visible, que interfieren constructiva/destructivamente debido a la periodicidad de la red (Figuras 1.10a,b). Esta periodicidad queda patente en la Figura 1.10c, tomada mediante SEM donde se distinguen distintos planos cristalográficos pertenecientes a una típica red *fcc*. Por último, los espectros de reflectancia y transmitancia en la Figura 1.10d reflejan

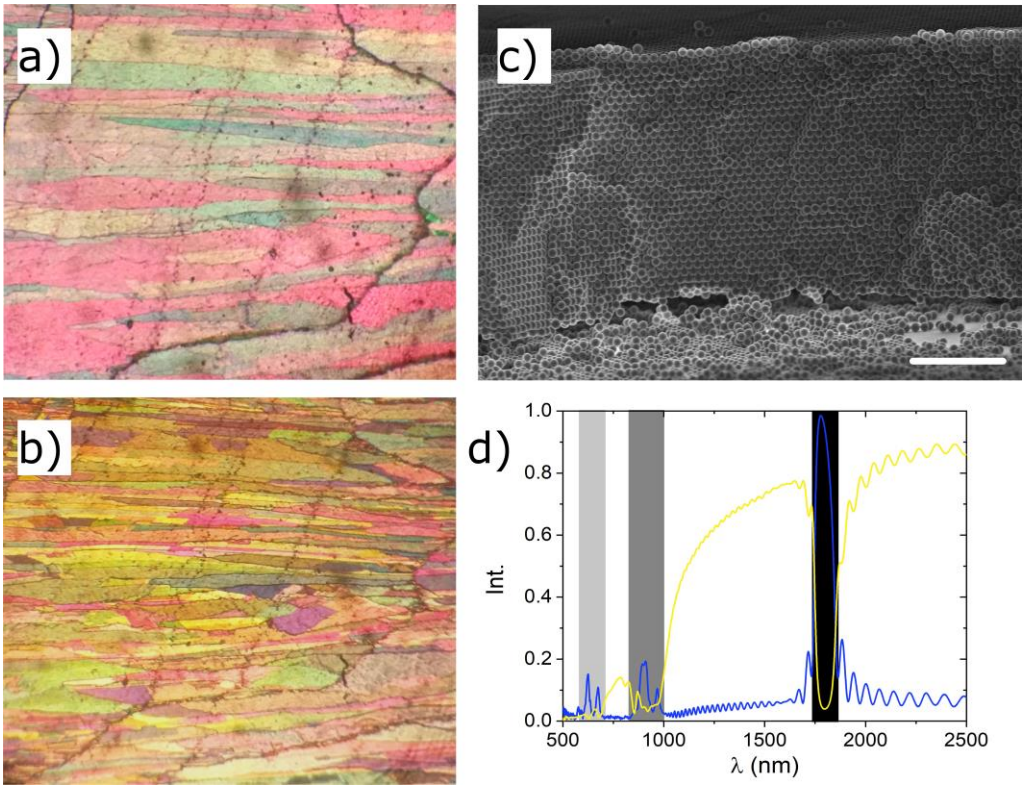


Figura 1.10. Imágenes tomadas con un microscopio óptico de la reflectancia (a), la transmitancia (b) y de la sección transversal mediante SEM, (c), de un ópalo crecido con esferas de sílice con un d = 832 nm. Los espectros de reflectancia y transmitancia muestran la difracción de Bragg a tres órdenes distintos, regiones sombreadas. La barra de escala de la imagen de SEM es de 5 μm.

claramente los distintos órdenes, m, de la difracción de Bragg (regiones sombreadas). El primer orden suele ser el más importante debido a su alta intensidad, su sencilla monitorización y la ingente información que se puede extraer mediante su análisis. El comportamiento del segundo y tercer orden es más complicado debido a la aparición de bandas que provienen de vectores de onda cuyo origen no es paralelo a la dirección ΓL sino que se pliegan dentro de la primera zona de Brillouin mediante simetría traslacional. Esto introduce anticruzamientos entre las bandas de la misma energía, Figura 1.8, que se traduce en una drástica caída en la intensidad debido a las difracciones fuera del plano.[59]

1.3 Transición de fase geométrica

Con el fin de introducir el próximo concepto y relacionarlo con lo descrito hasta ahora, vamos a realizar el siguiente experimento mental o "*Gedankenexperiment*", uno de los recursos más utilizados por el físico más célebre del siglo XX. Imaginemos que construimos un ópalo perfecto, sin ningún tipo de defecto e infinito en las tres direcciones del espacio. Ahora vamos quitando aleatoriamente esferas de la red de tal forma que los huecos se irán conectando, formando racimos durante el proceso. Para

una determinada concentración de esferas eliminadas emergerá un racimo infinito, "percolando" las vacantes de la estructura. La aparición de este racimo infinito al eliminar aleatoriamente posiciones en una red, también infinita, es lo que determina la percolación del sistema.

En términos generales, en una red/malla infinita de *d*-dimensiones formada por dos especies distintas distribuidas aleatoriamente, el umbral de percolación (ρ_c) se define como la concentración mínima de una de las dos especies para la cual emerge un racimo *infinito* que se extiende por todo el espacio.[60] El cambio cualitativo que exhibe el sistema justo en ρ_c, convierte el problema de la percolación en la transición de fase más simple posible que exhibe un comportamiento complejo justo en el punto crítico. La pura naturaleza geométrica de esta transición, ya que ni siquiera se han definido como son las especies, posibilita su uso en múltiples campos siendo el más destacado el transporte eléctrico.[61] Cabe puntualizar que, dentro de la teoría de la percolación, hay que diferenciar dos grandes tipos dependiendo del entramado que formen las especies. La percolación por *enlaces* se da cuando las especies forman una malla donde los sitios del entramado están conectados por puentes propios de cada especie. En cambio, la percolación por *sitio* sustituye una de las especies por la otra en cada nodo de la red. El ρ_c es distinto en cada caso y suele ser menor para la percolación por enlaces debido a que, por definición, la cantidad de puentes por nodo en una malla es mayor que el número de nodos.[62] Hay también otros subtipos dentro de ellos, tales como la percolación directa o la continua, que se describen ampliamente en [63].

En lo que nos atañe, nos limitaremos a la descripción de la percolación por *sitio* de red. Un ejemplo típico puede verse en la Figura 1.11 donde se representa una ilustración esquemática de una red

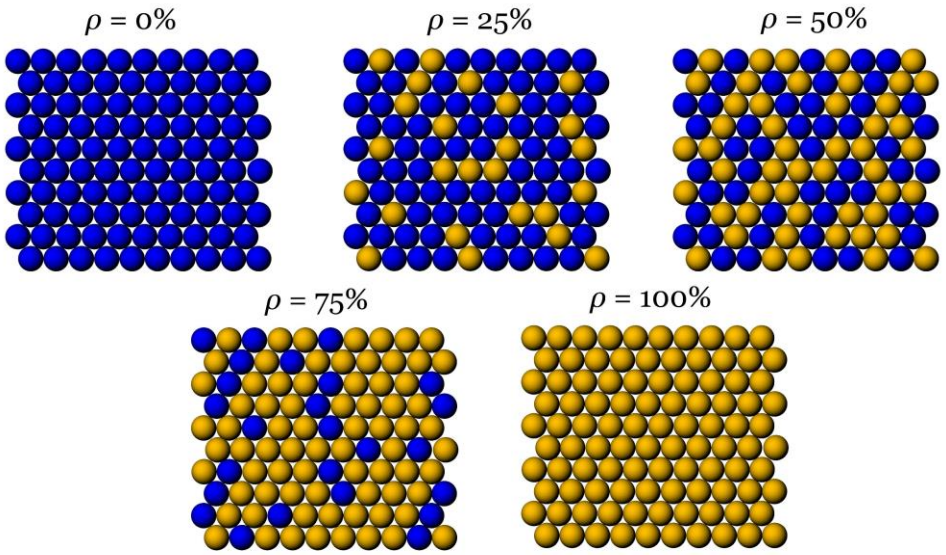


Figura 1.11. Representaciones esquemáticas de una red hexagonal 2D formada con dos tipos de especies distintas cuyo umbral de percolación es: ρ_c = 50 %.

hexagonal 2D para dos tipos de esferas distintas. Las esferas amarillas, ρ, percolan para un porcentaje del 50% donde los extremos de la red están conectados por dichas esferas. Ya que la teoría de la percolación se aplicará al estudio de las vacantes en los CFs, los dos tipos de especies analizadas en nuestro caso serán las esferas y las vacantes. La probabilidad por sitio de red de encontrar un cierto racimo de tamaño *s*, $\langle n_s \rangle$, para una densidad de vacantes ρ, se computa como la probabilidad de encontrar *s* vacantes juntas (ρ^s), rodeadas por ν presencias ($(1-\rho)^\nu$):

$$\langle n_s(\rho) \rangle = \rho^s D_s(q) \qquad (1.7)$$

donde $q = 1 - \rho$ y D_s es un polinomio que depende del número de vecinos, ν, los cuales conforman el racimo y su disposición. Cada uno de estos polinomios son descritos en función de las posibles configuraciones geométricas de las vacantes, con sus correspondientes degeneraciones, las cuales se denominan *animales*. Una vez calculada $\langle n_s \rangle$ se pueden obtener distintos parámetros que caracterizan el sistema por debajo del umbral de percolación ($\rho < \rho_c$) tales como la probabilidad de que un sitio arbitrario pertenezca a un racimo *s*, es decir, ρ; la probabilidad de que un racimo contenga *s* sitios de red, ω_s, o el tamaño medio de racimo, $S(\rho)$, cuyas expresiones vienen dadas por:

$$\rho = \sum_{s=1}^{\infty} s\langle n_s(\rho) \rangle \qquad \text{para } \rho < \rho_c \qquad (1.8)$$

$$\omega_s = \frac{s\langle n_s(\rho) \rangle}{\rho} \qquad \text{para } \rho < \rho_c \qquad (1.9)$$

$$S(\rho) = \sum_{s=1}^{\infty} s\omega_s \qquad \text{para } \rho < \rho_c \qquad (1.10)$$

Este último parámetro diverge cuando $\rho \to \rho_c$, ya que no se puede calcular la suma del racimo infinito que emerge cuando el sistema está percolado. Se recurre entonces a otra expresión la cual depende de un exponente crítico, siendo éste diferente para cada tipo de red, lo que nos permite hacer una aproximación de $S(\rho)$:

$$S(\rho)\ \alpha\ |\rho - \rho_c|^{-\gamma} \qquad \text{para } \rho \to \rho_c \qquad (1.11)$$

donde γ es el exponente crítico cuyo valor en 3D es de $\gamma = 1.8$.[64] Esta divergencia en el tamaño medio de racimo introduce un término adicional en la ecuación 1.8, una vacante puede pertenecer a un racimo finito o a uno infinito, por lo que el cálculo de la concentración de vacantes será ahora:

$$\rho = P(\rho) + \sum_{s=1}^{\infty} s\langle n_s(\rho) \rangle \qquad \forall\rho \qquad (1.12)$$

donde $P(\rho)$ se define como la "fuerza" de percolación del sistema y se computa como la probabilidad de que una vacante pertenezca al racimo infinito. Este término juega un papel importante dentro de la teoría de la percolación ya que está considerado como el parámetro de orden, típico

en la descripción de las transiciones de fase, y cuya expresión viene dada por:

$$P(\rho) = \begin{cases} 0 & \rho < \rho_c \\ (\rho - \rho_c)^{\beta} & \rho \to \rho_c \end{cases} \qquad (1.13)$$

siendo β otro exponente crítico cuyo valor en 3D es de β = 0.39.[64]

Cabe resaltar que la teoría de la percolación es válida para redes infinitas en las que se eliminan aleatoriamente posiciones de la red. Esta premisa es difícil de cumplir tanto teórica como experimentalmente donde la construcción de redes "infinitas" es tremendamente complicada. La consecuencia es que la mayoría de los valores calculados para los umbrales de percolación, exponentes críticos, etc., no son exactos, por lo que se introducen ciertos efectos de finitud para su computación.[65]

1.4 Asimetría espectral: la resonancia de Fano

En esta sección veremos cómo se relaciona los defectos composicionales con aquel modelo que describe el comportamiento de la luz en dichas redes, donde la cantidad de defectos en el cristal es tal que la teoría de bandas fotónicas ya no puede ser debidamente aplicada. La inserción de defectos en cristales ha suscitado siempre un gran interés debido a la variación que introducen en los fenómenos físicos del sistema y su gran dificultad para ser modelados. En este sentido se han analizado como afectan las fluctuaciones aleatorias de la permitividad de una de las capas en un sistema 1D,[66] el aumento del parámetro de red,[67] o el acople de un defecto puntual a una guía de ondas en sistemas 2D;[68] o la polidispersidad de los bloques de construcción,[69] y los efectos de la extinción en redes 3D;[70] por nombrar ejemplos en cualquier dimensión. García et. al. desarrollaron un sencillo método para introducir vacantes en ópalos artificiales, demostrando que las propiedades fotónicas de un VF y de un ópalo con un 40% de vacantes son similares.[71] Sin embargo, la modificación e interacción de las bandas fotónicas al aumentar el esparcimiento de Mie requiere, aun, un profundo análisis, el cual realizaremos en el capítulo correspondiente.

En la mayoría de los ejemplos anteriores aparece una nueva resonancia como consecuencia de la interferencia entre dos canales distintos por los cuales se propaga la luz. La diferencia entre los canales es, simplemente, la anchura de las bandas a las que están asociadas, una de ellas mucho más ancha que la otra. Esta interferencia da lugar a picos asimétricos en los espectros los cuales se pueden ajustar a la ecuación de Fano. Su nombre se debe a su descubridor, Ugo Fano, quien describió la línea asimétrica obtenida en la autoionización del átomo de helio.[72] En general, la resonancia de Fano acontece cuando un estado discreto interfiere con una banda continua de estados, manifestándose en el espectro de absorción. Al tratarse de una resonancia, una de las piedras

angulares de la historia de la física, ha aparecido frecuentemente en el ámbito de la fotónica y, más concretamente, en la nanoescala.[73]

Una de las formas más sencillas de analizar cualquier tipo de resonancia es mediante su comparación con un oscilador armónico. En este sentido, las ecuaciones de dos osciladores acoplados vienen descritas por la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} \omega_1 - \omega - i\gamma_1 & \nu \\ \nu & \omega_2 - \omega - i\gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} \qquad (1.14)$$

donde ω_1 y ω_2 son las frecuencias de resonancia de los osciladores, γ_1 y γ_2 son sus coeficientes de fricción, x_1 y x_2 sus amplitudes, f_1 y f_2 son las fuerzas externas que se les aplica a cada uno y ν es la constante de acople entre ambos. En función de los valores de los parámetros contenidos en la matriz se hayan diferentes tipos de soluciones entre las que se encuentra la resonancia de Fano. Para su obtención hay que imponer una serie de condiciones a diversos parámetros del sistema, tales como una constante de acople lo suficientemente débil, $\omega_2^2 - \omega_1^2 \gg \nu$, coeficientes de fricción no nulos, $\gamma_1 = \gamma_2 \neq 0$ y la perturbación selectiva de uno de los dos osciladores, $f_1 \neq 0$ y $f_2 = 0$. La Figura 1.12 muestra una representación esquemática de un par de osciladores armónicos acoplados, además del comportamiento espectral resonante del primer oscilador. Tanto para la amplitud como para la fase, se observa una línea asimétrica situada en la frecuencia de acople del segundo oscilador que se corresponde con una resonancia de Fano. Por lo tanto, mediante un modelo tan simple como el de dos osciladores acoplados se puede substraer información importante sobre las condiciones necesarias del sistema que originan espectros asimétricos debidos a resonancias de Fano. Para que éstas se den, no sólo hace falta que haya dos canales de interferencia, sino que además estos canales han de estar acoplados, al menos débilmente, y en uno de ellos ha de producirse alguna clase de perturbación. Si alguna de estas condiciones no se satisface, los espectros obtenidos no serán debidos a resonancias de Fano, aunque puedan ser ajustados mediante su ecuación.

Resolviendo la ecuación 1.14 para el caso del primer oscilador, su amplitud vendrá descrita por:

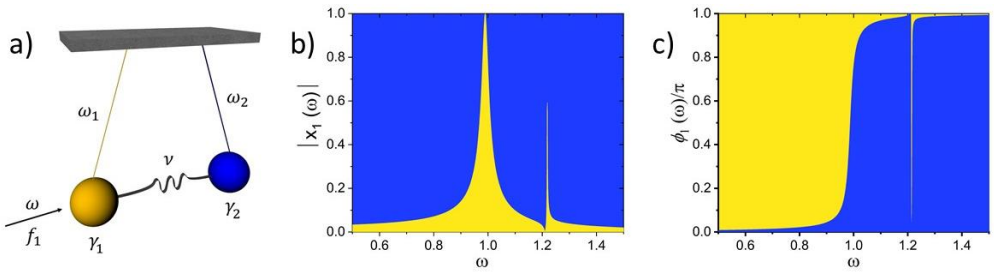


Figura 1.12. a) Ilustración esquemática de dos osciladores armónicos acoplados amortiguados. Comportamiento del sistema en el cual la frecuencia está en unidades de la frecuencia natural ω_1 donde se observa la resonancia del primer oscilador acoplado al segundo para la amplitud (b) y la fase (c).

$$|x_1(\omega)|^2 \approx |f_1|^2 \frac{\gamma_1^2}{(\omega_1-\omega_2)^2+\gamma_1^2} \frac{(\Omega+q)^2}{(\Omega^2+1)} \qquad (1.15)$$

donde Ω es la frecuencia adimensional del sistema y q es el parámetro de Fano que determina la forma de la asimetría, descrito por la siguiente expresión: $q = cot\delta$. En esta fórmula, δ es la fase de respuesta del segundo oscilador amortiguado $(\omega_2 - \omega_1 + i\gamma_1)^{-1}$, que juega el papel del espectro ancho, o continuo, en la resonancia del primer oscilador. La ecuación 1.15 contiene todos los términos necesarios para el ajuste de espectros asimétricos, sin embargo, normalmente se recurre a una expresión más general conocida como ecuación de Fano:

$$F(\Omega) = y_0 + A\frac{(\Omega+q)^2}{(\Omega^2+1)} \qquad (1.16)$$

donde y_0 y A son constantes que se usan como parámetros de ajuste y $\Omega = (\omega - \omega_0)/(\zeta_0/2)$ es la energía adimensional del sistema, siendo ω_0 la frecuencia característica y ζ_0 la anchura de la resonancia.

En esta ecuación, el parámetro q determina la asimetría de los espectros y se define, tal y como describió Fano en su artículo original, como la proporción de la probabilidad de transición al estado discreto entre la del continuo.[72] En otras palabras, el parámetro q mide el peso de cada uno de los estados, o de las bandas estrecha y ancha en nuestro caso, involucrados en la resonancia. La Figura 1.13 muestra la variación del parámetro $q(\delta)$ en función del desfase (δ), que se corresponde con la cotangente del propio desfase, la cual es una función periódica. Los recuadros de la Figura 1.13 muestran los espectros de Fano para distintos valores del parámetro q. Para valores de $\delta = n\pi$, se obtienen $q \to \pm\infty$, cuyos espectros son simétricos, de hecho, son Lorentzianos, debido a que el peso de la banda ancha en la resonancia es prácticamente nulo. A medida que la intensidad de la banda ancha se vuelve más significativa, así lo hace la asimetría de los espectros cuyos valores en este caso son próximos a uno, $q \approx 1$. Este comportamiento es crítico cuando el peso de la banda estrecha en comparación a la ancha es casi nulo. En este caso, el espectro vuelve a ser simétrico y se obtiene lo que se conoce como una antirresonancia (banda de trasparencia), por su marcado carácter inverso con respecto a la anterior. En este tipo de resonancia, en lugar de amplificar la respuesta del sistema, se anula para la frecuencia característica. El desfase entre las dos bandas es $\delta = (n + 1/2)\pi$, por lo que el valor del parámetro q en estos casos es cero, $q = 0$. Ya que la banda ancha se encuentra en su máxima intensidad, la banda estrecha es la única que puede aumentar su peso en la resonancia. Si esto sucede, se vuelven a obtener espectros asimétricos, aunque invertidos, (imagen especular) con respecto a los anteriores con $q \approx -1$. Si la tendencia de la banda estrecha a aumentar su intensidad sigue su curso, el desfase entre las bandas volverá a ser de π, por lo que se recobrará $q \to \pm\infty$. En resumen, para valores de $\delta \to n\pi$ se obtienen $q \to \pm\infty$ donde la intensidad de la banda continua es casi nula. En cambio, valores de

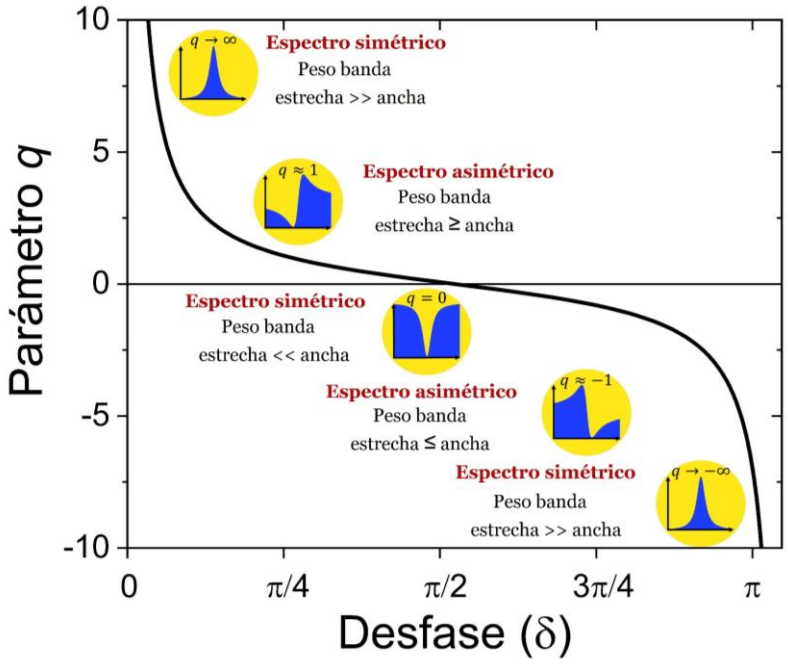


Figura 1.13. Parámetro q en función del desfase (δ). Los recuadros muestran las líneas espectrales de Fano para algunas asimetrías características asociadas a determinados valores del parámetro q.

$\delta = (n + 1/2)\pi$ dan lugar a $q = 0$ donde la intensidad de la banda estrecha prácticamente se suprime. Por otro lado, desfases intermedios dan lugar a $q \approx \pm 1$, dependiendo de que banda posea un mayor peso en la resonancia.

1.5 Esquema de la tesis

El principal objetivo de esta tesis es el análisis de la incorporación de desorden controlado, en forma de vacantes, en CFs autoensamblados. El control de las vacantes en el cristal habilita el estudio, tanto de la estadística de los racimos que lo conforman, como del cambio producido en las propiedades fotónicas. Con respecto al primero, los cristales fotónicos dopados con vacantes, CDVs, se revelan como excelentes plataformas donde aplicar el análisis estadístico descrito en la teoría de la percolación. En este sentido, se estudiará experimentalmente la estadística de las capas superficiales, e inferiores, de los cristales dopados con diferentes porcentajes de vacantes. La concordancia con los resultados teóricos hace entrever que las vacantes están distribuidas aleatoriamente por todo el cristal lo que convierte a los CDVs en uno de los pocos sistemas experimentales en los que realizar este tipo de análisis. Una vez caracterizada la distribución de las vacantes se procede al estudio de las propiedades fotónicas en los CDVs. La interferencia entre los dos canales de propagación en un CF, la difracción de Bragg y el fondo de esparcimiento de Mie, dará como resultado espectros asimétricos propios de resonancias Fano. Mediante un preciso control de las vacantes se

puede elegir el valor del parámetro q el cual determina la forma asimétrica de la línea espectral.

Esta tesis se divide en dos grandes bloques: la parte I trata sobre el estudio de las transiciones de fase de materiales autoensamblados para un profundo discernimiento de los mismos que dé lugar a una mayor comprensión de las estructuras ordenadas. La parte II versa sobre el efecto de la inserción de vacantes en cristales autoensamblados, a los que denominaremos cristales fotónicos dopados con vacantes, CDV, en la óptica de la estructura. En este sentido:

- El Capítulo 2 analiza, in situ, la difracción de luz resuelta en tiempo para monitorizar la transición de un fluido coloidal a un cristal.
- El Capítulo 3 utiliza la teoría de la percolación para el estudio de la distribución de racimos de vacantes mediante el procesado de imágenes.
- El Capítulo 4 se centra en el esparcimiento de la luz en los CDVs mediante el uso de diferentes parámetros tales como el recorrido libre medio o la longitud de atenuación; los cuales proporcionarán una notable visión del comportamiento de la luz en función de la cantidad de defectos del cristal.
- El Capítulo 5 presenta las propiedades fotónicas de los CDVs y la descripción de su asimetría mediante la ecuación de Fano. En este sentido, el parámetro q se revela como un excelente candidato para la medición del desorden en CDVs.

Parte I

Transiciones de fase en materiales autoensamblados

2

Estudio de la sedimentación natural de esferas duras mediante difracción de luz en tiempo real

El crecimiento de cristales coloidales mediante diversas técnicas de autoensamblado ha sido largamente estudiado en el pasado, hecho que resalta su importancia, a la par que su complejidad. En este capítulo se ha realizado una caracterización óptica en tiempo real de suspensiones coloidales de sílice, in situ, durante su sedimentación natural, que podría arrojar nueva luz sobre el fenómeno de la cristalización. Con este propósito se han utilizado diferentes diámetros de partículas para cambiar tanto la dinámica como las propiedades fotónicas del sistema. Los resultados sugieren que la cristalización espontánea del fluido coloidal, entendida como un cambio de fase, tiene lugar para un cierto espesor de esferas en el fondo de la suspensión, independientemente de la fracción de volumen inicial de partículas utilizada. La comprensión del autoensamblaje es primordial en el campo de la ciencia de materiales y nuestros resultados ayudarán a revelar algunos aspectos relevantes de la sedimentación natural de esferas duras coloidales.

2.1 Introducción

El ensamblado de partículas en la naturaleza ha sido ampliamente estudiado como un modelo simple para el comportamiento de la materia condensada en sus diversos estados. Dado que las partículas coloidales exhiben movimiento Browniano y además, son lo suficientemente grandes como para trazar su autoensamblado,[74] su analogía con la cristalización atómica es uno de los ejemplos más recurrentes encontrados en la literatura.[14], [75] Su congelación y fusión durante este proceso habilita el estudio de las transiciones de fase,[76], [77] donde hay multitud de mecanismos físicos involucrados cuyos análisis son siempre muy demandados. Como evidencia, el fenómeno subyacente en la cristalización espontánea, la entropía,[78] no se ha dilucidado hasta hace menos de dos décadas.[79]

Las esferas duras se utilizan comúnmente como bloques de construcción en este tipo de sistemas, tanto por su robustez como por su escasa interacción durante el ensamblado.[80] Entre todos los escenarios posibles, la sedimentación natural emerge como un excelente método que permite el análisis de diversos fenómenos físicos durante la deposición de partículas [81], [82] tales como la dinámica,[83], [84] el coeficiente de autodifusión [85], [86] o la cristalización.[87]–[89] De lo anterior se desprende que un "simple" proceso de sedimentación proporciona información inestimable sobre diversos parámetros en un sistema altamente no ideal, todo ello respaldado por innumerables trabajos teóricos.[90]–[93]

Un proceso mucho menos estudiado, a pesar de su impacto crítico en la disposición final de las esferas debido a la interacción líquido-gas, es la evaporación de la suspensión.[94] Probablemente, la razón latente es que en la mayoría de los métodos de autoensamblado, el proceso de secado y la formación del cristal suelen transcurrir simultáneamente.[41], [95] Por lo tanto, la inspección del agua se ha realizado, principalmente, mediante la adsorción en cristales coloidales secos,[96] o microscopía óptica durante el proceso de secado.[97] Estos estudios coinciden en la morfología del agua la cual forma "cuellos" entre las esferas,[98] sin embargo, una caracterización in situ del problema arrojaría más luz sobre dicho fenómeno.

Debido a la importancia de este mecanismo de autoensamblado se han utilizado diversas técnicas para una precisa caracterización, tales como la microscopía confocal,[99] la difracción de rayos X,[15] o el esparcimiento de luz,[100] por nombrar tan sólo algunas. En este capítulo, la sedimentación natural de una suspensión coloidal de esferas duras es monitorizada por la difracción de luz en tiempo real. La transición de fase, marcada por la cristalización espontánea del fluido coloidal, se observará a través de la repentina aparición del pico de Bragg. Las simulaciones numéricas de las bandas fotónicas del cristal coloidal muestran un excelente acuerdo con los resultados experimentales, tanto en el proceso de cristalización como en el de secado. A la luz de lo anterior, la difracción de luz en tiempo real se revela como una técnica sobresaliente para trazar el ensamblado de esferas duras durante el proceso de sedimentación natural.

2.2 Parámetros que definen la sedimentación natural

En esta sección se hará una revisión de los parámetros que determinan la dinámica de una suspensión coloidal durante la sedimentación natural. Se analizará la competencia entre la advección y la difusión de las esferas, la cual determina la cristalinidad de la estructura final. El estudio inicial de estos parámetros es un paso fundamental a la hora de establecer las condiciones necesarias que optimicen el ensamblado.

Una suspensión coloidal de esferas duras queda definida, en ausencia de cualquier fuerza externa, aparte de la gravedad, por el tamaño de los bloques de construcción y la viscosidad del medio. Tan sólo unos pocos parámetros determinan el comportamiento de estas partículas en el coloide, siendo la velocidad de sedimentación y el número de Peclet los más importantes.[88] La velocidad de sedimentación puede obtenerse directamente por la ley de Stokes mediante la combinación de todas las interacciones que intervienen en el proceso: la fuerza gravitacional, el empuje y la fricción.[101] La expresión viene entonces dada por:

$$U(\phi) = U_0 K(\phi) = \frac{d^2(\rho_x - \rho_y)g}{18\eta}(1-\phi)^6 \qquad (2.1)$$

donde d es el diámetro de las partículas, ρ_x es la densidad de las partículas, ρ_y es la densidad del medio, g es la gravedad, η es la viscosidad del medio y $K(\phi)$ es un coeficiente que se introduce normalmente para tener en cuenta el efecto de la fracción de volumen, ϕ, en la suspensión.

El número de Peclet, Pe, relaciona la advección con la difusión en un fluido. La importancia de este número radica en determinar qué proceso domina durante la dinámica: la velocidad de sedimentación o la difusión. El coeficiente de autodifusión [85] para partículas inmersas en una suspensión viene dado por:

$$D(\phi) = D_0\left(\frac{1-\phi}{0.63}\right)^2 = \frac{kT}{3\pi\eta d}\left(\frac{1-\phi}{0.63}\right)^2 \qquad (2.2)$$

Por lo que el número de Peclet queda definido por:

$$Pe(\phi) = d\frac{U(\phi)}{D(\phi)} \qquad (2.3)$$

Valores de este número adimensional, Pe < 1, habilitarán la cristalización de las partículas durante la sedimentación. Por el contrario, para valores de Pe > 1 la velocidad de sedimentación es mayor que la autodifusión de las partículas lo que impide que las partículas cristalicen, principal motivo por el que las esferas grandes son tan difíciles de ordenar.[102]

Otro parámetro que complementa al número de Peclet es el tiempo de difusión,[14] que no es más que el tiempo que tardan las partículas en difundirse una distancia igual a su radio y que viene determinado por:

$$t_D = \frac{d^2}{4D(\phi)} \qquad (2.4)$$

Como se puede deducir, $t_D \sim d^3$ donde de nuevo queda patente el principal problema de las esferas grandes para cristalizar bajo las mismas condiciones, su tiempo de difusión es mucho mayor.

Por último, para sistemas puramente entrópicos, la presión osmótica está linealmente relacionada con la temperatura, la densidad de partículas y la disposición de dichas partículas:[103]

$$\Pi(\phi) = nkTZ(\phi) \qquad (2.5)$$

donde $\Pi(\phi)$ es la presión osmótica, $n = N/V$ es el número de partículas por volumen, kT son la constante de Boltzmann y la temperatura, respectivamente, y $Z(\phi)$ es una función que depende tan sólo de la fracción de volumen.[104] Normalmente, esta expresión viene dada en unidades de kT/V_p:

$$\Pi(\phi) = \phi\left(\frac{1+\phi+\phi^2}{(1-\phi)^3}\right) \qquad (2.6)$$

La presión osmótica, expresada en estas unidades, tan sólo depende de la fracción de volumen del sedimento, por lo que el diagrama de fases de un sistema coloidal de esferas duras es independiente del tamaño de esfera. Con frecuencia, para sedimentos en los cuales se obtiene el perfil de concentración de las esferas, se recurre a otra expresión del gradiente de la presión osmótica la cual equilibra la presión gravitacional del sedimento:

$$\Pi(z) = mg\int_z^h \rho_{z'}dz' \qquad (2.7)$$

donde z es la altura, m es la masa del sedimento, g es la gravedad y ρ es la densidad de partículas en z. Mediante esta expresión se obtiene $\Pi(z)$ la cual se ha visto que es mayor para las esferas localizadas en el fondo de la suspensión.[74] Por lo tanto, el perfil de concentración de las esferas depende de la altura a la cual se encuentren en el sedimento.

La tabla 2.1 muestra una comparación de los parámetros anteriormente descritos para tres diámetros distintos de esferas duras y una fracción de volumen inicial de ϕ_0 = 0.02. Las condiciones para las partículas más pequeñas son óptimas, Pe << 1, las esferas sedimentan lentamente y tienen suficiente tiempo para cristalizar. El tamaño medio también producirá una buena cristalización de esferas, Pe < 1, mientras que en las esferas más grandes, al aproximarse el valor del número de Peclet a uno, la cristalización dependerá en gran medida del montaje experimental de la sedimentación natural.

d (μm)	U_s (μm/s)	D_0 (μm^2/s)	t_D (s)	Pe	$\Pi(\phi)$
0.25	0.045	3.76	0.0041	0.003	0.02168
0.37	0.10	2.49	0.014	0.015	0.02168
0.83	0.50	1.12	0.15	0.37	0.02168

Tabla 2.1. Comparación de tres tamaños de esferas duras distintos y los valores de los parámetros descritos en la sección 2.2.

2.3 Preparación de las suspensiones coloidales

Para el estudio de la sedimentación natural se prepararon distintas suspensiones coloidales de partículas de sílice comerciales (micropartículas GmbH), a diferentes concentraciones manteniendo el volumen constante, $V = 4$ mL. Estas suspensiones se añaden a un tubo de plástico de 1 cm² de superficie y 5 cm de altura, el cual queda tapado inicialmente para impedir posibles pérdidas debidas a la evaporación. Una vista esquemática del montaje experimental se representa en la Figura 2.1 donde se identifica la suspensión coloidal inicial (Figura 2.1a) y su evolución temporal en diferentes fases durante (Figura 2.1b) y después (Figura 2.1c) del proceso de sedimentación. Las esferas duras sedimentan en el fondo donde yacen en un portaobjetos de vidrio adherido al tubo de plástico. Al transcurrir cierto tiempo, se pueden distinguir diferentes regiones (Figura 2.1b): la parte superior del tubo donde ya no se localizan esferas, denominada sobrenadante, y cuyo volumen se corresponde con el número de esferas que han sedimentado en la parte inferior. Entre estas dos regiones, el sobrenadante y el sedimento, el coloide homogéneo continúa sedimentando. El tiempo necesario para que todo el coloide se deposite en el fondo está determinado por la velocidad de sedimentación, ecuación 2.1, y la altura del tubo. Una vez que la sedimentación natural ha finalizado, Figura 2.1c, se identifica una región entre el sobrenadante y el cristal conocida como fluido coloidal.

Cuando todas las esferas se depositaron en el fondo se procedió a la eliminación del sobrenadante de la parte superior del tubo de plástico. Para ello se extrajo cuidadosamente un volumen de 2 mL con el fin de agilizar el proceso de evaporación, el cual podría durar sino, varias semanas en completarse. Este volumen es el máximo que asegura la estabilización del coloide sedimentado al fondo de la suspensión sin registrar cambios aparentes en los espectros de reflectancia. A partir de ahí, la evaporación se realizó en condiciones ambientales, esto es, $T = 25°C$ y $HR = 35\%$, con el tubo de plástico ahora destapado. Normalmente, los cristales coloidales obtenidos por sedimentación son más gruesos (Figura 2.2a) que los obtenidos mediante otros métodos [41]

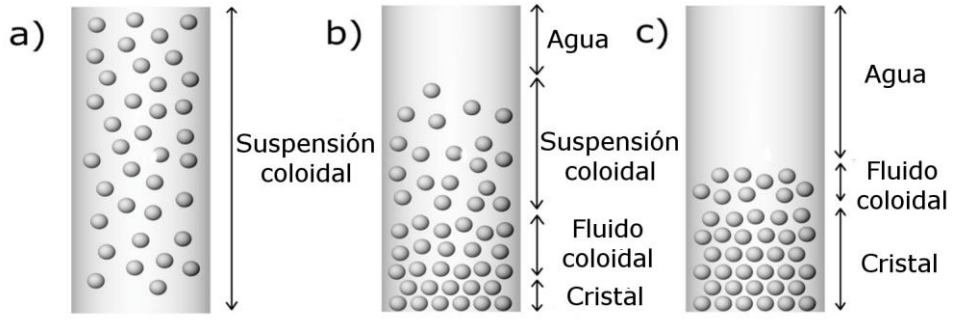


Figura 2.1. Ilustración esquemática de la sedimentación natural de esferas duras en diferentes estados: inicial a), intermedio b) y final c).

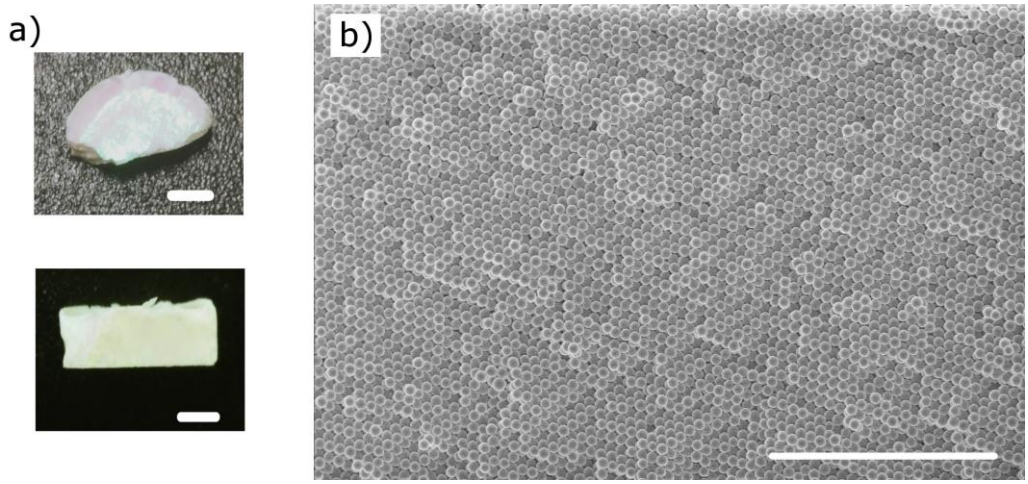


Figura. 2.2. a) Fotografías de una muestra seca con una ϕ_0 = 0.037 donde puede identificarse claramente el grosor del cristal obtenido. b) Imagen de SEM de una muestra con ϕ_0 = 0.018 que es compatible con la dirección 111 de una red *fcc*. Las barras de las escalas son de 3 mm y de 5 µm, respectivamente.

ya que la concentración del coloide suele ser un orden de magnitud superior. El análisis de las imágenes de SEM de las esferas de sílice permitió la estimación de los diámetros de los bloques de construcción. Los valores obtenidos de la estadística de tamaños fueron d = 250 nm y d = 377 nm, con un 5% de polidispersidad en ambos casos. La Figura 2.2b enseña una imagen de SEM de una muestra preparada con un ϕ_0 = 0.018 y d = 250 nm. El autoensamblaje de las partículas durante la sedimentación y la evaporación da lugar a CFs organizados en una red *fcc* como demuestran estudios anteriores.[105]

Una vez caracterizados los bloques de construcción usados para el estudio de la sedimentación natural se procede a describir el montaje experimental utilizado para la monitorización de la difracción de luz del fondo de las muestras, Figura 2.3. Una lámpara de luz halógena estándar se utiliza como fuente de luz la cual se enfoca a una fibra óptica. El divisor del haz de luz es la pieza clave en este montaje ya que divide la luz de la lámpara en dos mitades. Una de esas mitades se pierde mientras que la otra se recoge con otra fibra óptica la cual incide sobre la muestra con un

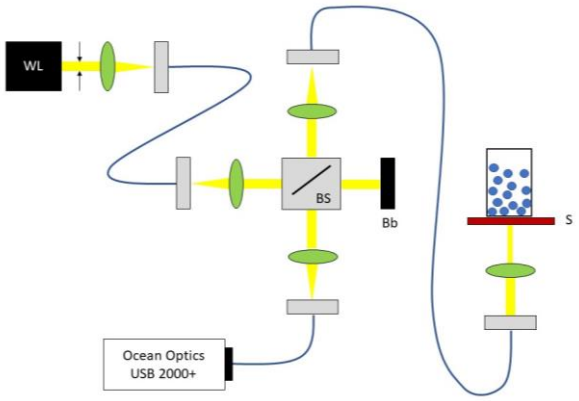


Figura 2.3. Ilustración esquemática del montaje experimental utilizado para la monitorización de la sedimentación natural. Las fibras ópticas están dibujadas en color azul.

haz colimado de 2 mm de diámetro. La luz reflejada se recoge a incidencia normal por la misma fibra que la vuelve a llevar al divisor del haz de luz y de ahí a un espectrómetro Ocean Optics USB2000+ que opera en el rango visible. La difracción de luz en tiempo real habilita la caracterización del ensamblaje de las partículas durante el proceso de sedimentación natural de esferas duras.

2.4 Fases de la sedimentación natural de las esferas duras

En esta sección se estudiarán las condiciones iniciales que conducen a la cristalización de la suspensión coloidal en un proceso de sedimentación natural. El análisis de los espectros proporciona valiosa información sobre la disposición de las esferas en el fondo de la suspensión. En este sentido, la difracción de Bragg señala la cristalización del fluido coloidal cuyo desplazamiento a longitudes de onda menores demuestra la compactación de la estructura. Esta transición puede no producirse, bien porque la concentración de esferas en la suspensión no sea suficiente, lo que perpetúa el estado de fluido coloidal, o bien porque haya demasiada concentración, lo que da lugar a una estructura amorfa. Todo ello queda determinado por la fracción de volumen inicial del coloide.

Un ejemplo típico de nacimiento, crecimiento y evolución del pico de Bragg se muestra en la Figura 2.4. Los espectros iniciales presentan

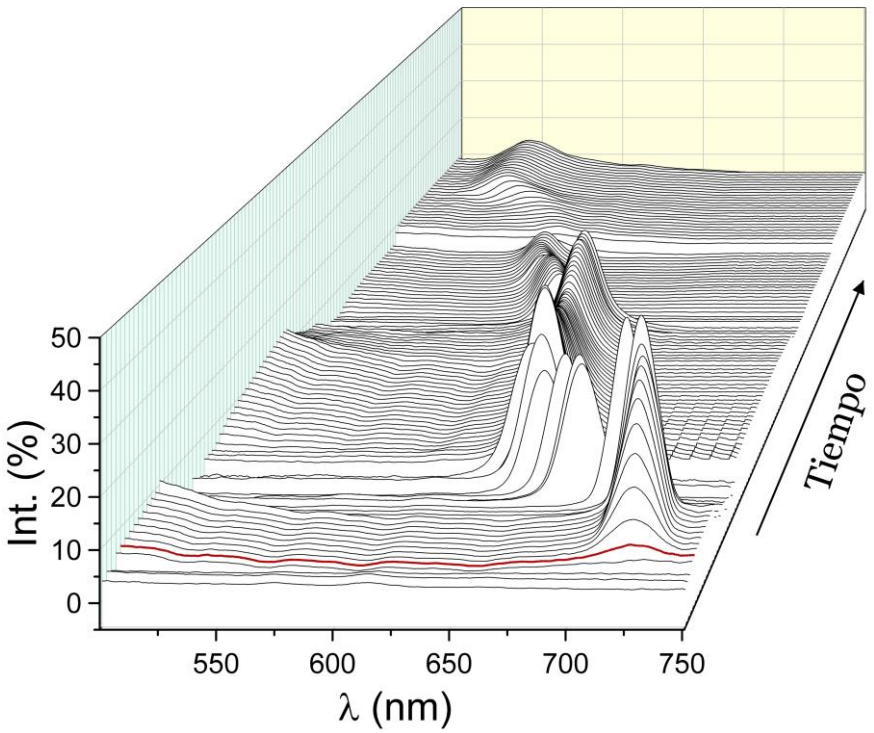


Figura 2.4. Difracción de luz en tiempo real del nacimiento, crecimiento y evolución del pico de Bragg. Las horas iniciales se han eliminado por lo que sólo se representa la región de interés.

una intensidad de fondo constante que se debe mayormente a la luz reflejada en el sustrato. Transcurrido un cierto tiempo aparece un pico en la reflectancia, Figura 2.4-línea roja, que señala la transición del fluido coloidal a la fase cristalina. Este pico crece en intensidad en unas pocas horas. A medida que se depositan más esferas, se monitoriza un desplazamiento al azul del pico de Bragg que se traduce en un aumento de ϕ, como se detallará más adelante, lo cual implica que la estructura en el fondo de la suspensión se está compactando. Transcurrido un cierto tiempo, el pico de Bragg mantiene su posición espectral lo que indica que el sistema ha alcanzado el equilibrio y que el proceso de sedimentación natural ha finalizado. Es entonces cuando se procede a la eliminación del agua del coloide y comienza la evaporación. De nuevo se monitoriza el desplazamiento hacia el azul del pico de Bragg lo que señala que la interfaz aire-agua ha alcanzado el fluido coloidal. Estas esferas, que se mantenían en equilibrio en lo alto del sedimento, Figura 2.1c, han de depositarse en la parte superior del cristal por la evaporación del sobrenadante. Lo anterior conlleva la transición de fase de todo el sedimento pasando el punto de congelación del sistema.[76] Este hecho marca la cristalización de todas las esferas depositadas en el fondo de la suspensión las cuales irán compactándose a medida que avance el proceso de evaporación, debido a la disminución del volumen disponible del cristal. Este empaquetamiento continúa hasta que el cristal coloidal ya no puede comprimirse más, en cuyo momento, se inicia la extracción del agua intersticial de los poros del cristal. El consiguiente cambio en el contraste del índice de refracción del cristal da lugar a un rápido desplazamiento hacia el azul del pico hasta que éste se estabiliza una vez se ha secado toda el agua de la estructura.

La transición de una estructura sin compactar a una compacta se describe mediante la fracción de volumen, ϕ. Este parámetro es el único que puede variar a medida que las esferas se depositan, ya que el índice de refracción de las esferas y el del medio permanecen constantes. Dado que, tanto el índice de refracción promedio como el parámetro de red están directamente relacionados con ϕ, la longitud de onda de Bragg proporciona la fracción de volumen del sistema:

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{2\pi}{3\phi}\right)^{1/3} d\left[(n_p)^2\phi + (1-\phi)(n_m)^2\right]^{1/2} \qquad (2.8)$$

donde λ es la longitud de onda, d es el diámetro de las esferas, n_p es el índice de refracción de las esferas y n_m es el índice de refracción del medio. Por cuestiones de economía es rentable ajustar la anterior expresión a una ley de potencias dando como resultado:

$$\phi = \frac{10^9}{\lambda^{3.3}} \qquad (2.9)$$

El coeficiente de regresión, R^2, del ajuste da un error de menos del 1 por 1000 por lo que se utilizará para calcular el ϕ del cristal coloidal y, a partir

del análisis de los diferentes espectros tomados en función del tiempo, obtenerse su evolución temporal.

El anterior comportamiento de la Figura 2.4 tan sólo se observa para ciertas ϕ_0 por lo que hay que determinar en qué rangos de ϕ_0 cristaliza la estructura. La Figura 2.5 muestra la representación esquemática de tres escenarios distintos los cuales se identifican por sus respectivos espectros de reflectancia. El diagrama de fases para los dos tamaños de esfera estudiados es el mismo, exceptuando los límites, los cuales se producen a diferentes ϕ_0 (Figura 2.6). Por lo tanto, en aras de la claridad, sólo se analizan los resultados obtenidos para d = 250 nm.

Para $\phi_0 < 0.006$, la difracción de las muestras apenas varió con el tiempo, incluso una vez que todas las esferas ya se habían depositado. Esto se muestra en la Figura 2.5a donde esta concentración de partículas propicia que dicha suspensiones permanezcan indefinidamente en la fase de fluido coloidal.[83] Sin embargo, se puede inducir la cristalización de la fase de fluido coloidal si a una de estas suspensiones, una vez finalizada la sedimentación, se le añade un cierto volumen, de tal manera que ahora la concentración de esferas en la suspensión supere el límite anterior. Esto se muestra en la Figura 2.7 donde se partió de una suspensión con ϕ_0 = 0.005, a la que se dejó sedimentar durante más de 550 horas (usando la ecuación 2.1 y la altura del tubo, la sedimentación de todas las esferas no tomaría más de 385 horas). A un t = 599 horas (línea roja) se le añadió un V = 0.3 mL (ϕ_0 = 0.011) por lo que la fracción de volumen final fue de ϕ = 0.006, superando así el umbral para el cual cristaliza el sistema. Por lo tanto, el fluido coloidal sedimentado al fondo cristalizó una vez que se depositaron las nuevas esferas, lo cual habilitó la transición de fases marcada por la aparición del pico de Bragg, tal y como se advierte en la Figura 2.7.

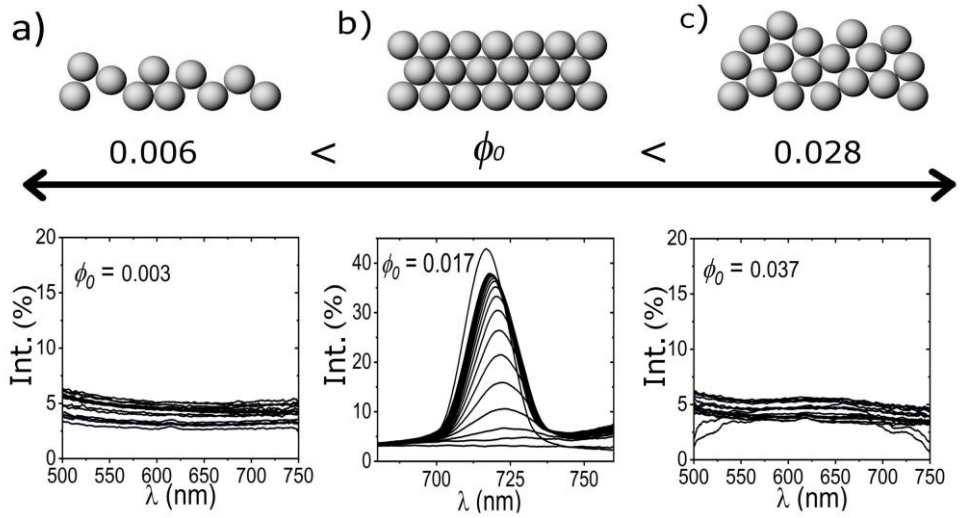


Figura 2.5. Distintas fases de la sedimentación natural de esferas duras con d = 250 nm dependiendo de ϕ_0: el fluido coloidal (a), el cristal coloidal (b) y la estructura amorfa.

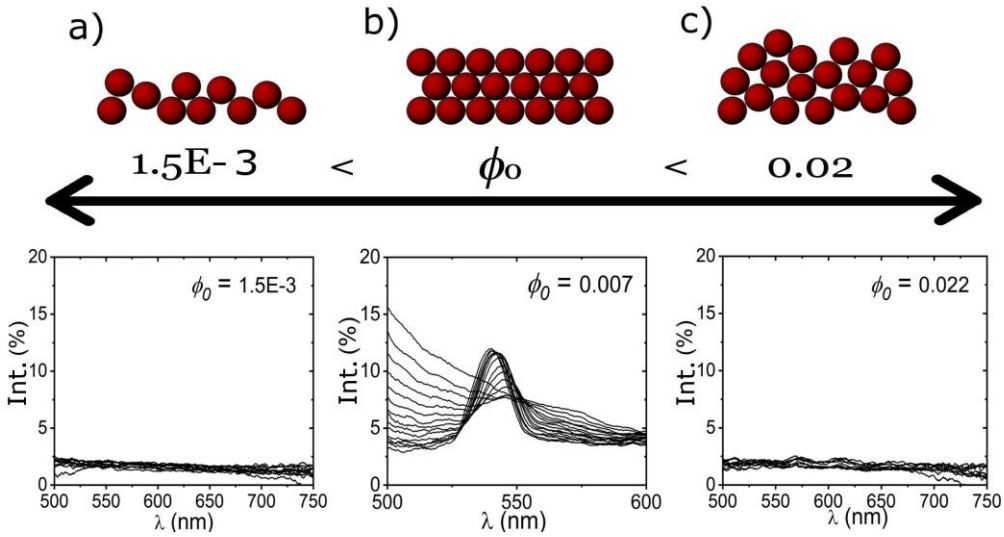


Figura 2.6. Distintas fases de una suspensión coloidal de esferas duras con d = 377 nm cuyo comportamiento es el mismo que para esferas más pequeñas, pero a diferentes ϕ_0.

Experimentalmente se observó que cuando $0.006 < \phi_0 < 0.028$, las esferas cristalizaron en el fondo de la suspensión, Figura 2.5b.

En la Figura 2.5c se muestran los resultados para $\phi_0 > 0.028$ donde la difusión de las partículas se ve obstaculizada hasta tal punto que no se forman cristales en esa escala de tiempo, aunque la cristalización siga siendo preferible en términos termodinámicos. Estas suspensiones permanecen en una fase amorfa metaestable que podría cristalizar a una cierta altura, donde las esferas pueden difundirse por una reducción de la presión osmótica del coloide como ya se ha observado en estudios anteriores.[87] En la Figura 2.8 se observan fotografías de diferentes caras de una muestra ya seca con $\phi_0 = 0.037$. En la cara superior,

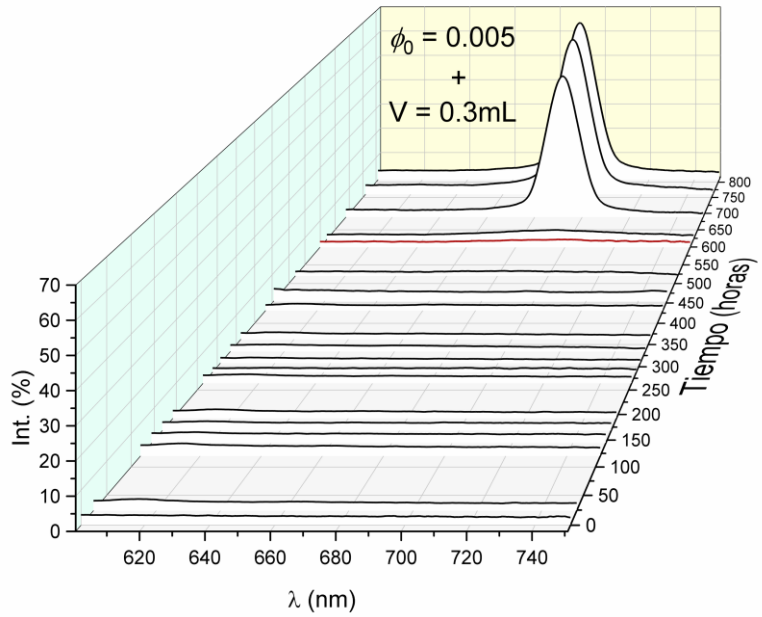


Figura 2.7. Repentina cristalización de una sedimentación en la fase fluida coloidal al añadírsele un V = 0.3 mL lo que permite superar el umbral de cristalización.

Figura 2.8a, se distinguen las iridiscencias propias de una estructura ordenada mientras que la inferior,Figura 2.8b, es totalmente blanca, color característico de estructuras desordenadas.[106] En cambio, en la cara transversal, Figura 2.8c, se observan ambas reflexiones: iridiscencias en más de la mitad de la muestra y el resto, un color blanquecino, en la parte inferior. Esto demuestra que la alta concentración de esferas en la parte inferior del sedimento impide la correcta ordenación de las mismas dando lugar a estructuras totalmente desordenadas. En cambio, ya que la presión osmótica, y por ende ϕ (ecuación 2.7), en la sedimentación natural depende de la altura del sedimento, las esferas se difundirán con mayor facilidad en la parte superior de la estructura. Lo anterior, unido a las fuerzas capilares presentes durante la evaporación, resulta en en la ordenación de la mayor parte de las esferas en coloides altamente concentrados. Estos tipos de muestras pueden abrir un nuevo campo en el estudio de estructuras parcialmente ordenadas/desordenadas donde la altura determina como se propaga la luz en el material.

2.5 Caracterización del sedimento y simulación teórica de las bandas fotónicas del cristal

Una vez descrito el diagrama de fases de la sedimentación natural de esferas duras por difracción de luz en tiempo real, en esta sección veremos qué información se puede extraer de dicha técnica. El parámetro más importante, la fracción de volumen, se obtiene a través de la ley de Bragg (ecuación 2.8), el cual habilita la obtención de diversos parámetros que caracterizan el sedimento tales como la presión osmótica, el número de partículas o el cálculo del espesor mínimo necesario para que la estructura cristalice.

La compactación de las esferas duras en un proceso de sedimentación natural viene caracterizada por ϕ. Los umbrales de los parámetros obtenidos mediante ϕ, calculados a través de los primeros

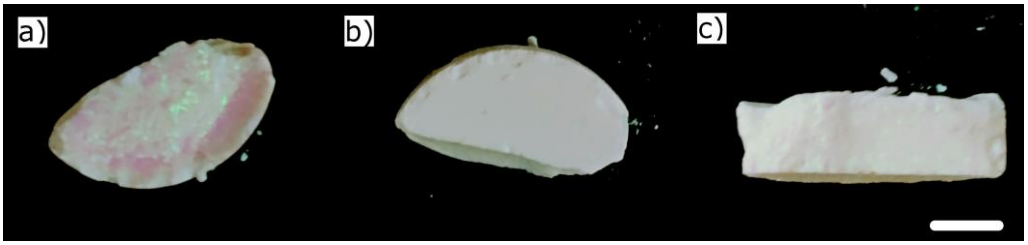


Figura 2.8. Fotografías de las diferentes caras de una muestra seca crecida por sedimentación natural para $\phi_0 = 0.037$. La cara superior (a) muestra las iridiscencias propias de un ópalo mientras que la cara inferior (b) es totalmente blanca. La cara transversal muestra iridiscencias en más de la mitad de la muestra lo que indica que la mayor parte de la muestra está ordenada. La barra de escala es de 3 mm.

espectros que muestran algún indicio del nacimiento del pico de Bragg, son sorprendentemente similares en todos los casos, sin embargo, el tiempo de detección de cada uno de ellos sí que varía. La Figura 2.9a muestra la variación de ϕ en función de ϕ_0 donde se observa que la cristalización del sedimento se produce a la misma ϕ inicial, es decir, el pico de Bragg emerge aproximadamente a la misma λ, independientemente de la concentración inicial de la suspensión. Naturalmente, las muestras altamente concentradas evolucionan a estructuras más compactas.

La Figura 2.9b muestra el número de partículas, N_p, depositadas en el fondo de la suspensión en función de ϕ_0. Este valor se estima mediante el volumen de las esferas depositadas en el fondo, $V_{bot}(t)$ ver Figura 2.16, dividido por el volumen de una esfera:

$$N_p(t) = \phi(t)\frac{V_{bot}(t)}{V_{sp}} \qquad (2.10)$$

Nótese que, para $\phi_0 \leq 0.0075$, el número de partículas inicial y final es prácticamente el mismo. Esto indica que es necesario la mayor parte de las esferas de la suspensión para la formación del pico de Bragg, y por lo tanto, la transición a la fase cristalina del fondo del sedimento descrita en la Figura 2.5.

Con el fin de comprobar si el comportamiento descrito anteriormente es consistente con la evolución de las bandas cuando la estructura se compacta se realizaron los cálculos numéricos de la estructura de las bandas fotónicas para diversos valores de ϕ. Para ello se utilizó el *MIT Photonic Bands*, MPB, el cual es un paquete gratuito utilizado para determinar dichas bandas teóricas. Este software calcula los autoestados de las ecuaciones de Maxwell utilizando una expansión de onda plana.[107] A modo de ejemplo, la Figura 2.10 muestra la comparación del cálculo de las 20 primeras bandas de una red *fcc* para esferas con la misma constante dieléctrica que la sílice, $\varepsilon = 2.038$, en un medio con una constante dieléctrica igual al aire ($\varepsilon = 1$), Figura 2.10a, y

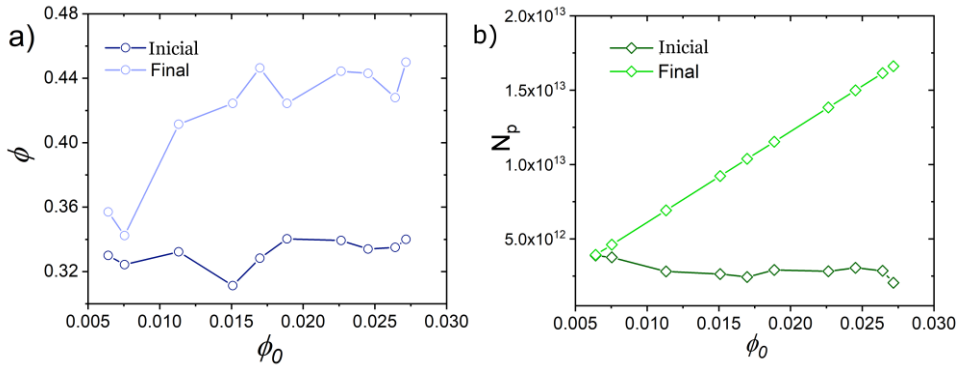


Figura 2.9. Varios parámetros obtenidos por la dinámica del coloide en función de ϕ_0 para d = 250 nm, tales como la fracción de volumen (a) y el número de partículas (b). En ambos casos, los valores iniciales de los parámetros son independientes de la concentración utilizada inicialmente.

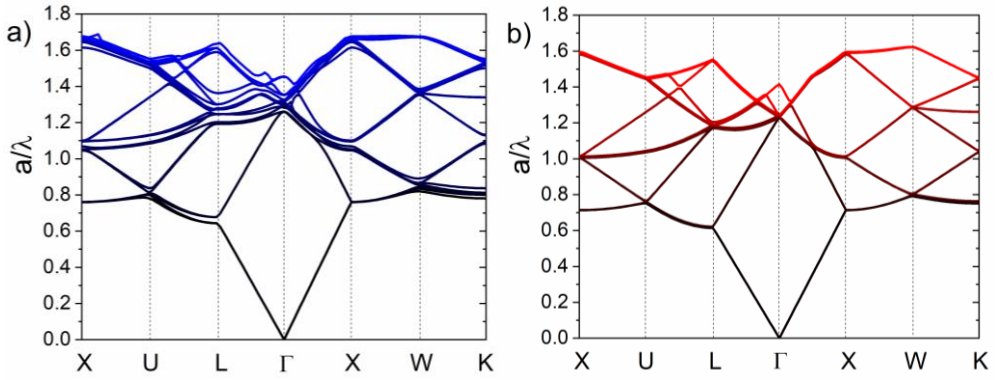


Figura 2.10. Simulación teórica de las bandas fotónicas de una red *fcc* para esferas de sílice en aire (a) y agua (b).

al agua (ε = 1.768), Figura 2.10b. En medios con constantes dieléctricas más elevadas, las bandas fotónicas se desplazan ligeramente a longitudes de onda más largas, mientras que la banda de atenuación se estrecha en gran medida, debido a la disminución en el contraste de índices de refracción. Estas características serán relevantes más adelante cuando se analice el proceso de secado del cristal coloidal.

Para realizar estos cálculos se definió una red *fcc* con un parámetro de red efectivo, $a_{eff} = (2\pi/3\phi)^{1/3}d$, en un medio con la misma constante dieléctrica que el agua, lo que posibilitó el cálculo de diversas estructuras de bandas para diferentes ϕ. En la Figura 2.11 se muestra la evolución teórica de la banda de atenuación, zona sombreada, para d = 250 nm y d = 377 nm, en función de ϕ, para diferentes fracciones de volumen iniciales. Como en el caso experimental, puntos de la Figura 2.11, las muestras altamente concentradas evolucionan en estructuras más compactas. En el caso de las esferas grandes, la banda de atenuación está en la región del infrarrojo cercano, mientras que las llamadas bandas de alta energía están en el rango visible.[59] Estas bandas no sólo proporcionan información sobre el crecimiento del cristal coloidal, sino también sobre su calidad, ya que están asociadas a planos

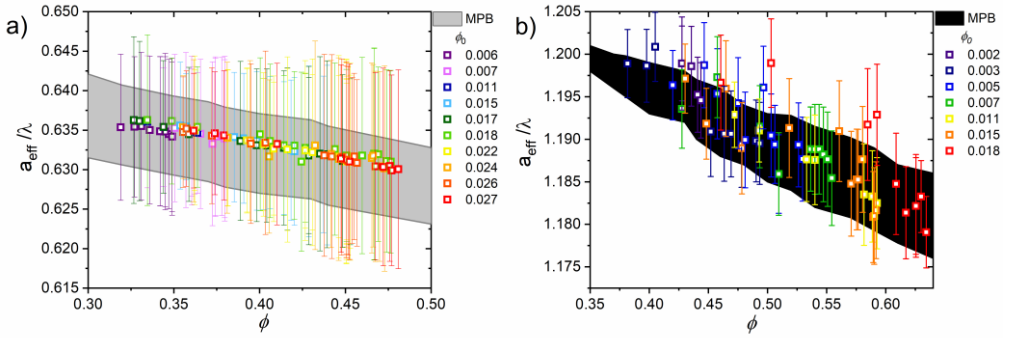


Figura 2.11. Evolución de la primera (a) y de la segunda (b) bandas fotónicas para diferentes ϕ_0 y para los tamaños *d* = 250 nm (a) y 377 nm (b). La zona gris sombreada es el ancho de la banda de atenuación obtenido por los cálculos del MPB, mientras que los puntos y las barras de error señalan la longitud de onda del Bragg y su anchura medida experimentalmente, respectivamente.

cristalinos diferentes de los ordenados verticalmente (111), concretamente a los planos de las direcciones laterales. De lo anterior se desprende que picos de alta energía con intensidades altas (~ 20%) aseguran una alta cristalinidad en toda la muestra. Cabe destacar que los valores de ϕ obtenidos de los espectros experimentales por la ley de Bragg (donde las barras de error representan el ancho de banda de los espectros) concuerdan aceptablemente con las bandas calculadas por MPB en la Figura 2.11, área sombreada.

2.6 Difracción de luz en tiempo real de la sedimentación natural de esferas duras

En esta sección se analizará el ensamblado de suspensiones coloidales durante la sedimentación natural de esferas duras y la posterior eliminación del agua de la solución. Este proceso se dividirá en varias etapas, las cuales dotarán de una mejor comprensión de los fenómenos subyacentes en cada una de ellas. Asimismo, dichas etapas se identificarán con los parámetros extraídos de la difracción de luz en tiempo real lo que permite una completa monitorización durante la cristalización de las esferas.

La Figura 2.12 muestra los parámetros que se obtienen de los espectros de reflectancia en función del tiempo para un caso típico de cristalización con $\phi_0 = 0.017$ y $d = 250$ nm. Las tres gráficas superiores caracterizan la reflectancia del pico de Bragg dando valores de la longitud de onda, λ, del ancho de banda, FWHM, y de la intensidad, R. La cuarta gráfica muestra valores de la intensidad de fondo, R_0, que caracteriza la reflectancia del vidrio y del fondo de la muestra. Por último, la última gráfica representa la fracción de volumen del sedimento, ϕ, calculada mediante el ajuste de la ecuación 2.9. En aras de la claridad, la Tabla 2.2

Etapa	Empieza cuando…	Fenómeno	Termina cuando…
I	Adición del coloide	Movimiento Browniano y sedimentación	Estabilización del fluido coloidal en el sustrato
II	Cristalizan las primeras esferas	Nucleación y cristalización	Coexistencia de las fases fluida y cristalina en el sedimento
III	Estabilización del sedimento	Compresión por gravedad	El sedimento alcanza el equilibrio
IV	Pipeteo	Extracción del agua	Se agota el remanente de agua
V	Interfaz aire-agua alcanza el fluido coloidal	Congelación del sedimento ($\phi_c = 0.494$)	Se alcanza el punto de fusión ($\phi_F = 0.545$)
VI	Interfaz aire-agua alcanza el cristal	Compresión por evaporación	Cristal *fcc* en agua
VII	Evaporación intersticial	Secado del ópalo	Cristal *fcc* parcialmente húmedo

Tabla 2.2. Etapas de la sedimentación natural en las que se describen el inicio y el final de los fenómenos que intervienen.

muestra un resumen de todos los fenómenos involucrados en las diferentes etapas que pasaremos a describir a continuación.

2.6.I Estabilización coloidal (0~120 horas)

El inicio de la sedimentación está marcado por una intensidad de fondo constante debida a la luz difusa del sustrato y del fondo del coloide. En las primeras decenas de horas no se aprecian rasgos espectrales destacables ya que las esferas depositadas tienden a comportarse como un fluido coloidal. Esto se aprecia en la etapa I de la Figura 2.12 donde la ausencia del pico de Bragg es el rasgo más representativo de esta región.

2.6.II Nucleación y cristalización (120~140 horas)

El nacimiento del pico de Bragg, Figura 2.13a, habilita el estudio del ensamblado de esferas en el fondo de la suspensión. Su tiempo de detección depende de la fracción de volumen inicial de esferas, tanto más corto, cuanto mayor sea ϕ_0, tal y como se resume en la Figura 2.13b. La

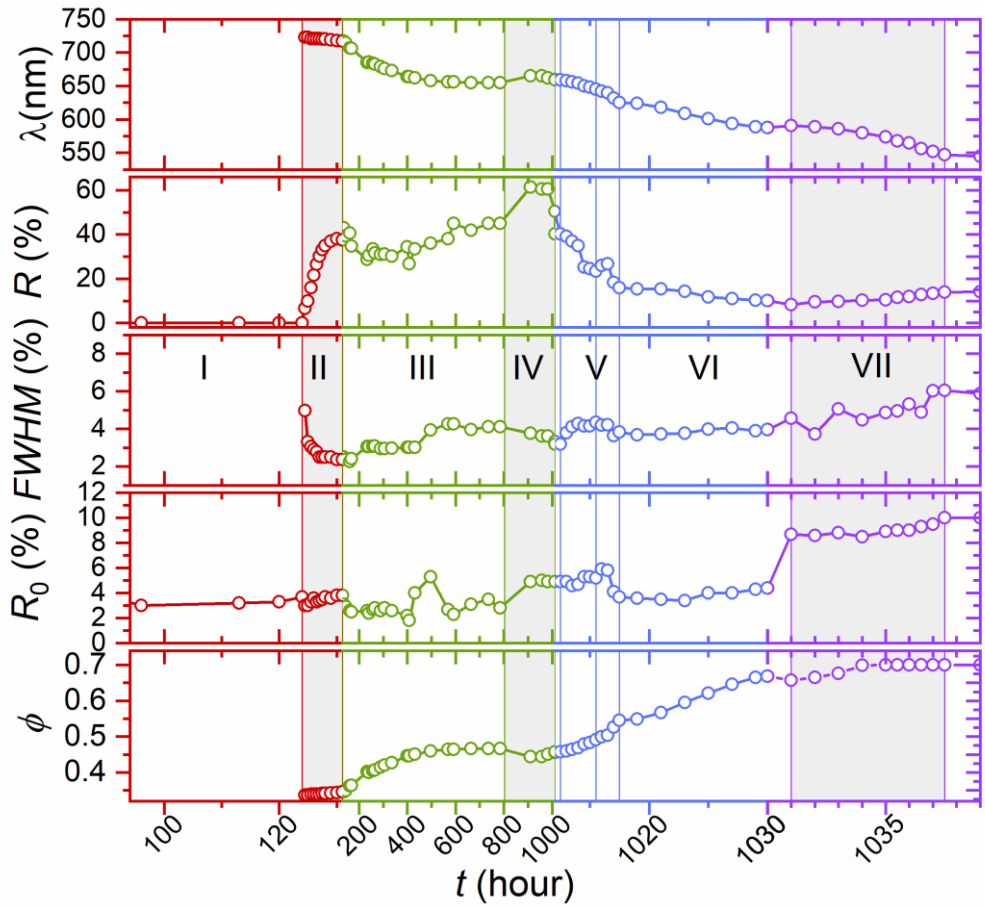


Figura 2.12. Monitorización óptica. Características de los espectros de reflectancia en función del tiempo de sedimentación en horas para ϕ_0 = 0.017 y d = 250 nm, que comprende: la longitud de onda de Bragg, el FWHM, el pico de reflectancia, la reflectancia de fondo y la fracción de volumen. El tiempo se ha dividido en cuatro etapas (ejes rojo, verde, azul y violeta) en las que la escala se elige atendiendo al nivel de detalle necesario para mostrar los fenómenos que se producen. Las zonas de sombra marcan las regiones alternas tal y como se explica en el texto.

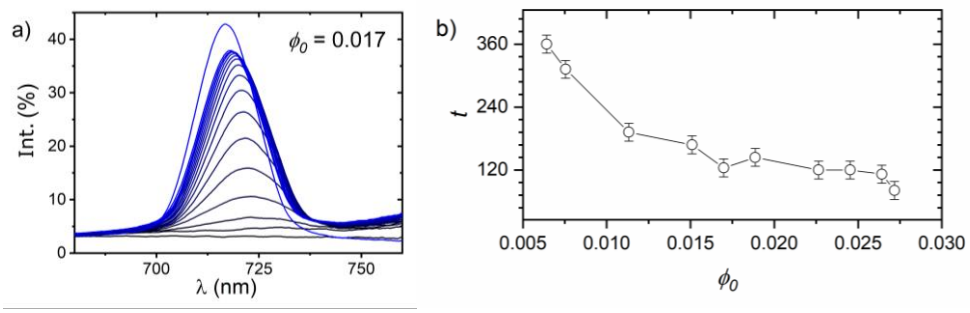


Figura 2.13. a) Nacimiento y formación del pico de Bragg. b) Tiempo en el que se detecta el primer indicio del pico de Bragg en función de la concentración inicial.

aparición del pico de Bragg, etapa II de la Figura 2.12, marca la cristalización de una parte del fluido coloidal sedimentado en apenas 7 horas. Esta transición es puramente entrópica debido al potencial de interacción de las esferas duras. Este potencial impide que las esferas compartan el mismo centro de masas, o dicho de otro modo, las esferas no pueden solaparse.[108] Lo anterior provoca una restricción en el volumen medio por partícula que ya no es V/N (siendo V el volumen de una esfera y N el número de ellas) sino que hay que restarle el volumen liberado por una esfera lo que causa que el volumen accesible medio por partícula sea: $(V - \nu N)/N$. Esto es válido para concentraciones muy bajas de esferas como ocurre en la fase fluida de la sedimentación natural. Sin embargo, para concentraciones altas, las esferas solapan sus volúmenes de exclusión ganando así el sistema un mayor volumen accesible (Figura 2.14a). La cantidad de volumen accesible total dependerá de cómo se organicen dichas esferas siendo la fase cristalina aquella que mejor optimiza este volumen, un 74% frente al 64% del empaquetamiento aleatorio. En otras palabras, el número de partículas por volumen, en promedio, es mayor en la fase cristalina que en la fase fluida o en la amorfa

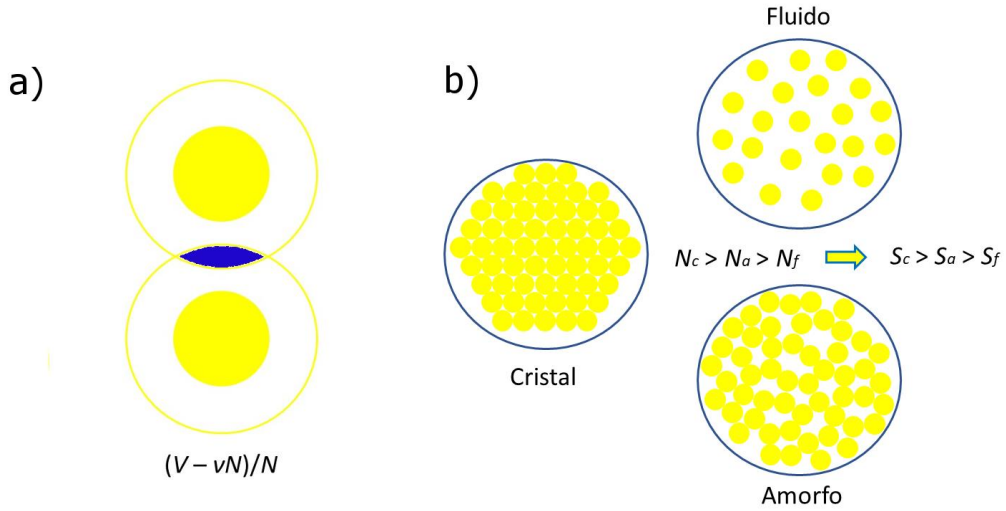


Figura 2.14. a) Representación del volumen liberado por una esfera dura en la cual no puede haber ningún centro de masas de otra esfera. Para ganar volumen accesible las esferas solapan dichos volúmenes. b) Distintas fases posibles en las cuales se observa que la fase cristalina es la que tiene un mayor número de partículas y por tanto, mayor entropía.

y por tanto, su entropía también será mayor (Figura 2.14b).[109] Esta es la razón por la cual se produce la transición del fluido al cristal coloidal en la sedimentación natural de esferas duras, el orden provoca un aumento de la entropía del sistema.

El análisis de la cristalización de las esferas en el sedimento puede obtenerse al combinar la difracción de luz en tiempo real con la Aproximación de Onda Escalar (SWA).[110] Esto se muestra en la Figura 2.15 donde la evolución del FWHM ($\Delta\omega/\omega$) y la posición del pico de Bragg, λ_B, son representadas en función del espesor del cristal, en ML. El espesor experimental se puede estimar comparando el FWHM medido, Figura 2.12 panel 3, con aquel simulado por SWA (Figura 2.15a). Los valores obtenidos se contrastan después con los valores teóricos de la posición del pico de Bragg en función del espesor de tal forma que se puede observar la variación en la fracción de volumen (puntos sólidos de la Figura 2.15b). Con este análisis se consigue caracterizar la cristalización de la región II de la Figura 2.12 proporcionando una aproximación para el espesor del cristal el cual varía entre 22-70 capas para valores de ϕ comprendidos entre 0.33-0.345. Es decir, la estructura crece en espesor a la vez que se compacta ligeramente. En este punto es importante enfatizar que el valor de 22 capas se corresponde con el primer valor medido del pico de Bragg experimental por lo que seguramente variaría si se hubiese obtenido un poco antes (menor espesor) o un poco después (mayor espesor). Este análisis proporciona una sólida prueba de que la cristalización del sedimento ocurre en las primeras capas y crece en espesor a medida que se incorporan más

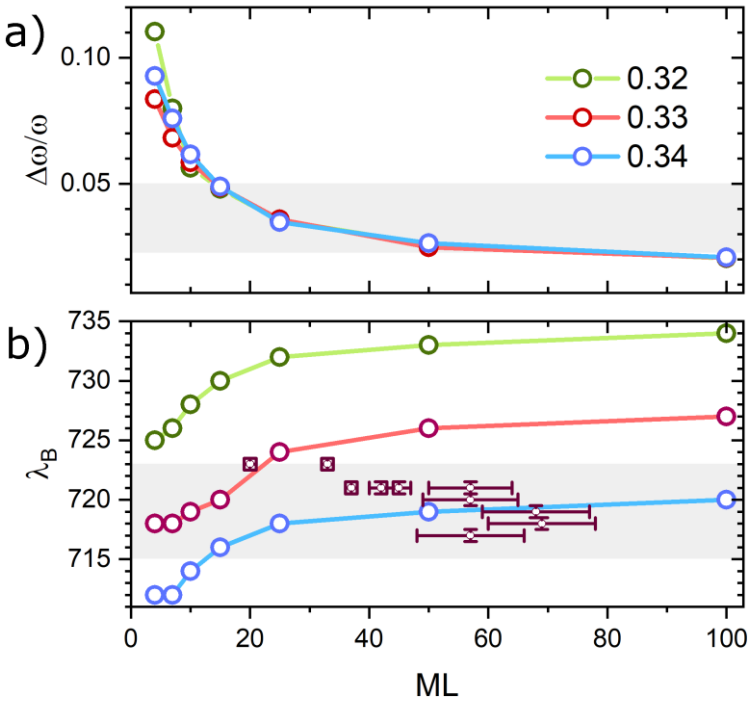


Figura 2.15. Cálculo del FWHM (a), expresado en $\Delta\omega/\omega$, y de la posición del pico de Bragg (b) por SWA en función del número de capas del cristal, ML. Los valores experimentales del FWHM (región sombreada) se incorporan en (b) para determinar la fracción de volumen del cristal (puntos sólidos).

esferas a la estructura. Es seguro asumir entonces que las esferas más cercanas al sustrato tienen una fracción de volumen mayor que aquellas que se localizan a una cierta altura.[82] Este perfil de la fracción de volumen de las esferas permite diferenciar en el sedimento la fase cristalina de la fase fluida. Este fluido coloidal cristaliza a medida que se depositan un mayor número de esferas haciendo que ambas fases coexistan en el sedimento.

La formación del pico de Bragg también puede usarse para obtener una aproximación del espesor del coloide sedimentado. Un volumen de sobrenadante aparece en la parte superior de la suspensión a medida que la sedimentación de las esferas progresa cuya altura está relacionada con la ley de Stokes:

$$V_w(t) = A_b h_w(t) = \pi r^2 U(\phi_0) t \qquad (2.11)$$

siendo r el radio de la base, $U(\phi_0)$ la velocidad de sedimentación y t el tiempo transcurrido. Todas las esferas que ocupaban este volumen al principio del experimento con una concentración ϕ_0, ocupan ahora el fondo del vial con una fracción de volumen ϕ, si suponemos que es constante (Figura 2.16):

$$\phi V_{bot}(t) = \phi_0 V_w(t) \qquad (2.12)$$

Despejando $V_{bot}(t)$ y sustituyendo la fórmula del volumen, $V = Ax$, se obtiene la altura, $x(t)$, de las esferas depositadas en el fondo suponiendo que todas están con la misma ϕ:

$$x(t) = \frac{V_{bot}(t)}{A_b} = \frac{\phi_0}{\phi} U(\phi_0) t \qquad (2.13)$$

A medida que se ensambla el cristal coloidal, las esferas se organizan con una fracción de volumen obtenida a partir del ajuste de la ecuación 2.9, y el espesor del sedimento viene dado entonces por la ecuación 2.13. La ecuación 2.13 proporciona una cota inferior del espesor

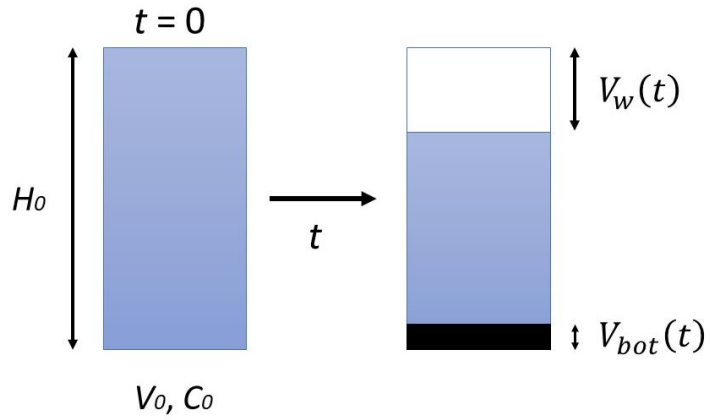


Figura 2.16. Ilustración esquemática del volumen de sobrenadante que emerge en la parte de arriba de la suspensión, V_w (t), que se corresponde con el volumen de esferas depositadas al fondo, V_{bot} (t).

ya que el ϕ del fluido es menor que el del cristal con lo que esta ecuación subestima la altura del sedimento, $h(t)$, por lo que $h(t) > x(t)$. La Figura 2.17 muestra el umbral del espesor del sedimento que requiere cada ϕ_0 para mostrar los primeros indicios del pico de Bragg. Este umbral es casi constante para los tamaños de las esferas y las concentraciones estudiadas. Por lo tanto, la transición de un fluido coloidal a un cristal es independiente de la ϕ_0 utilizada en la suspensión. La Figura 2.17 muestra, además, el espesor final del sedimento una vez que el proceso de sedimentación ha terminado, el cual varía linealmente con la fracción de volumen inicial del coloide, ($x(t) = \phi_0 V/A$),

2.6.III Crecimiento del cristal (140~800 horas)

Después del período inicial, donde crece la intensidad rápidamente (II) y que sirve para definir el pico, pasamos a una etapa en la cual el pico de Bragg se fortalece aún más (a un ritmo más lento), y se desplaza hacia longitudes de onda más cortas durante varios cientos de horas. Este, inicialmente rápido, desplazamiento del pico está relacionado con el empaquetamiento de la estructura en el sustrato (Figura 2.18). A medida que la sedimentación natural progresa, las esferas depositadas solapan sus volúmenes de exclusión lo que da lugar a un empaquetamiento de la estructura, aumentando la fracción de volumen, ϕ. En otras palabras, la periodicidad de la red disminuye y el índice de refracción efectivo crece continuamente a medida que más esferas se depositan, causando el desplazamiento hacia el azul de la banda de atenuación. Este desplazamiento hacia el azul se ralentiza y, en tiempos de sedimentación más largos, la longitud de onda de Bragg se estabiliza, indicando el final del proceso de compactación (Figura 2.1c). Esto se muestra también en la Figura 2.12, región III. La posición final

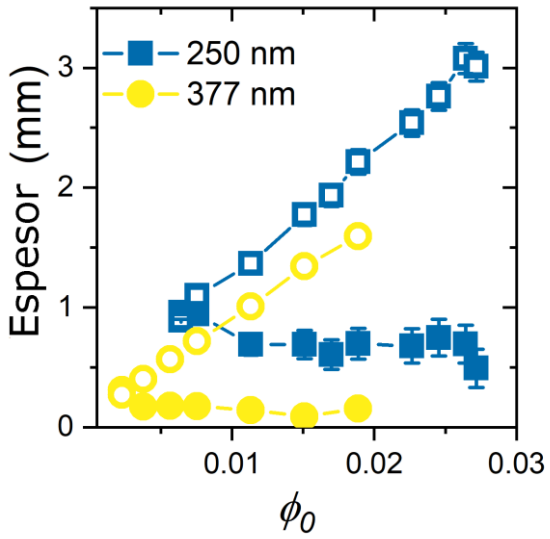


Figura 2.17. Espesor calculado por los primeros indicios del pico de Bragg (puntos sólidos) y al acabar el proceso de sedimentación (puntos huecos). La cristalización del coloide se produce con el mismo espesor independientemente de la concentración inicial utilizada en la suspensión.

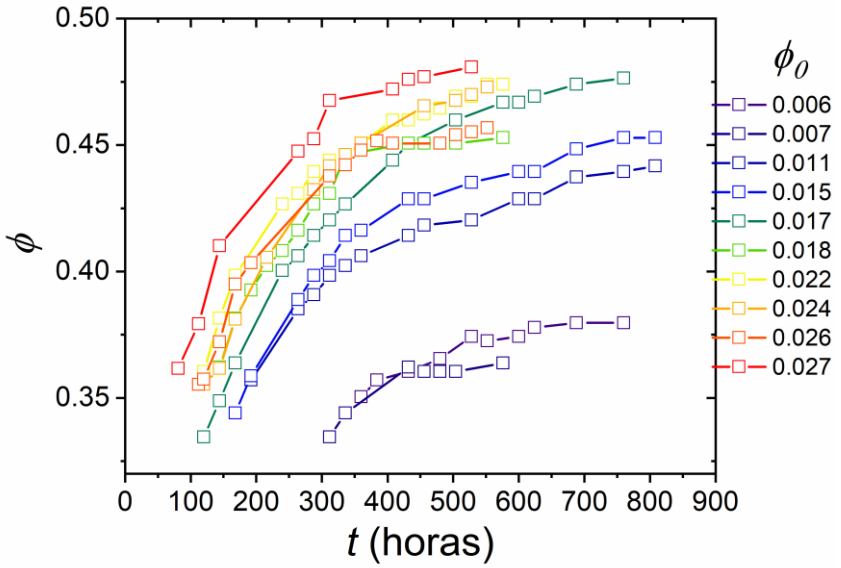


Figura 2.18. a) Evolución de ϕ resuelta en tiempo para diferentes ϕ_0 donde se aprecia la compactación del sedimento.

del pico de Bragg depende de la ϕ_0, es decir, de la cantidad total de partículas implicadas, y se alcanza muy lentamente (cientos de horas). En este punto, los cristales presentan fracciones de volumen entre 0.36 y 0.48 típicamente. El crecimiento de los cristales y su consiguiente compactación se revela también por un aumento de la reflectancia causado por el creciente volumen de sedimento que contribuye a la reflexión de Bragg. Véase la reflectancia en la Figura 2.12, región III.

2.6.IV Extracción del agua (800~1000 horas)

Una vez finalizada la sedimentación, la posición del pico de Bragg se mantuvo fija con el tiempo, se procedió al secado de la estructura. Debido a que la evaporación natural del sobrenadante del coloide en condiciones ambientales llevaría muchas horas, para acelerar este proceso extrajimos un volumen de 2 mL con una pipeta. Este procedimiento se realizó cuidadosamente, minimizando así la perturbación del proceso. A partir de entonces, el resto de la evaporación del medio se realizará en condiciones ambientales sin grandes cambios en el cristal, como se muestra en la Figura 2.12, región IV. Cabe señalar aquí que, una vez que el cristal está formado y estable, el hecho de perturbarlo agitando el agua o sacudiendo el cilindro, por ejemplo, si se hace con cuidado, da lugar a un lento desplazamiento hacia el rojo del pico de Bragg que finalmente se mitiga, recuperando el pico su posición de equilibrio y sus características espectrales. La Figura 2.19 muestra un resumen de las etapas del proceso de evaporación las cuales se explicarán en las siguientes subsecciones.

2.6.V Congelación del sedimento (1000~1017 horas)

Tras el transcurso de un par de cientos de horas, la interfaz aire-agua alcanza la parte superior del sedimento, en fase fluida

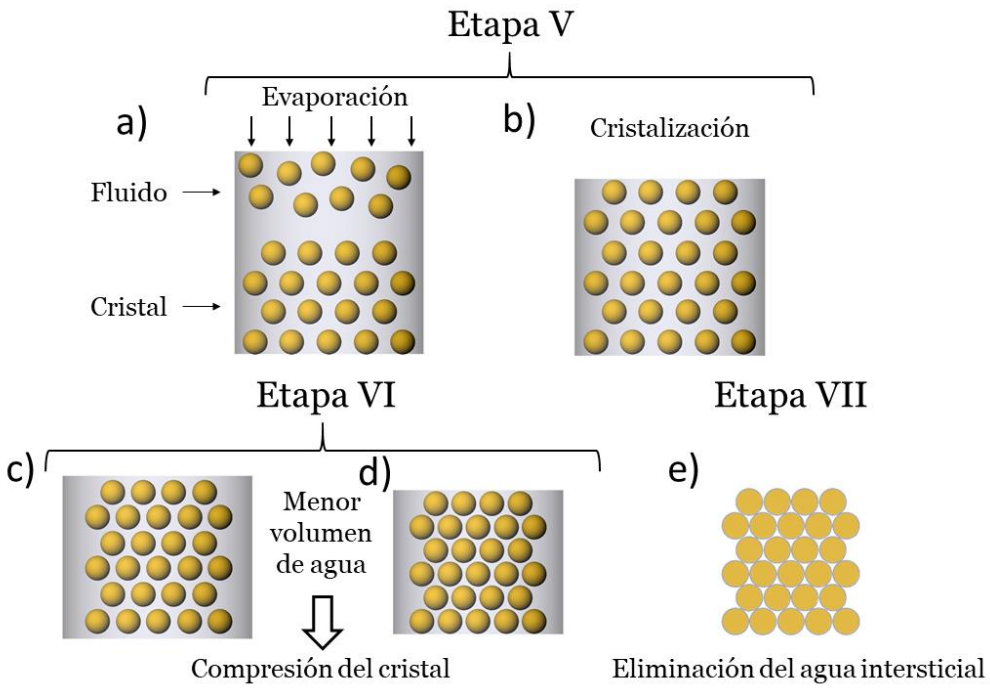


Figura 2.19. Diferentes etapas durante el proceso de evaporación. La deposición de las últimas esferas (a) provoca la cristalización de todo el sedimento (b). El menor volumen de agua disponible, comprime el cristal (c,d); hasta que comienza la evaporación del agua intersticial entre las esferas (e).

(Figura 2.19a). En un campo gravitatorio en equilibrio, el peso de todas las partículas por encima de cualquier sección transversal horizontal se compensa con la presión osmótica.[111] Por lo tanto, en la parte superior del sedimento, la presión osmótica está por debajo del valor crítico que cristaliza el coloide y emerge una fase líquida. Aunque siempre está presente, esta fase es todavía difícilmente observable para las pequeñas esferas. Cuando la interfaz aire-agua alcanza esta fase fluida, las esferas han de depositarse en el sedimento al no disponer de un medio. Esto último compacta aún más la estructura llegando a valores de ϕ donde se encuentran los puntos de congelación y de fusión del diagrama de fases de esferas duras.[87] Esto se refleja en la Figura 2.20 en la cual se han representado las isotermas de las fases fluida y cristalina. Para la fase fluida se utilizó la ecuación de Canahan-Starling,[112] mientras que para la fase sólida se usó la ecuación de Hall para una *fcc*.[113] En este punto, el gradiente de la concentración de esferas va desapareciendo, debido a que el volumen proporcionado por el agua hace lo propio, y las esferas de las capas superiores van incorporándose al sedimento. Lo anterior provoca que ϕ aumente y alcance los valores del punto de congelación del diagrama de fases de esferas duras primero, $\phi_C = 0.494$, y de fusión después, $\phi_F = 0.545$ (líneas verticales de las Figuras 2.12 y 2.20). De esta manera, se obtiene la cristalización de todo el coloide, Figura 2.19b. Hasta ese momento, el cristal había conservado la mayor calidad posible ya que su cristalinidad estaba garantizada por el equilibrio coloidal, estableciendo un parámetro de red mayor que el correspondiente al empaquetamiento de una *fcc*. Ahora, las esferas se ven obligadas a ocupar

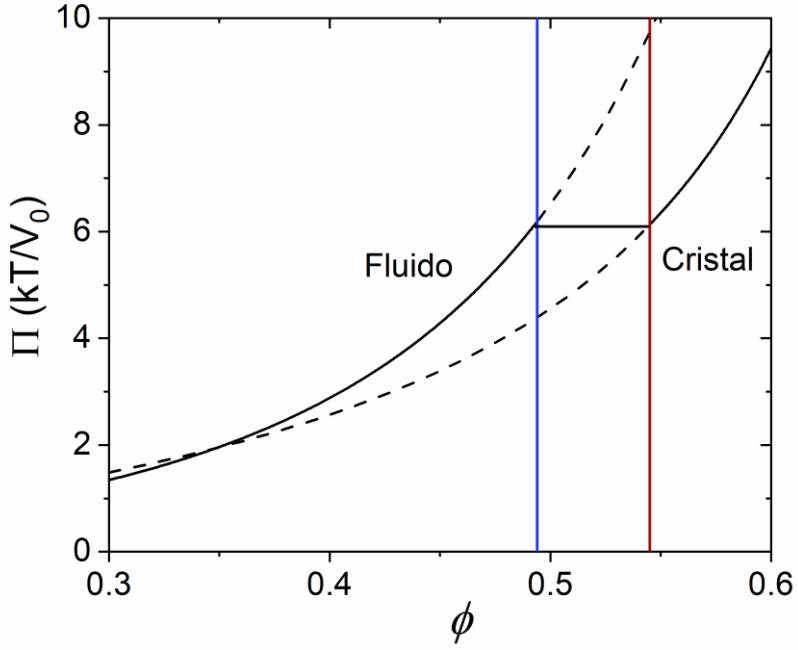


Figura 2.20. Presión osmótica en función de la fracción de volumen. Por debajo del punto de congelación, ϕ_C = 0.494, las esferas permanecen en la fase fluida mientras que, por encima del punto de fusión, ϕ_F = 0.545, cristalizan.

un determinado sitio de la red, debido a la cristalización de todo el coloide, y la polidispersidad de tamaños empieza a jugar un papel relevante provocando la aparición de los defectos en el cristal, ya sea en forma de vacantes, fronteras de grano o dislocaciones.[114] Esto se evidencia en una dramática disminución de la intensidad (Ver *R* en la Figura 2.12, región V) debido a la pérdida de cristalinidad del coloide.

2.6.VI Compresión por evaporación (1017~1030 horas)

Lo único reseñable de las propiedades ópticas en la etapa VI es el desplazamiento a longitudes de onda más cortas del pico de Bragg. Esto se traduce en una reducción del parámetro de red, o lo que es lo mismo, un mayor empaquetamiento de la estructura, debido a la reducción del volumen de agua disponible por el proceso de evaporación (Figura 2.19c,d).

2.6.VII Secado del ópalo

Una vez que la estructura no puede compactarse más (Figura 2.19d), la evaporación del agua alcanza el límite superior del cristal. Aquí comienza la evaporación del agua *dentro* de la estructura, Figura 2.19e, sin que apenas afecte al parámetro de red.[115] El intercambio del agua por el aire tiende a reducir el índice de refracción efectivo (y de ahí la longitud de onda de Bragg), y a aumentar el contraste de los índices de refracción lo que explica el ensanchamiento del pico (ver FWHM en la Figura 2.12, región VII). El aumento de la intensidad de fondo en los

espectros también se explica por una mayor dispersión de la habitual producida en ópalos secos. Naturalmente, después de que toda el agua se haya evaporado, la fracción de volumen de la red se aproxima, pero nunca alcanza, $\phi = 0.74$.[116] Esto es debido al agua que reside en los intersticios de los ópalos artificiales de sílice la cual sólo puede eliminarse completamente mediante un tratamiento térmico posterior de la muestra y alcanzar así el factor de llenado de una *fcc*. El material resultante en la región VII es un típico ópalo de sílice parcialmente húmedo.

2.7 Conclusiones

A la luz de lo anterior, la difracción de luz en tiempo real, combinada con simulaciones numéricas, surge como una plataforma sobresaliente para el estudio de la dinámica y la cristalización de la sedimentación natural de las esferas duras. Mediante la explotación de las propiedades fotónicas del cristal coloidal, se analiza la evolución del ensamblado de las esferas en función del tiempo. El parámetro que controla el estado final del sedimento es la fracción de volumen inicial de la suspensión coloidal cuyos límites se establecieron para la obtención de la fase fluida, cristalina y amorfa para los dos tamaños estudiados. La variación de otros parámetros tales como el área del tubo de plástico o la temperatura pueden variar dichos límites pero lo importante es que se alcance un espesor mínimo de sedimento. Además, se realizaron simulaciones numéricas de la estructura de las bandas fotónicas para comprobar si el comportamiento experimental de la cristalización de las esferas es consistente, mostrando un excelente acuerdo. El nacimiento, formación y evolución del pico de Bragg se identifica con distintas regiones que se relacionan con los fenómenos que tienen lugar durante todo el proceso. La fracción de volumen, respaldada por el resto de los parámetros obtenidos del pico de Bragg, describe el ensamblado de las esferas en el fondo de la suspensión, mostrando su cristalización espontánea, compactación, congelación y secado. Teniendo en cuenta todo lo anterior, este trabajo proporciona un método sólido para caracterizar la sedimentación natural de las esferas duras tanto durante el proceso de autoensamblado como durante el de secado.

3

Estadística de racimos en cristales dopados con vacantes

Las transiciones de fase en la proximidad del umbral de percolación, cuando se utilizan sistemas complejos que involucran todo tipo de redes, han atraído siempre una inmensa atención multidisciplinar. En la nanoescala, el desarrollo de arquetipos estables y compactos que permitan el estudio experimental de las propiedades físicas de estas transiciones es limitado, ya que está ligado tanto a la capacidad de controlar el desorden, como a la realización de un vasto análisis estadístico de las posibles configuraciones del sistema. En este capítulo se presenta un método de autoensamblado para fabricar estructuras perfectamente ordenadas, en las cuales se pueden introducir defectos aleatorios a la par que controlados, habilitando el análisis estadístico de la distribución de defectos del material.

3.1 Introducción

La multitud de las propiedades físicas que surgen en los sistemas complejos están determinadas, en su mayoría, por la distribución estructural de sus componentes.[117] La mecánica estadística ha sido ampliamente utilizada para analizar la conexión entre las transiciones de fase y los fenómenos críticos [118] con la distribución de las partículas que forman un sistema para diferentes configuraciones y materiales.[119] Dentro de la propia mecánica estadística, la teoría escalar [63] se ocupa de relacionar el tamaño del racimo de dichas partículas con las propiedades del conjunto. Dicha distribución está directamente vinculada a la percolación del sistema, cuyo umbral (ρ_c) se ha inspeccionado bajo diferentes métodos entre los que destacan la geometría fractal,[120] las estadísticas de caminos aleatorios[121] o de racimos.[122]

Recordemos que la percolación, en sistemas binarios, se define como la concentración crítica de una de las dos especies para la cual

emerge un racimo “infinito” que abarca todo el sistema.[60] La amplitud de su definición garantiza su uso en una amplia variedad de campos tales como la economía[123], la geografía[124], el procesamiento de datos[125], o incluso, en el estudio de la física de la vida.[126] Basándose en la teoría de las distribuciones de racimos se predijo que los sistemas percolados revelarían nuevas y exóticas propiedades.[61], [127] Por lo tanto, no es sorprendente el interés suscitado en mecánica,[128] hidrodinámica,[129] electrónica[130] y fotónica.[131]

La teoría de la percolación se ha extendido a diferentes entornos, siendo uno de los más notables los sistemas con probabilidad condicional.[132] Entre todos sus tipos, la percolación correlacionada [133], [134] considera escenarios en los cuales la probabilidad de encontrar un elemento en un determinado estado depende de la interacción con sus vecinos. En este caso, si un sistema binario no es homogéneo, o si sus elementos no presentan una aleatoriedad en su disposición, se esperan modificaciones en las distribuciones de los racimos. Sin embargo, para sistemas prácticamente infinitos tan solo las correlaciones de largo alcance son relevantes, mientras que las interacciones de corto alcance no modifican esta distribución. Por lo tanto, el desarrollo de sistemas sin correlaciones de largo alcance entre los elementos permitirá preservar la aleatoriedad de los mismos.

Mediante la eliminación selectiva de los *enlaces* (conexiones) o los *sitios* (nodos) en mallas aleatorias o redes desordenadas, uno puede estudiar cómo afecta el desorden a la respuesta estructural bajo la acción de un estímulo externo. Numerosos esfuerzos se han dedicado a determinar de forma precisa el umbral de percolación, ρ_c, en cualquier dimensión [135] y, concretamente, en arquitecturas 3D.[62] Desde que Hammersley sentó las bases de la percolación a mediados del siglo XX,[60] tan sólo unas pocas publicaciones experimentales han aparecido,[136]–[138] debido al serio desafío experimental que supone controlar el grado de desorden en sistemas reales nanoestructurados. De hecho, una precisa realización experimental de sistemas próximos al umbral de percolación no se ha realizado todavía. Este logro permitiría correlacionar la cantidad de desorden en las transiciones de fase,[139] la dispersión en geometrías fractales,[140] o en el desorden templado,[141] por nombrar unos pocos ejemplos, ayudando así al entendimiento fundamental de estos sistemas complejos.

En este capítulo se han preparado mezclas de dos tipos de partículas, una actuando como anfitrión y la otra como impureza. Por medio de su autoensamblado, se organizaron formando estructuras de alta cristalinidad con propiedades fotónicas,[142] es decir, CFs binarios. Al regular las cantidades relativas de nanoesferas, se logró un preciso control en la composición de las impurezas dentro del cristal. Con su subsecuente eliminación, se fabricaron cristales dopados con vacantes, CDVs, los cuales emergieron como excelentes plataformas para analizar y controlar la estadística de los racimos de vacantes.

3.2 Fabricación de los CDVs

La deposición vertical es el método de crecimiento elegido para la construcción de las estructuras fotónicas binarias. Introducido primeramente por Colvin et. al.,[41] se ha convertido en una de las técnicas más fructíferas en lo que a crecimiento de cristales coloidales se refiere. La razón subyacente es que permite la fabricación de cristales homogéneos, de alta calidad y de espesor controlado. Aunque todos estos aspectos son deseables en estructuras autoensambladas, el último es particularmente destacable porque posibilita el estudio de las propiedades fotónicas en función del espesor, Figura 1.4, (el espesor del cristal se obtiene simplemente contando su número de capas). Este método está basado la evaporación del solvente, el cual, a través de los poros que surgen durante el empaquetamiento de las esferas, organiza los bloques de construcción en una red *fcc*. Este flujo depende directamente del menisco, la interfaz aire-agua-sustrato, desempeñando un papel crítico durante el proceso de autoensamblado (Figura 3.1).[40]

La tasa de evaporación de la suspensión se controla por medio de una cámara climática donde se establecen las condiciones de temperatura y humedad adecuadas. Por un lado, si la tasa es demasiado baja, menor que la velocidad de sedimentación, las partículas sedimentan antes de adherirse al sustrato. Por el otro, si es demasiado alta, la suspensión se evaporará antes de que las esferas puedan ocupar sus posiciones en la red lo que daría lugar a estructuras desordenadas. De lo anterior se desprende que el control de la tasa de evaporación es crucial para la construcción de CFs de alta calidad. Con este propósito, la temperatura y la humedad relativa se establecieron a $T = 45$ C y $HR = 20$ %, respectivamente, durante 48 horas. Normalmente, se utiliza un portaobjetos o una oblea de silicio como sustratos donde crecer las

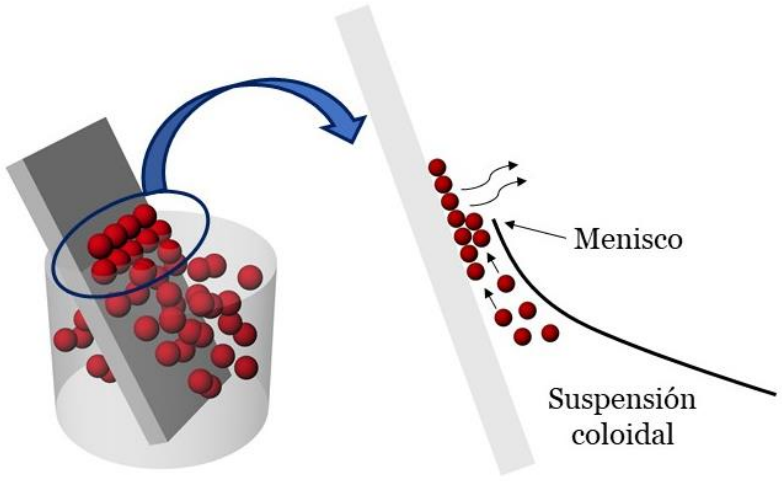


Figura 3.1. Ilustración esquemática del método de deposición vertical. El autoensamblaje de las esferas es gobernado por la acción del menisco durante el proceso de evaporación.

muestras. La hidrofilización de estos sustratos se realiza mediante su inmersión en una solución estándar de ácido crómico durante 20 minutos. Este ataque químico superficial favorece la incorporación de las esferas a través del menisco durante su ensamblado.[143] Además, el ácido limpia la superficie del sustrato, eliminando así cualquier suciedad que éste pudiera tener, hecho relevante en cualquier método de crecimiento de cristales.

Por último, la concentración de la suspensión determinará el espesor final del cristal. Los ópalos autoensamblados crecen con la cara (111) paralela al sustrato donde yacen, de modo que muestran grandes superficies planas macroscópicas (cm^2) en las cuales se estudia su morfología (Figura 3.2a,b). Para este experimento, la concentración se fija a 0.15 *wt* % lo que resulta estructuras de gran espesor sin que la cristalinidad se vea afectada. En los ópalos gruesos pueden distinguirse perfectamente los distintos dominios cristalinos que surgen durante el proceso de secado (Figura 3.2c,d). Tal y como veremos en los próximos capítulos, esta concentración resulta decisiva para caracterizar las propiedades ópticas del cristal en función del número de capas. Por último, la Figura 3.2e muestra una imagen de SEM del cristal coloidal de las imágenes anteriores crecido por este método donde se distinguen perfectamente distintos planos cristalográficos pertenecientes a una red *fcc*.

Con el fin de introducir defectos controlados se utilizó una mezcla binaria de partículas coloidales, concretamente, esferas de polímero de PMMA, presencias, y PS, dopantes. El análisis estadístico de las imágenes tomadas mediante SEM reveló un diámetro de d = 334 nm y d = 313 nm para el PMMA y el PS, respectivamente; con un 3% de polidispersidad en ambos casos. Esta pequeña diferencia en tamaño (tan solo ~ 6 %, ligeramente por encima de la polidispersidad) no tiene ningún efecto negativo en el crecimiento de los cristales coloidales, tal y como se observa

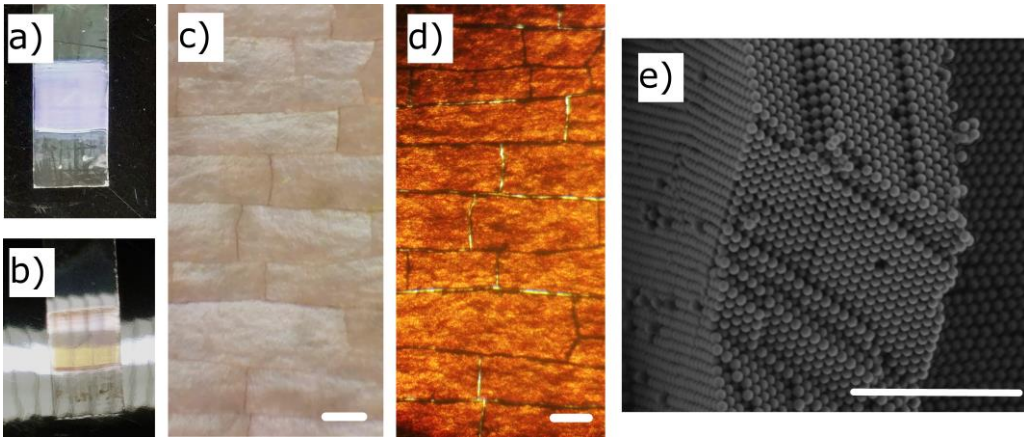


Figura 3.2. Imágenes ópticas de cristales coloidales crecidos por el método de deposición vertical de la reflectancia (a,c) y de la transmitancia (b,d). e) Imagen de SEM del anterior ópalo donde se distinguen distintos planos cristalográficos de la red *fcc*. Las barras de escala son de 50 µm en c) y d) y de 5 µm en e).

en la Figura 3.3a, donde se muestra la superficie exterior de un cristal binario antes de la eliminación del PS. En trabajos previos,[69] desajustes mucho mayores en tamaño fueron tolerados durante el crecimiento de cristales. Con el fin de comprobar el impacto de tal desajuste se compararon las reflectancias de las aleaciones de diferentes concentraciones de esferas de PS, previa eliminación. La Figura 3.3b muestra los valores de la reflectancia de las muestras sin cambios significativos en las medidas. En este gráfico, la intensidad, símbolos negros, y el FWHM, símbolos rojos, de la difracción de Bragg se representa en función del dopaje de PS, siendo un 0%, un ópalo fabricado completamente con esferas de PMMA. Los valores de la intensidad proporcionan información sobre la organización de las esferas en la red, revelándose como un parámetro conveniente para caracterizar la cristalinidad del conjunto. En todas las aleaciones, la intensidad se encuentra por encima del 50%, de lo que se extrae que los posibles defectos causados por el desajuste en tamaños durante el ensamblado son mínimos. El FWHM depende sobre todo del contraste de índice de refracción, el espesor y el grado de desorden de la estructura.[144] Como en nuestras muestras los dos primeros son constantes, la variación debida al contraste del índice de refracción a medida que dopamos con PS es despreciable, el FWHM proporciona una prueba directa de la cristalinidad. Independientemente del dopaje de PS, se obtienen resultados similares en todas las aleaciones, FWHM ~ 7%, que coinciden con aquellos obtenidos en otros cristales coloidales reportados en la literatura.[145] Estas propiedades fotónicas revelan que los defectos ocasionados durante el ensamblado por deposición vertical de los CFs binarios son escasos.

Una vez caracterizados los CFs binarios, se procedió a la eliminación de los dopantes de PS, lo que resultará en estructuras con la cantidad de vacantes elegida, (ρ), cuya variación será desde $\rho = 0$ (nominal) a $\rho \sim 38\%$. La eliminación selectiva del PS se realizó sumergiendo las muestras en Ciclohexano (99% puro) durante 24 horas (Figura 3.4a). Este procedimiento ha mostrado ser eficiente a la hora de

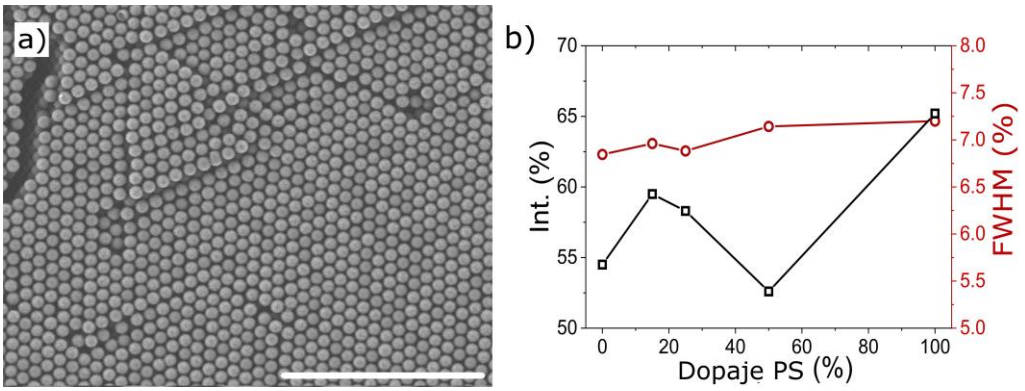


Figura 3.3. a) Imagen de microscopía de barrido, SEM, previa a la eliminación de las esferas de PS para un dopaje de $\rho = 38\%$. b) Intensidad (puntos negros) y anchura a media altura (FWHM, puntos rojos) de las reflectancias de los cristales binarios con diferente grado de dopaje de PS (0% a 100%).

suprimir completamente el PS de la aleación, sin perturbar las esferas de PMMA. A modo de ilustración, se muestran las imágenes de SEM con ρ = 20% y ρ = 25% en la Figura 3.4, tras la eliminación de las esferas de PS. La imagen de la cara externa (111), en la cual se pueden identificar diferentes números de vacantes vecinas, se reporta en la Figura 3.4b. La morfología de los racimos, su tamaño y distribución observada en la superficie externa, se mantiene a lo largo de toda la muestra, tal y como puede deducirse al observar la imagen transversal de la Figura 3.4c. En este punto debe mencionarse que el sistema está sujeto a una restricción mecánica por la cual todas las partículas en la estructura final deben permanecer *conectadas*. Un conjunto de partículas aisladas, que resulta cuando las vacantes vecinas forman un cascarón completo a su alrededor, se adherirá (por gravedad o fuerza electrostática) a alguna pared de la estructura. Esta natural restricción introduce una "correlación" entre las partículas. El impacto en la distribución final de las vacantes en la estructura es en todo caso mínimo, como se verá más adelante. Esta es la razón subyacente por la que el límite superior de concentración de vacantes se fija en $\rho \sim 38\%$ ya que para concentraciones mayores se observa el colapso de la estructura.

La Figura 3.4d muestra un ejemplo de un CDV que exhibe una colección de racimos de diferentes tamaños para una densidad de vacantes del 25%. Cada color representa un tamaño de racimo (s) distinto, cuyo rango varía desde s = 1 a s = 9. La cantidad de racimos por sitio de red determina la distribución estadística de las vacantes en el cristal. Las grietas, como la que se puede observar claramente en la Figura 3.4d recorriendo toda la imagen, son interpretadas por algoritmos automáticos como enormes racimos de vacantes al realizar la estadística. De hecho, estas grietas representan defectos intrínsecos de crecimiento

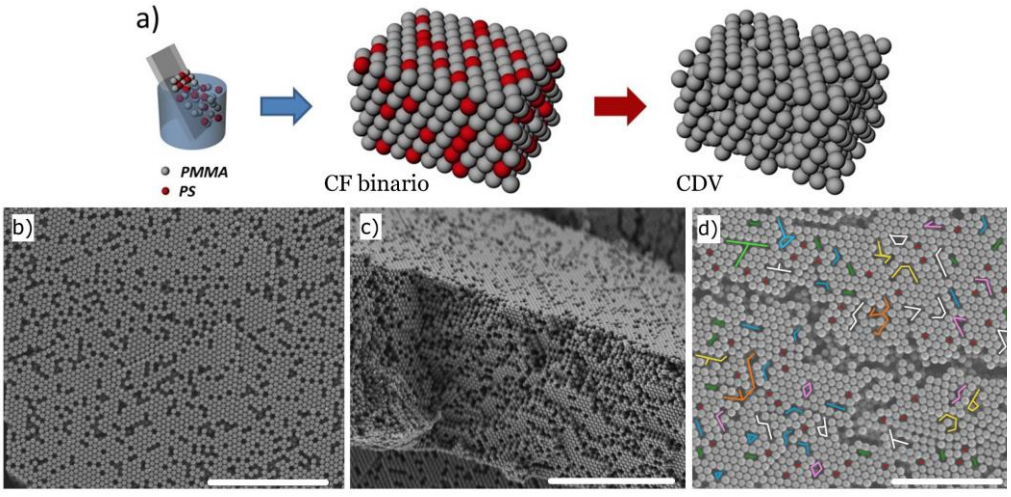


Figura 3.4. a) Esquema de los CF binarios y la creación del CDV mediante la eliminación de los dopantes de PS. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie externa (b), y de la sección transversal (c) de la muestra con un 20% de vacantes. d) Ejemplo de una distribución de racimos para un VDC con un 25% de vacantes. Las barras de escala son de 10 µm para (b,c) y 5 µm para (d).

provocadas por inestabilidades termodinámicas durante el proceso de autoensamblado y de secado,[114] y no se tienen en cuenta durante el conteo. Debido al gran tamaño de estos defectos, una forma práctica de descartarlos es evitar incluir los racimos con $s > 15$. De esta manera, se trata de minimizar la sobreestimación que surgiría en la estadística por la inclusión de estos defectos intrínsecos, ante la imposibilidad de suprimirlos debido a su similitud con los extrínsecos.

3.3 Inspección por SEM de los CDVs

Una vez que los cristales dopados con vacantes se han fabricado siguiendo el método descrito en la sección anterior, se procede a su caracterización a través de imágenes de SEM. Como primera aproximación, la inspección de los CDVs mediante SEM podría revelar si existe algún tipo de interacción entre las partículas durante su ensamblaje. Las diferentes superficies de un CDV se estudian en la Figura 3.5 donde se muestran la sección transversal, y las superficies externa e interna. El dopaje de vacantes se establece en un $\rho = 31\%$ en todas las imágenes, el cual es lo suficientemente alto como para distinguir, si las hubiese, aglomeraciones anormales de vacantes, lo que probaría en una primera aproximación, la existencia de interacciones entre las partículas durante el autoensamblado. La Figura 3.5a muestra la sección transversal, cuyo acceso se obtiene mediante la fractura del sustrato en el que se creció la muestra. No sólo no se observa ningún tipo de residuo químico por el ataque, sino que se demuestra que dicho ataque químico penetra en el interior de la estructura. La superficie exterior se presenta en la Figura 3.5b, que es la elegida para el análisis estadístico por su facilidad a la hora de realizar las inspecciones por SEM. A simple vista, no se detecta una interacción aparente entre las partículas por la ausencia de enormes racimos que causarían el colapso de la estructura. La superficie inferior, la más cercana al sustrato, puede observarse despegando las estructuras con cinta de carbono (Figura 3.5c). De esta manera, se visualiza la primera capa del cristal sin necesidad de perturbar el resto. Si se compara con la imagen anterior, es imposible distinguir cual pertenece a la superficie interior y cual a la exterior, lo que

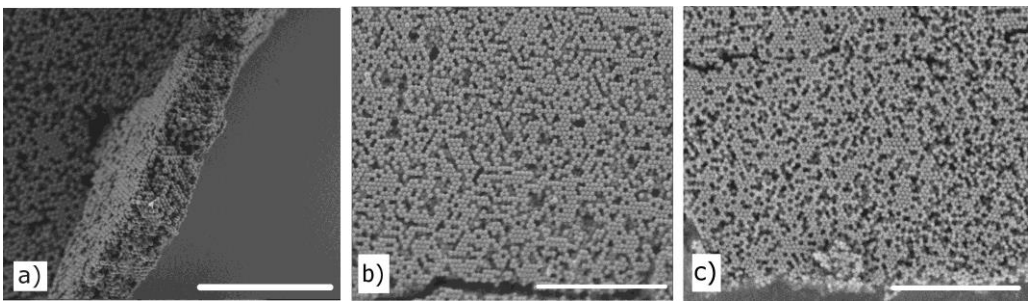


Figura 3.5. Imágenes de SEM de un CDV donde se muestran la sección transversal (a), la superficie exterior (b) y la interior (c). La barra de escala es de 10 μm y $\rho = 31\%$ en todas las imágenes.

es un indicio de que las vacantes están distribuidas aleatoriamente por todo el cristal. Además, posibilita el examen de la estadística de vacantes en la superficie inferior con el fin de compararla con aquella obtenida en la superficie superior. A la luz de lo anterior, la homogeneidad en las imágenes de SEM de la distribución de las vacantes sugiere que apenas hay interacción entre las partículas durante el ensamblaje, o si la hay, ésta es demasiado débil para ser detectada. Esto es crucial a la hora de analizar la distribución de los racimos de vacantes y poder relacionarla con los resultados teóricos.

Finalmente, cabe señalar que la inspección de las imágenes de SEM se realiza superficialmente, esto es, las capas analizadas se corresponden con una configuración 2D. Las imágenes de SEM de la sección transversal son una fuente de información para clarificar si las vacantes están distribuidas a lo largo de toda la estructura 3D, sin embargo, no son fiables a la hora de cuantificar el grado de desorden. Normalmente, los ópalos tienden a fracturarse por planos cristalográficos diferentes, lo que convierte la identificación de las posiciones de red que faltan (vacantes) en una ardua tarea. Por lo tanto, la necesidad de superficies planas para un rápido estudio de la estadística de racimos no lo proporcionan este tipo de imágenes. Esta es la razón por la cual se han utilizado imágenes superficiales de SEM de la cara exterior para el desarrollo de este estudio.

3.4 Morfologías de los racimos de vacantes: *animales*

En esta sección, se describirá la distribución teórica de los racimos en sistemas 2D y 3D, con el fin de establecer la base teórica necesaria para la comprensión de la estadística experimental obtenida mediante el procesado de imágenes por SEM.

La probabilidad por sitio de red de encontrar un cierto racimo de tamaño s, $\langle n_s \rangle$, dada una densidad de vacantes ρ, se computa como la probabilidad de encontrar s vacantes juntas (ρ^s) que están rodeadas por ν presencias ($(1-\rho)^{\nu}$), donde ν es el número de vecinos, el cual se corresponde con el perímetro del racimo. De esta manera: $\langle n_s \rangle = \rho^s D_s(q)$ donde $q = 1 - \rho$, y D_s depende tanto del número de vecinos de las vacantes que forman el racimo como de su disposición.[146] En este sentido se puede describir como un polinomio, por las diversas formas de disponer s-vacantes, cada una de ellas con un perímetro, ν, distinto. A modo de ilustración se muestran los D_s y los $\langle n_s \rangle$ para una red hexagonal 2D para los tres primeros tamaños de racimo ($s = 1$, $s = 2$ and $s = 3$) los cuales vienen dados por:

$$\begin{aligned} &\langle n_1 \rangle = \rho q^6; D_1 = q^6, \\ &\langle n_2 \rangle = 3\rho^2 q^8; D_2 = 3q^8, \\ &\langle n_3 \rangle = 2\rho^3 q^9 + 9\rho^3 q^{10}; D_3 = 2q^9 + 9q^{10} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Comúnmente, a cada configuración se la conoce como *animal*. Por ejemplo, el caso $s = 3$ presenta tres *animales*, tal y como se ve en la Figura 3.6a, con una degeneración rotacional de 2, 6 y 3, respectivamente. En la Figura 3.6b se muestran notables ejemplos de las distribuciones estadísticas de 2D y 3D. Independientemente de las dimensiones del sistema y del tamaño de racimo, la densidad de racimo, $\langle n_s \rangle$, siempre alcanza un máximo a una cierta concentración de vacantes y esta concentración crece con el tamaño de racimo considerado. Adicionalmente, las geometrías 2D presentan los máximos a concentraciones mayores que las distribuciones 3D. Los umbrales de percolación para ambas dimensiones se muestran como un área gris sombreada, siendo $\rho_c(3D) = 0.19$, (aproximado) y $\rho_c(2D) = 0.50$ (exacto).[62] Se debe tener en cuenta que la máxima concentración de vacantes en nuestras muestras es $\rho_{max} = 0.35$, por lo que nunca se alcanzará el umbral de percolación de 2D aunque si cruzaremos el 3D.

Esta misma discusión se realiza para el caso de una red *fcc*,[147] aunque en este caso las posibles configuraciones de los *animales* son mucho mayores, tal y como se puede ver en los tres primeros tamaños de racimos obtenidos:

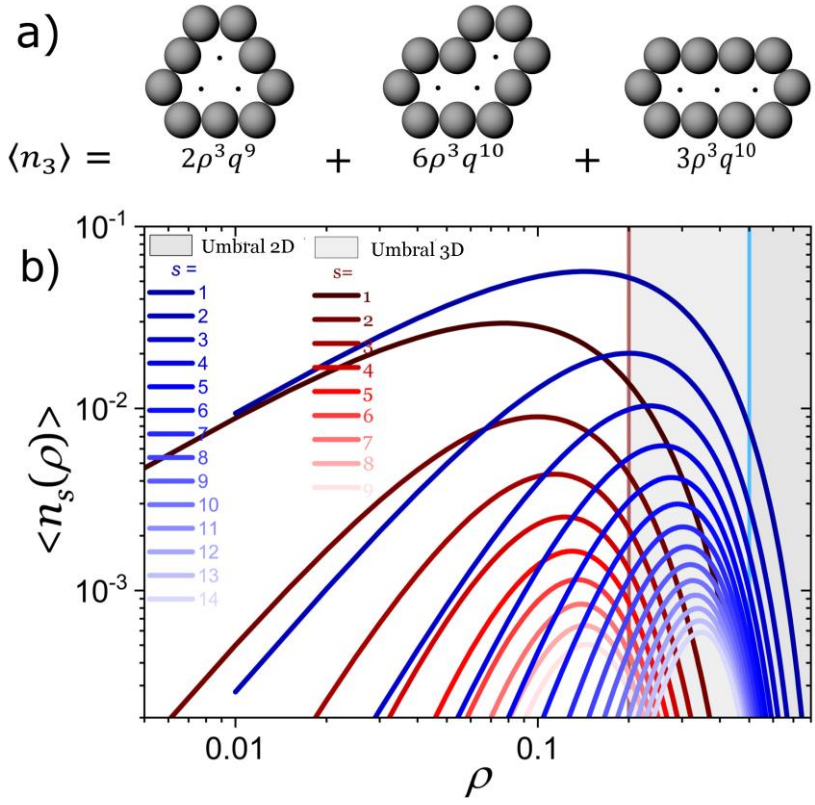


Figura 3.6. a) Ejemplos de los posibles *animales* para un tamaño de racimo $s = 3$ en una red hexagonal 2D. b) Cálculos teóricos de las densidades de racimos para una red hexagonal 2D (azules) y una *fcc* en 3D (rojas). Los umbrales de percolación tanto en 2D como en 3D están representados por áreas grises sombreadas.

$$\begin{aligned}\langle n_1\rangle &= \rho q^{12}; D_1 = q^{12},\\ \langle n_2\rangle &= 6\rho^2 q^{18}; D_2 = 6q^{18},\\ \langle n_3\rangle &= 8\rho^3 q^{22} + 12\rho^3 q^{23} + 30\rho^3 q^{24}, D_3 = 8q^{22} + 12q^{23} + 30q^{24}\end{aligned} \qquad (3.2)$$

Como $q = 1 - \rho < 1$, la mayor contribución procede del término que tiene el menor exponente en el polinomio $((1-\rho)^{\nu})$ que, por ejemplo en el caso de $s = 3$, proviene del término que tiene el menor número de vecinos ($\nu = 22$). Este número es mucho mayor en 3D que en 2D, tal y como se puede comparar para este caso concreto, por lo que el número de *animales* con sus posibles degeneraciones también lo es. Además, racimos independientes en 2D pueden pertenecer al mismo racimo en 3D si se considera una superficie externa o fracturada. Este efecto se ha representado esquemáticamente en la Figura 3.7, donde se ha fracturado la sección transversal de una superficie regular, lo que convierte un racimo enorme, en cinco diferentes racimos más pequeños (el mismo argumento se puede deducir para el caso de una superficie externa de una estructura 3D). En un ópalo se presentan los dos tipos de estadística pero, al estudiar la capa exterior del mismo, habrá que considerar una estadística 2D.

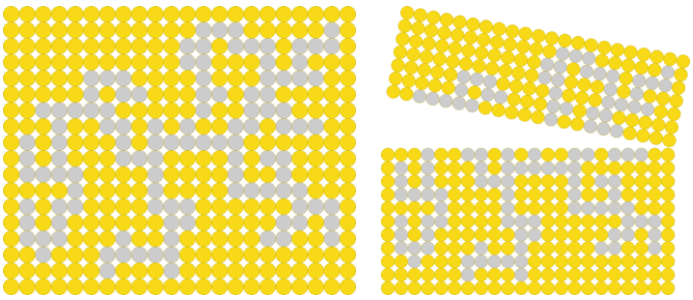


Figura 3.7. Representación esquemática del efecto de la dimensionalidad en la estadística de racimos derivado del estudio de superficies externas o fracturadas. Al seccionar un gran racimo de una dimensión mayor se convierte en racimos menores que nunca alcanzarán el tamaño del original.

3.5 Procesamiento de imágenes de SEM: estadística de racimos

En esta sección se describen dos métodos diferentes, aunque complementarios, para el procesamiento de imágenes de SEM. El primero, mediante el uso de FFT, permite distinguir las presencias de las ausencias en las imágenes de SEM de los CDVs. De esta forma se puede calcular fácilmente la concentración de vacantes de la imagen. El segundo permite el cálculo de la densidad de racimos, contando, a la par que distinguiendo, el número de ellos en la imagen. Ambas son innovadoras técnicas que se aplican al análisis de procesamiento de imágenes de los CDVs.

Con el objetivo de lograr un conteo de partículas lo suficientemente elevado como para obtener una estadística de datos significativa, se ha desarrollado un protocolo de procesamiento de imágenes que cuantifica el grado de desorden en una amplia gama de muestras. Se comenzó adquiriendo una gran cantidad de imágenes de SEM, de las superficies interiores y exteriores de los CDVs, típicamente se estudiaron más de 6000 posiciones de red las cuales contenían una concentración de vacantes de hasta un 35%. Seguidamente, se realizó la conversión a binario de las imágenes de SEM mediante el algoritmo de Huang.[148] Dichas imágenes binarias son las que se utilizan para el conteo de esferas y huecos, respectivamente. Una vez preparadas las imágenes se les aplicó una rutina de FFT, la cual exhibe los puntos-**k** del plano de Fourier, como se reporta en los recuadros de la Figura 3.8a-d. La evolución de la FFT al incrementar ρ resalta la difusión de los patrones hexagonales. De hecho, la adición de desorden al cristal destruye gradualmente la periodicidad de la red, lo que altera los picos de la distribución del plano de Fourier. Con el fin de eliminar la contribución de los puntos-**k**, relacionados con la periodicidad de la red, se aplica un filtro a las imágenes de las FFT. Acto seguido se obtiene la FFT inversa la cual proporciona una imagen similar a la inicial en la que se resaltan fuertemente los defectos de la red. Este procesado se muestra en las

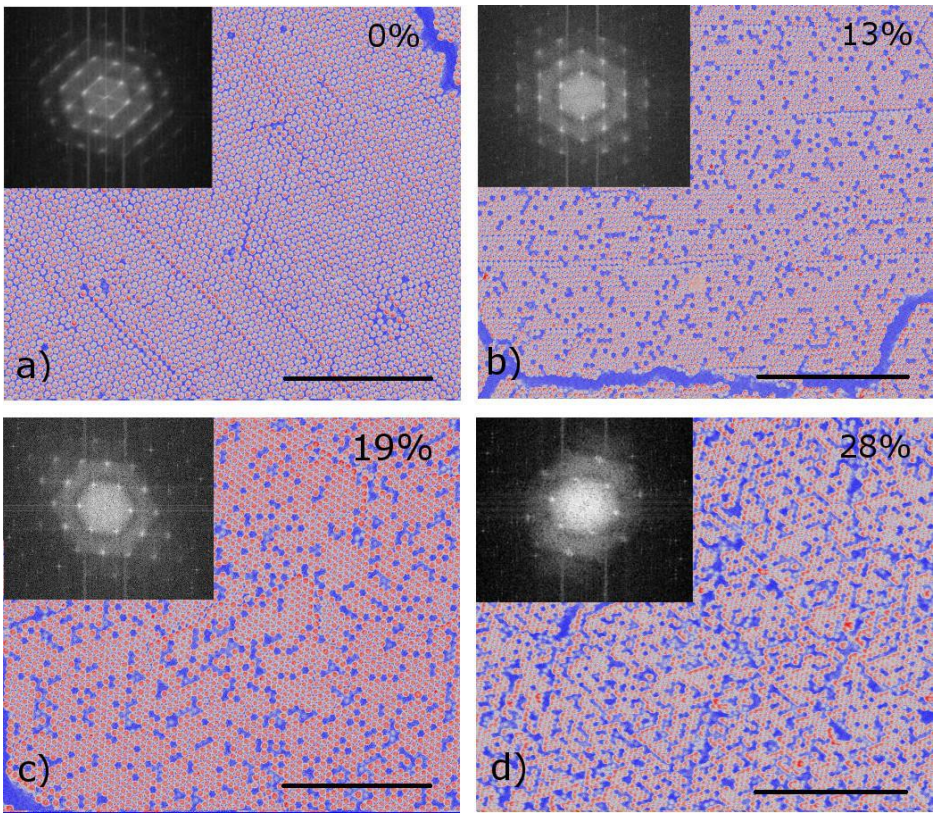


Figura 3.8. a-d) Imágenes procesadas resultantes al aplicar un filtro en la FFT para diferentes CDVs. En los recuadros se presentan las FFT de las imágenes sin procesar las cuales se vuelven más difusivas al aumentar el desorden del sistema. La barra de escala equivale a 10 μm en todos los casos.

Figuras 3.8a-d donde se aplicó un patrón con el fin de resaltar el contraste entre las esferas que ocupan un sitio de la red (blanco), las vacantes (azul) y sus intersecciones (rojo). Los histogramas de estas imágenes, de 256 píxeles, se reproducen adecuadamente mediante el ajuste de dos Gaussianas. Una de ellas corresponde a la parte ordenada, área verde de la Figura 3.9a, y la otra a la desordenada, área azul de la Figura 3.9a. La suma de las áreas de las dos Gaussianas equivale al número total de píxeles de la imagen. Por consiguiente, la relación entre el área de la Gaussiana de la parte desordenada y la suma de las dos corresponderá, aproximadamente, al porcentaje de vacantes de la imagen. En la Figura 3.9b se presenta la relación que se obtiene mediante el ajuste Gaussiano, puntos negros, en función de la concentración de vacantes, ρ, directamente obtenida del promedio de las imágenes de SEM. Los datos reproducen de un modo preciso el ajuste lineal cuya pendiente es próxima a 1, lo que se traduce en que el enfoque propuesto es un método fiable para el análisis del grado de desorden del sistema mediante el procesamiento de imágenes. De lo anterior se desprende que este método es un procedimiento rápido, robusto y fiable, de cuantificar el grado de desorden del sistema, y se posiciona como una alternativa a otros enfoques tales como la función de autocorrelación; recordemos que se analizan más de 6000 posiciones de red mientras que en un simple conteo de vacantes suele ser de unas 100 aproximadamente.[71]

Experimentalmente, la estadística de la distribución de racimos se obtiene mediante el análisis de las imágenes de SEM de las capas superficiales de los CDVs. Para ello se utilizó ImageJ, un software gratuito especializado en procesamiento de imágenes digitales, para contar las presencias (ausencias) de esferas en las muestras tras el ataque químico. Primero se convirtieron las imágenes de SEM (Figura 3.10a), a binario (negro y blanco, Figura 3.10b). Entonces, el software analizó la llamada circularidad, relacionada con la geometría del círculo, la cual juega un

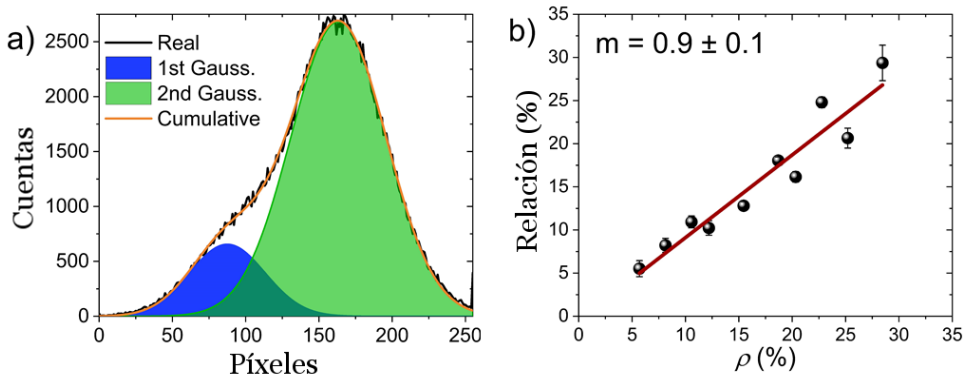


Figura 3.9. a) Ejemplo de histograma (línea negra) de la imagen de la Figura 3.8c que se ajusta a dos Gaussianas (línea naranja), una que se corresponde con las presencias (área verde) y otra con las vacantes (área azul). b) Relación entre las amplitudes de las Gaussianas debido a la contribución de las vacantes y a la suma de ambas que reproduce el grado de desorden del sistema en función de ρ.

papel fundamental en la distinción entre esferas y racimos de vacantes, y se define como:

$$c = \frac{4\pi A}{P^2} \qquad (3.3)$$

donde A se refiere al área y P al perímetro de la presencia/ausencia analizada. Por un lado, para la extracción del número de presencias, se tomaron valores de la circularidad próximos a 1. Por el otro, para la obtención de las vacantes, los valores de c estarán comprendidos entre 0 – 0.5, ya que poseen formas más elongadas. Cada racimo, tendrá su propio valor de c, que será más cercano a 0 cuanto mayor sea su tamaño (la similitud con el círculo es cada vez menor). El programa cuenta automáticamente su número, excluyendo los que están "cortados" por los bordes de la imagen, tal y como se puede ver en los puntos rojos de las Figuras 3.10c,d. En el caso de las vacantes, se escoge un racimo de tamaño s = 1 (una vacante aislada rodeada de esferas) cuyo valor sirve de normalización del resto, lo que proporciona la distribución del tamaño de los racimos de la imagen.

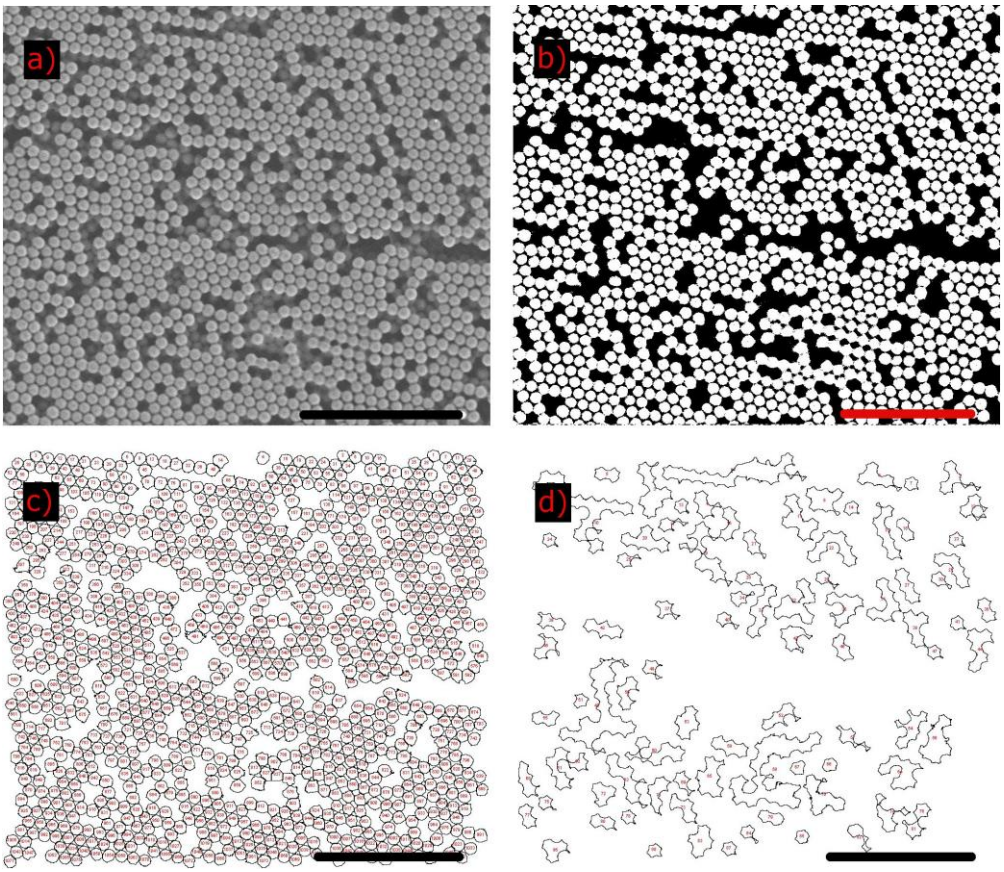


Figura 3.10. Ejemplo de una imagen de SEM utilizada para contar la distribución de vacantes de forma experimental. a) Imagen SEM sin procesar. b) Imagen binaria. c) Identificación de las presencias. d) Identificación de las vacantes. La barra de escala del SEM es 5 µm.

Por medio de las técnicas descritas en esta sección, se calcula la concentración de vacantes de cada muestra para, posteriormente, proceder a la obtención de su distribución estadística.

3.6 Dimensionalidad y afinidad de las vacantes

Tal y como se mencionó en la Sección 3.4, el efecto de la dimensionalidad provoca que la estadística de las vacantes de la capa exterior sea completamente distinta a la del volumen del CDV. En esta sección se analizará el efecto que tiene la dimensión en la estadística de vacantes y, además, se comprobará si existe afinidad entre las partículas en la suspensión.

Con el objeto de establecer si las posibles afinidades entre especies conducen a una agrupación de partículas de igual u opuesta naturaleza se creció una monocapa con $\rho = 7\%$ en condiciones de ensamblado distintas (humedad relativa o velocidad de cristalización), capaces de controlar la velocidad y, por tanto, restringir el tiempo de interacción que permitiría o impediría la efectividad de la afinidad en establecer correlaciones impropias de esferas duras. El método utilizado es una modificación de aquel propuesto por Sun et. al.,[95] para fabricar capas hexagonales 2D en una celda con forma de cuña con un ángulo $\theta \approx 3°$.[149] En nuestro caso, en lugar de orientar los sustratos a lo ancho, lo hacemos a lo largo, tal y como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.11a. De esta forma, el área de monocapa crecida es mucho mayor que la obtenida por Sun et. al, sin que afecte a la cristalinidad de la misma. De nuevo, el menisco juega un papel fundamental durante el autoensamblado que, al ser muy largo, minimiza los efectos de capilaridad de los bordes. Las extremas condiciones de evaporación, $T = 20°C$ y $HR = 90\%$, ayudan a que la alta concentración de esferas, 2 *wt* % total, cristalicen a través del menisco. La Figura 3.11b muestra un ejemplo de monocapa crecida con esferas de PS con un $d = 520$ nm mediante este método donde se observan las iridiscencias típicas de una estructura de alta cristalinidad. La inserción

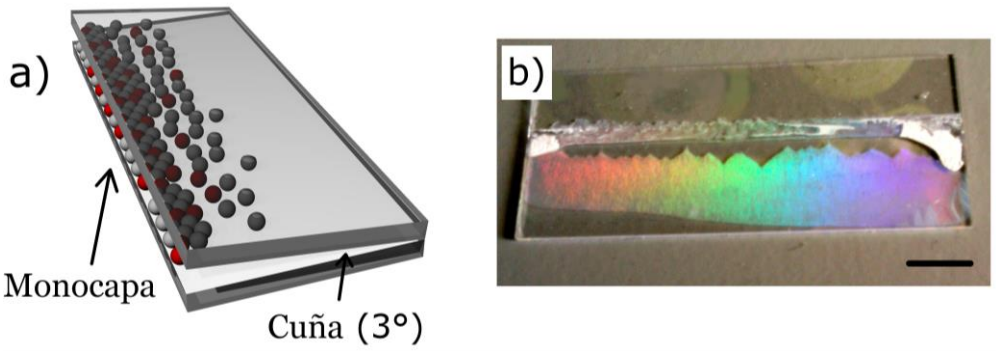


Figura 3.11. a) Ilustración esquemática de la celda en forma de cuña utilizada para el crecimiento de la monocapa. b) Ejemplo de una monocapa de esferas de PS. La barra de escala es de 1 cm.

de vacantes se realiza por medio de la concentración del mismo modo que se describió en la Sección 3.2. De forma resumida, se realiza la mezcla binaria de la suspensión con las esferas de PMMA y PS a la concentración de dopantes deseada, manteniendo la concentración total a un 2 *wt* %, y se procede después a su eliminación con Ciclohexano. De esta forma se demuestra que este sencillo método de introducir desorden en un sistema es válido tanto para arquitecturas 2D como para 3D.

La Figura 3.12 presenta la distribución de vacantes encontradas en las muestras 2D y 3D junto con la predicción teórica en ambas dimensiones. Aunque se pueden encontrar pequeñas diferencias, en promedio un 10% dentro del error, es factible considerar la última capa de las estructuras 3D como plataformas válidas para imitar una estadística 2D de vacantes distribuidas aleatoriamente. En otras palabras, las distribuciones de racimos en una red hexagonal 2D y en la capa exterior de una *fcc* son equivalentes. Este hallazgo también se refuerza analizando la aparición de racimos en muestras con mayores porcentajes de vacantes.

Un requisito indispensable en la fabricación de redes binarias es que exista la misma interacción durante el ensamblado, independientemente de las especies involucradas. Las partículas de PMMA y PS deberían interactuar entre sí como lo hacen con sus propias especies, ya que esto podría afectar la aleatoriedad de la distribución de las vacantes, formando, por ejemplo, racimos más grandes de lo esperado. En el caso de partículas dieléctricas coloidales, la interacción está principalmente determinada por el potencial-ζ. Por este motivo se realizaron medidas del potencial-ζ para las partículas de PS y PMMA, a *pH* = 8, dando unos valores de - 56 mV y – 51 mV, respectivamente.

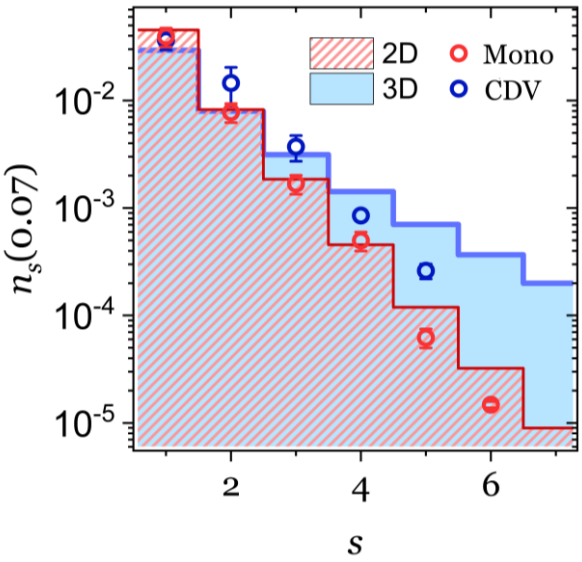


Figura 3.12. Probabilidad de encontrar un tamaño de racimo s en función de s para la teoría 2D (área rosa), la 3D (área azul), una monocapa (puntos rosas) y un CDV (puntos azules) para un 7% de dopaje de vacantes. La similitud de las distribuciones de racimos hace posible el estudio de la última capa de los CDVs como sistemas 2D.

Estos valores son notablemente similares a aquellos que aparecen en la literatura.[150], [151] Ambas suspensiones presentan potenciales-ζ negativos en un amplio rango de *pH* y fuerzas iónicas, por lo que la estabilidad del coloide está garantizada. Sin embargo, para la obtención de un buen grado de aleatoriedad, ambos materiales deberían tener interacciones casi idénticas. En nuestro caso particular, el potencial-ζ para las esferas PS concuerda con las medidas de la literatura,[150] mientras que la mayoría de los datos notificados sobre el PMMA son notablemente más bajos. A pesar de su dependencia con la fuerza iónica,[151] para concentraciones de sal muy bajas, el potencial-ζ del PMMA es muy similar al de PS. Por lo tanto, ya que en nuestro experimento estas condiciones se satisfacen, la interacción entre las esferas de PS-PMMA son casi idénticas a aquella entre PS-PS y PMMA-PMMA. Este hecho fue, además, confirmado por el análisis estadístico (véase más adelante). Una inspección inicial directa del SEM (Figuras 3.4b-d) ya pone de manifiesto la ausencia de cualquier aglomeración o de una abundancia estadísticamente inesperada de grandes racimos, los cuales podrían haber sido resultado de distintas interacciones.

No obstante, y para descartar cualquier posible diferencia en la interacción de las esferas, se prepararon monocapas con un 20% de vacantes para diferentes tasas de crecimiento, variando la *HR* durante el proceso de evaporación, Figura 3.13. En el caso de una *HR* más alta (menores tasas de crecimiento), ese mayor tiempo de autoensamblado del que disponen permitiría a las nanoesferas empaquetarse según su afinidad, de modo que se favorecería la discrepancia con las estadísticas aleatorias de los racimos, si las interacciones entre las esferas fueran

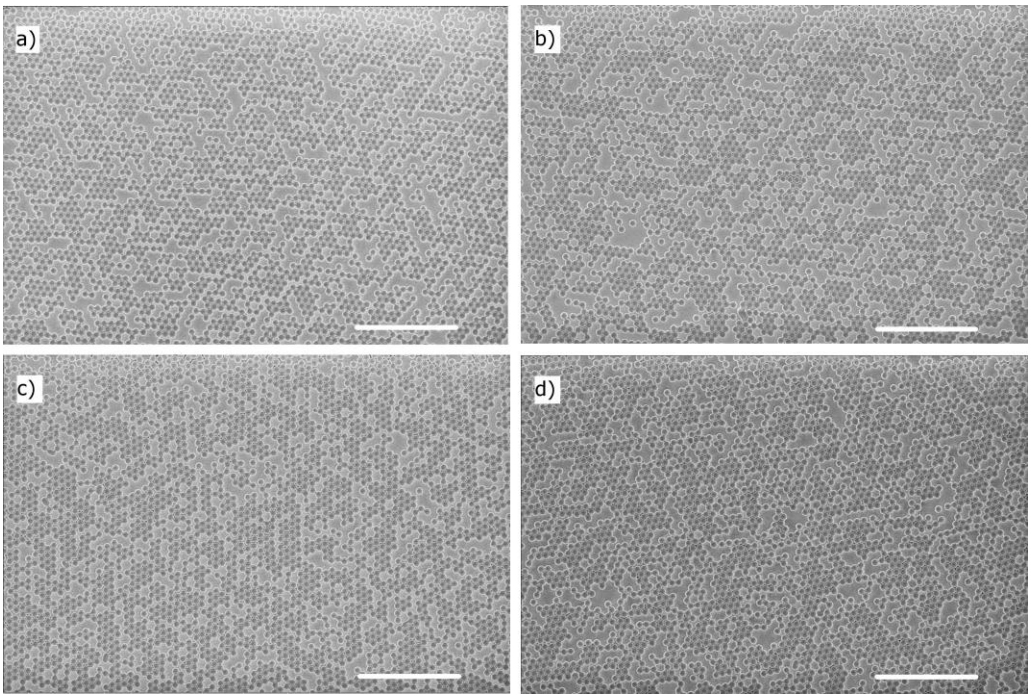


Figura 3.13. Imágenes de SEM para redes hexagonales 2D con un ρ = 20%, crecidos a diferentes *HR*: 90% (a), 85%(b), 80% (c) y 75% (d). En todos los casos se obtiene una alta cristalinidad.

diferentes. En este sentido se midieron unas tasas de evaporación [152] de $6.6 \cdot 10^{-3}$ y $21.6 \cdot 10^{-3}$ cm^3/h para el 90% y el 75% de la *HR*, respectivamente, lo que proporcionó una variación significativa en el crecimiento de la monocapa. Además, para la tasa de crecimiento más rápida (*HR* = 75%) la fabricación de monocapas sigue proporcionando cristales hexagonales 2D de alta calidad, como puede verse en las imágenes del SEM de la Figura 3.13.

En la Figura 3.14 se resumen las estadísticas de los racimos obtenidas para distintas *HR*, junto con la distribución teórica esperada para un sistema hexagonal 2D (línea continua). Dejando de lado las fluctuaciones experimentales, tan sólo se observaron pequeñas desviaciones con respecto a la teoría, lo que indica una diferencia de interacción insignificante, o nula, entre esferas de la misma, o de distintas especies. Por lo tanto, parece plausible suponer que, en las muestras fabricadas, la distribución de las partículas de PS (y por lo tanto de las vacantes en los CDVs) en los sitios de la red es aleatoria.

3.7 Distribuciones de los racimos de vacantes

A la luz de todo lo anterior, se puede realizar el análisis de la distribución de las vacantes en los CDVs y compararlo con la estadística teórica predicha por la teoría de la percolación. El SEM habilita la inspección tanto de la capa **superior** (en contacto con el aire) como de la **inferior** (en contacto con el sustrato) de los CDVs, lo que permite

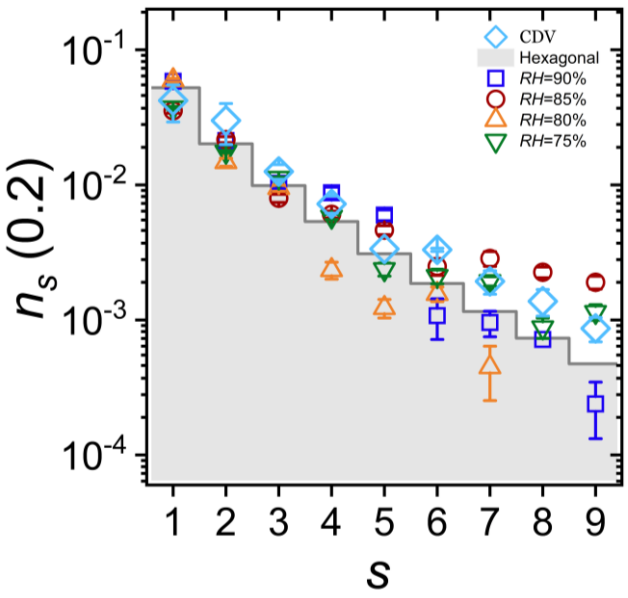


Figura 3.14. Estadística de racimos para cristales hexagonales 2D con un 20% de vacantes crecidos a diferentes HR. CDV se refiere a la última capa de una red *fcc*. La línea continua representa las predicciones teóricas para una red 2D.

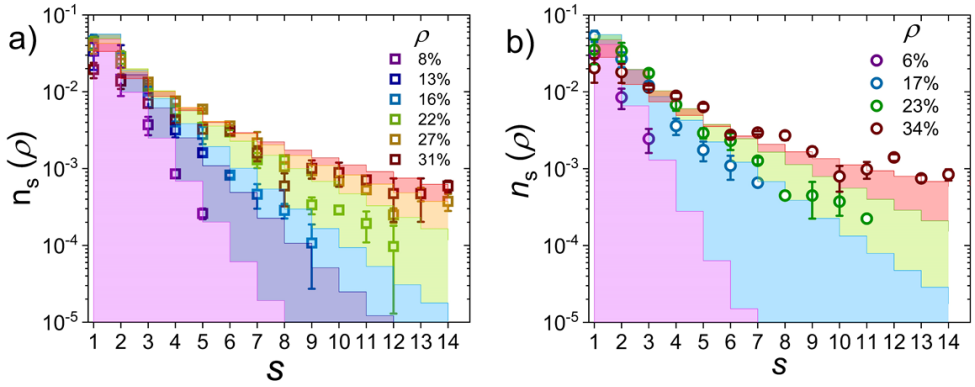


Figura 3.15. Probabilidad de encontrar un tamaño de racimo-s en particular, $\langle n_s \rangle$, representada en función del tamaño de racimo, *s*, para las superficies superior (a) e inferior (b) de los CDVs.

equiparar las estadísticas de los racimos obtenidas de los mayores planos que ofrece la muestra sin que ésta se rompa. En la Figura 3.15 se representa la probabilidad por sitio de red de encontrar un racimo s, $\langle n_s \rangle$, en función del tamaño de racimo para diferentes concentraciones de vacantes tanto para la capa exterior como para la inferior. Los valores experimentales se representan por puntos mientras que los teóricos, dados por las ecuaciones 3.1 y sucesivas,[146] por una línea. Como es de esperar, para cualquier tamaño de racimo dado, cuanto mayor sea el porcentaje de vacantes en la muestra, mayor será la densidad de los mismos. En aras de la claridad se han substraído unos pocos porcentajes en la Figura 3.16a, donde la semejanza con los valores teóricos queda patente. Esto se verifica en la Figura 3.16b que muestra la relación entre

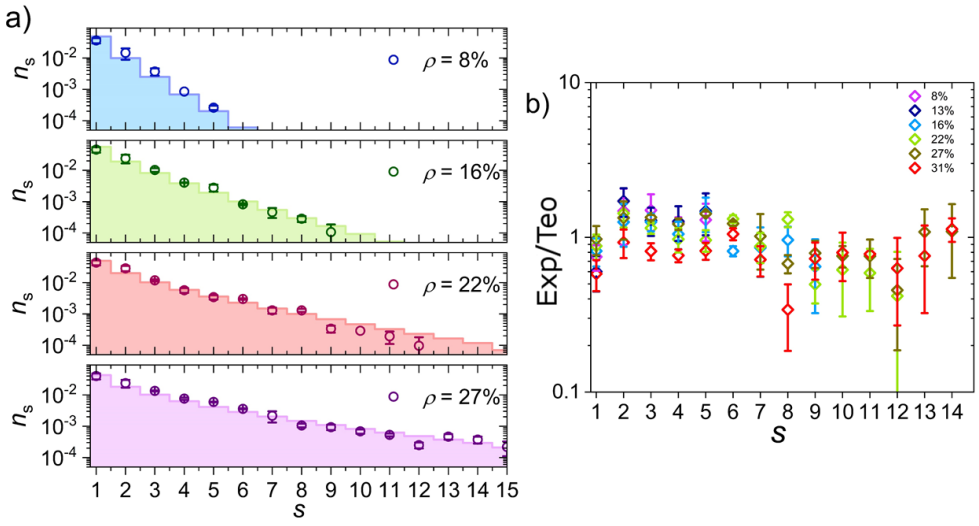


Figura 3.16. a) Probabilidad de encontrar un tamaño de racimo-s en particular, $\langle n_s \rangle$, representada en función del tamaño de racimo, *s*, para CDVs con diferentes porcentajes de vacantes. b) Relación entre los valores experimentales y teóricos en función del tamaño de racimo (s).

valores experimentales y teóricos. La tendencia visible en esta figura muestra unos valores experimentales un poco mayores de $\langle n_s \rangle$ para valores de $s < 7$. Este exceso de racimos más pequeños cuando se considera una superficie externa de una estructura tridimensional puede ser debido a las pequeñas grietas y fallos de apilamiento producidos durante el autoensamblado, los cuales son complicados de excluir del análisis y que afectan a la estadística calculada.

3.8 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se desarrolla un procedimiento fiable para introducir defectos en los ópalos artificiales autoensamblados sin alterar su estructura cristalina. Mediante un preciso control del porcentaje de dopantes en la mezcla binaria de la suspensión coloidal se obtiene la cantidad deseada de vacantes dentro del cristal. La caracterización de las muestras se realizó mediante la inspección de las imágenes de SEM que proporcionan información sobre la concentración y la distribución de las vacantes. Se desarrollaron dos técnicas de procesamiento de imágenes, una de ellas enfocada a la rápida obtención de la concentración de los huecos y la otra, al cálculo de la distribución de los racimos. Se demostró que la superficie de nuestras nanoestructuras 3D, sigue una estadística de racimos 2D y que no existe interacción entre los componentes, corroborado por las medidas del potencial-ζ de las distintas especies, durante el proceso de autoensamblado. Se calculó la estadística de racimos mediante modelos teóricos de redes tanto 2D como 3D, para su posterior comparación con los resultados experimentales, mostrando un excelente acuerdo entre ambos. Por lo tanto, las estructuras propuestas han demostrado ser excelentes arquetipos para diseñar y fabricar sistemas complejos con distribuciones de racimos de vacantes aleatorias. Este trabajo sienta las bases para el estudio de sistemas percolados en la nanoescala y, en particular, estructuras en las que las propiedades fotónicas pueden variar enormemente en función de la cantidad de desorden en torno al umbral de percolación, como veremos en los próximos capítulos.

Parte II

Estudio de las propiedades fotónicas de estructuras autoensambladas con defectos aleatorios

4

Caracterización del esparcimiento de luz en los cristales dopados con vacantes

La creación y distribución de los defectos en cualquier tipo de estructura son unas de las grandes preocupaciones de la fotónica ya que éstos, generalmente, suelen deteriorar las propiedades ópticas del material. Esta es la razón por la cual se han hecho ingentes esfuerzos por caracterizarlos y tratar de minimizar su impacto, o explotarlos y descubrir nuevos fenómenos ligados a ellos. En concreto, los defectos en los CFs, ya sean en forma de vacantes, fronteras de grano o dislocaciones, reducen la cristalinidad de la estructura lo que se traduce en un empeoramiento de sus propiedades fotónicas. En el anterior capítulo sentamos las bases para construir CFs con vacantes controladas a la par que aleatorias, por lo que en éste nos centraremos en caracterizar el esparcimiento que producen dichas vacantes. Para ello se estudiarán diferentes parámetros tales como la longitud de extinción o el recorrido libre medio que nos ayudarán a determinar el tipo de propagación de la luz que nos encontramos a medida que aumentamos la concentración de vacantes del cristal.

4.1 Introducción

La interacción de la luz con la materia determina las propiedades fotónicas de los materiales.[54] El descubrimiento de nuevos fenómenos ópticos está íntimamente ligado con el diseño de novedosas microestructuras dieléctricas complejas que se alejen de los medios homogéneos ampliamente estudiados.[50] En este sentido han surgido multitud de arquetipos los cuales explotan diversos efectos tales como el efecto Borrmann,[153] el efecto Purcell,[154] la transparencia EM inducida,[155] la topología del material,[156] etc., por nombrar varios ejemplos. Algunos de los anteriores sólo están presentes en las estructuras cuando cierta cantidad de desorden es inducido en el sistema.[157]

Paradójicamente, el estudio de la eliminación del desorden, íntimamente ligado a la fabricación de las estructuras, ha dado lugar al

desarrollo de nuevas arquitecturas que explotan otros modos de propagación de luz en ellas.[158] En esta línea, los medios desordenados aumentan la retrodispersión coherente de luz,[159] dan lugar a nuevas formas de producir acción láser [160], [161] u originan el múltiple esparcimiento de la luz por las resonancias de Mie en la estructura.[55], [71] La elevada difusión en estos medios provoca que la propagación de la luz se dé en todas direcciones.[162] Sin embargo, son las estructuras ordenadas con un desorden parcial las que experimentan una mayor caída en la constante de difusión.[163], [164] Los anteriores estudios están siempre enfocados, en mayor o menor medida, en la localización de la luz [165]–[167] que Anderson ya predijo para electrones en materiales desordenados.[168]

La ausencia de materia ya sea en forma de defectos o vacantes, juega un papel relevante en el transporte difusivo de la luz. Durante su propagación, la luz se esparce, por lo que se puede determinar la distancia entre dos sucesos de esparcimiento que viene determinada por el recorrido libre medio, ℓ_s.[169] Este parámetro tiene significado propio independientemente del tipo de propagación de la luz en el medio, revelándose como una escala de longitud básica que caracteriza el esparcimiento en el cualquier tipo de material.[170] En este capítulo el recorrido libre medio se utilizará para caracterizar la difusión de los CDVs analizados estadísticamente en el capítulo anterior.[171] La introducción de vacantes en posiciones aleatorias de la red tiene un considerable impacto en las propiedades fotónicas del cristal.[164] Este capítulo sentará las bases del esparcimiento de luz en CDVs, para, en el siguiente, estudiar el comportamiento de la luz en redes periódicas con vacantes controladas.

4.2 Caracterización óptica de los CDVs

En el anterior capítulo se desarrolló un método para introducir defectos controlados en redes dieléctricas *fcc*. La estadística de los racimos de vacantes, dada por la teoría de la percolación, determinó que dichos defectos eran prácticamente aleatorios y que se encontraban distribuidos por todo el cristal. Los CDVs emergen entonces como excelentes arquetipos donde analizar cómo los fenómenos observados discrepan de la teoría de las bandas fotónicas y se propone su justificación sin abandonar dicha teoría. En esta sección introduciremos el montaje experimental utilizado y caracterizaremos ópticamente los CDVs en función del porcentaje de vacantes.

La caracterización óptica de los CDVs se realizó midiendo tanto la reflectancia como la transmitancia especulares en un espectrómetro FTIR, IFS 66/S de Bruker, a incidencia normal (perpendicular a los planos del ópalo (111)). La técnica de deposición vertical por la cual se crecieron los ópalos binarios permite la monitorización de las propiedades fotónicas en la mayoría de los espesores. Para este propósito se usa un objetivo 4×, apertura numérica de 0.1 (5.7 grados de apertura

angular), a través del cual se mide un área de ~ 200 μm². La Figura 4.1a muestra una imagen de un CDV, $\rho = 13\%$, donde se distinguen claramente los planos de la estructura. Cada una de las regiones con un número de capas dado son iluminadas con un haz de luz del que se recoge la intensidad reflejada y la transmitida por la muestra, tal y como describe la ilustración esquemática de la Figura 4.1b. Esto habilita una precisa caracterización de la variación de las propiedades fotónicas de los CDVs con respecto a su grosor. De esta sencilla pero eficaz forma se analiza la evolución del gap fotónico, concretamente de la extinción, y se dejará para el siguiente capítulo el análisis de la simetría espectral de los CDVs. Además se estudia la evolución de los Fabry-Perot, FP, asociados a las interferencias constructivas y destructivas debido a la diferencia de camino óptico de cada región, Figura 4.2a. Este estudio se realiza para multitud de CDVs en un rango de dopaje de vacantes que varía entre $\rho = 0.5\text{-}38\%$.

La longitud de onda a la que interfieren los FPs cambia a medida que se modifica el índice de refracción efectivo del material, por lo que su análisis en los CDVs es ideal. Concretamente, nos centraremos en los FPs de baja energía (para λ mayores que la del pico de Bragg) por su fácil identificación y estabilidad a medida que aumentamos el desorden del sistema (los FPs de alta energía, para λ menores que la del pico de Bragg, enseguida pierden intensidad por lo que la determinación de los máximos se hace inviable). La Figura 4.2a muestra la evolución de los FPs en función del porcentaje de vacantes del cristal para un espesor fijo de 20 capas. Claramente, la tendencia de los FPs es desplazarse hacia longitudes de onda menores, debido a la disminución del índice de refracción efectivo del CDV, y perder intensidad, por el aumento del esparcimiento del cristal. De hecho, para altos porcentajes de vacantes tan sólo pueden distinguirse tres órdenes interferenciales. La condición de interferencia de los FPs en un ópalo viene determinada por la siguiente expresión:

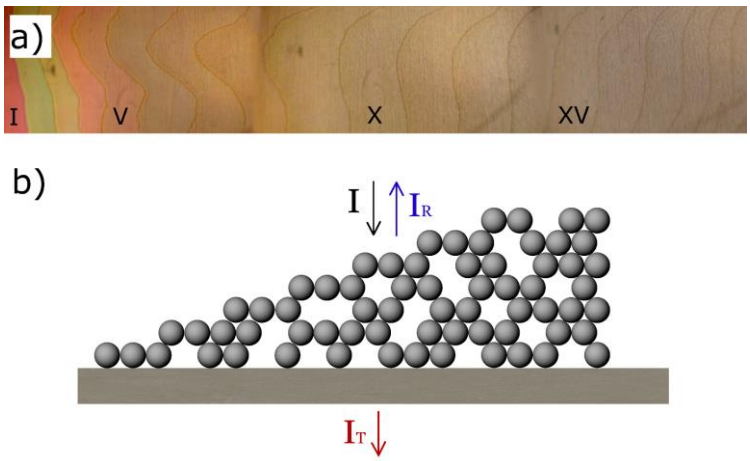


Figura 4.1. a) Imagen óptica de las 20 primeras capas de un CDV con $\rho = 13\%$ tomadas con un microscopio óptico mediante la combinación de tres imágenes consecutivas. b) Ilustración esquemática de la intensidad reflejada y transmitida por una muestra medida por un FTIR.

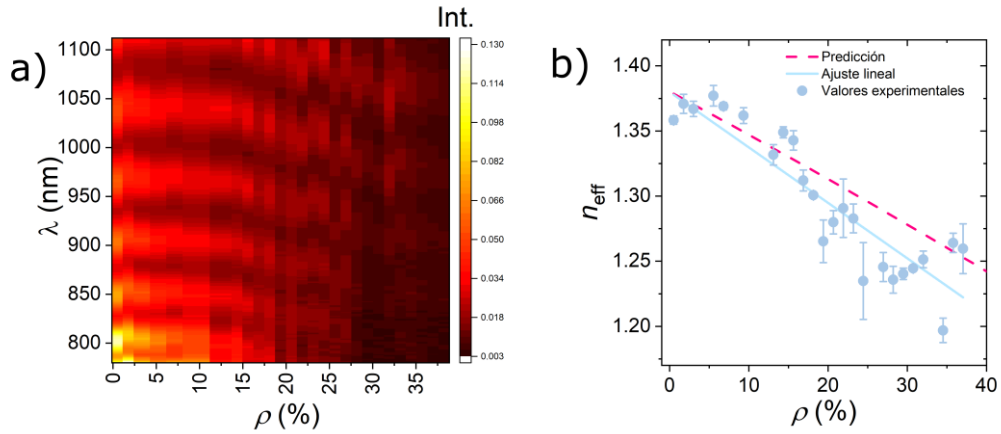


Figura 4.2. a) Mapa de colores de los FPs en función de ρ medidos para un número de capas N = 20. b) Índice de refracción efectivo, n_{eff}, obtenido a través de la ecuación 4.1 en función de ρ. La comparación entre el ajuste experimental, línea azul, y el teórico, línea rosa discontinua, muestra cierta diferencia, sobre todo para concentraciones altas de vacantes.

$$m\lambda = 2n_{eff}L \quad \rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{2n_{eff}L} \qquad (4.1)$$

donde m es el orden de interferencia, λ es la longitud de onda del máximo, n_{eff} es el índice de refracción efectivo del CDV y L es el grosor del cristal. Este grosor, para un número de capas grandes es aproximadamente el número de capas, N, por la distancia entre planos cristalográficos, es decir, $L = \sqrt{2/3}Nd$. Esta expresión proporciona un buen ajuste para espesores de material elevados, en cambio, para grosores finos, no se puede aplicar debidamente. De la pendiente del ajuste lineal de la ecuación 4.1 para los distintos órdenes de interferencia obtenemos el valor experimental del n_{eff} del material. Esto se muestra en la Figura 4.2b donde se observan los resultados obtenidos para los CDVs en función de ρ. Sorprendentemente, el n_{eff} de los CDVs apenas varía hasta que alcanzan un ρ = 10%, aproximadamente, aunque cabe señalar que el error de estos valores está próximo a la esperada variación del índice de refracción efectivo del material. A partir de ρ = 10% se aprecia esta disminución del n_{eff}, debido al intercambio de esferas dieléctricas por aire, que se mantiene para el resto de los porcentajes de vacantes. Cabe destacar que la mayor dispersión de los valores del n_{eff} obtenida ocurren para dopajes comprendidos entre ρ = 20-30% y es que como veremos, en esos porcentajes es donde la difusión de los defectos interfiere drásticamente con el gap fotónico. La Figura 4.2b también muestra la predicción sin parámetros de ajuste del n_{eff}, asumiendo una red *fcc* y el porcentaje de vacantes introducido en la red, ρ, que se puede expresar como:

$$\langle {n_{eff}}^2 \rangle = (1 - \phi) + \phi\,[n_{PMMA}^2 - \rho(n_{PMMA}^2 - 1)] \qquad (4.2)$$

siendo n_{PMMA} el índice de refracción de las esferas dieléctricas de PMMA, n_{PMMA} = 1.491, y ϕ el factor de llenado de una *fcc* cuyo valor es ϕ = 0.74. La diferencia entre los valores calculados por la ecuación 4.2, Figura 4.2b-línea rosa, y el ajuste de los valores experimentales, Figura 4.2b-línea azul, es apreciable. De nuevo, los valores más alejados son los comprendidos entre ρ = 20-30% los cuales disminuyen sustancialmente el n_{eff} del material.

4.3 Estudio de la extinción en función del desorden

Una vez realizada la caracterización del índice de refracción efectivo de los CDVs pasaremos a analizar la extinción y la información que se puede extraer de ella. Por ejemplo se analizará el comportamiento de la longitud de extinción, ℓ_{ext}, y de la longitud de atenuación de Bragg, ℓ_B, a medida que se aumenta la concentración de vacantes del cristal. Estos parámetros son de vital importancia a la hora de estudiar cómo se propaga la luz en los CDVs.

Antes de comenzar el análisis de la extinción veremos un típico ejemplo de la variación de la transmitancia para un CDV en particular. Esto ayudará a ilustrar el comportamiento de los CDVs a medida que se aumenta el número de capas, es decir, el espesor del cristal, paso imprescindible en la obtención de ℓ_{ext}. La Figura 4.3 muestra la transmitancia de un CDV con ρ = 13% en función de *N*. Hasta que no alcanzamos *N* = 10, el gap fotónico no se define completamente debido a los efectos de finitud del cristal.[172] Una vez que la estructura 3D se ha

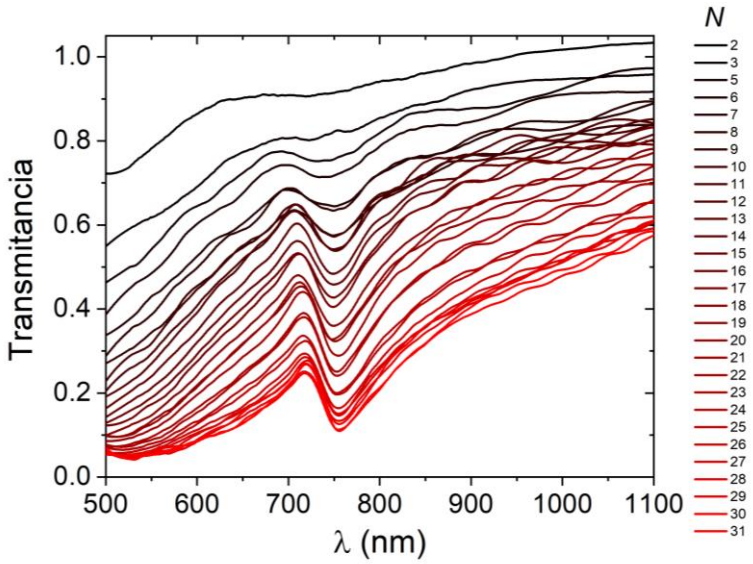


Figura 4.3. Transmitancia en función del número de capas, *N*, para un CDV con ρ = 13%. A medida que aumenta el espesor del CDV emerge un gap fotónico asimétrico en la dirección ΓL del cristal.

formado, el gap fotónico adquiere una forma asimétrica la cual analizaremos con gran detalle en el siguiente capítulo. También cabe resaltar como el fondo de la transmitancia va disminuyendo con el espesor debido a la pérdida de la cristalinidad de la estructura. Este típico comportamiento se observa en cualquier estructura crecida por deposición vertical donde suelen aparecer un mayor número de defectos intrínsecos a medida que se aumenta el espesor del cristal.[173]

La extinción, definida como $E\,(\lambda) = -\ln\,(T(\lambda))$, es la cantidad de luz que se pierde al atravesar un material. Como su cálculo procede de la transmitancia de los CDVs podemos obtener su variación en función de ρ (para cada CDV) y del grosor (para cada espesor). Por lo tanto, la extinción es un excelente parámetro para comenzar la caracterización de la propagación de la luz en los CDVs. La Figura 4.4 muestra $E\,(\lambda)$ en función de ρ para un número de capas fijo, $N = 20$. Para bajos porcentajes de vacantes, $0 < \rho < 9\%$, se obtiene un pico en el gap fotónico del material. Como es natural, la extinción en ese rango de λ (pico) es elevada mientras que para el resto de λ (fondo), la luz se propaga a través del material. Este pico en el gap fotónico deja de ser visible para $\rho \geq 20$ donde la extinción es tal, que el gap fotónico queda enmascarado por el fondo de los espectros. El comportamiento de la extinción para el resto de λ es el mismo, a medida que aumentamos el porcentaje de vacantes del cristal la luz se atenúa rápidamente, sobre todo para la alta energía.

De la extinción, uno puede extraer la longitud de extinción, ℓ_{ext}, definida como la distancia que recorre la luz en el material antes de decaer

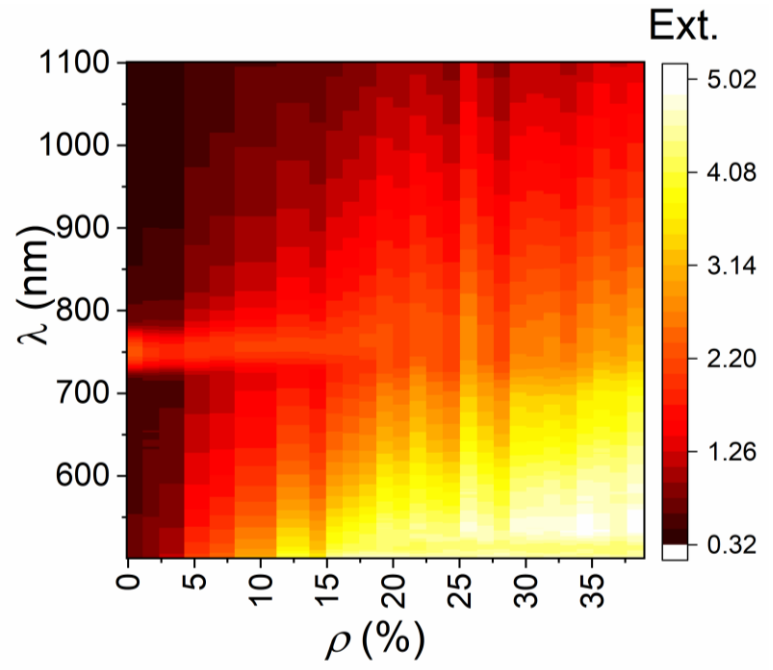


Figura 4.4. Extinción obtenida a través de la transmitancia de los CDVs para $N = 20$ donde se ve la evolución del gap fotónico a medida que aumenta el desorden de la estructura. Nótese como el fondo para altas energías aumenta con ρ.

como $1/e$. Esta definición puede describirse mediante la siguiente expresión:

$$ln\, T(\lambda) = -\frac{L}{\ell_{\text{ext}}(\lambda)} \qquad (4.3)$$

donde T (λ) es la transmitancia del CDV y L es el grosor del cristal que ya lo definimos en la ecuación 4.1. Esta ecuación permite realizar un ajuste lineal de los valores de $ln\, T$ (λ) con respecto al número de capas del cristal cuya pendiente es $-(\ell_{ext})^{-1}$. En otras palabras, la ecuación 4.3 se aplica para cada longitud de onda de la Figura 4.3. Esto se encuentra representado en la Figura 4.5 donde se muestra un mapa de color de ℓ_{ext} (λ, ρ). Valores altos de ℓ_{ext} indican que la luz apenas se atenúa a esas λ al propagarse por el material, mientras que valores bajos indican una fuerte atenuación. Para 0 < ρ <9%, la luz se atenúa fuertemente en el gap fotónico, λ = 737 nm, mientras que para el resto de las longitudes de onda el cristal es prácticamente transparente. Este comportamiento es similar para 10 < ρ <19%, aunque los valores obtenidos de ℓ_{ext} aumentan paulatinamente para las longitudes de onda pertenecientes al gap fotónico lo que indica una degradación del cristal. Sorprendentemente, para 20 < ρ <25% el comportamiento obtenido es el contrario al descrito anteriormente. Un pico emerge en las longitudes de onda de la difracción de Bragg lo que indica una baja atenuación en esa región. Por lo tanto, en lugar de una banda de atenuación se observa una banda de transparencia que señala la desaparición de la difracción de Bragg. Para CDVs con alto

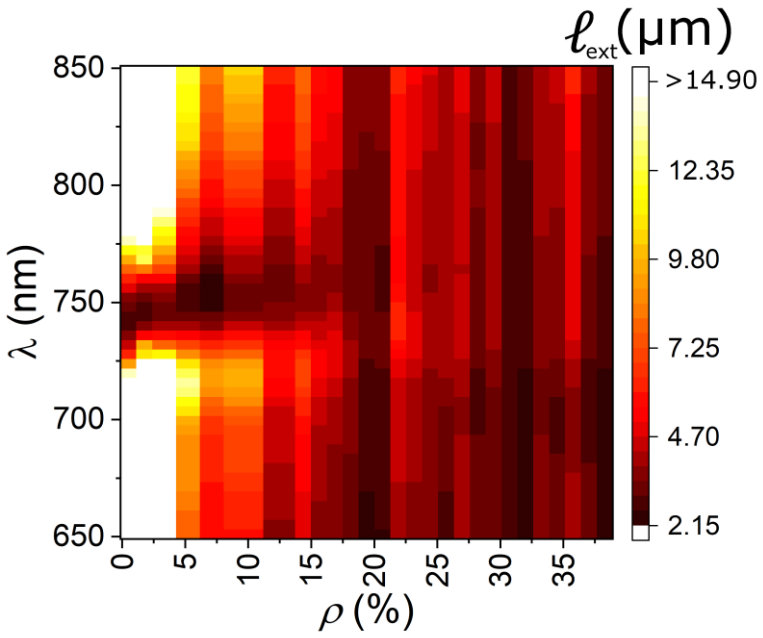


Figura 4.5. Longitud de extinción de los CDVs. La luz es fuertemente atenuada en el gap fotónico, λ_B = 737 nm, para bajos ρ, mientras que este comportamiento queda inhibido para 19 < ρ <25. Para ρ > 25% se observa una mayor atenuación a λ = 700 nm lo que parece indicar el desplazamiento del gap fotónico a esa longitud de onda.

porcentaje de vacantes, 26 < ρ < 38%, la atenuación en toda la estructura es bastante elevada. Conviene resaltar la tenue depresión que se observa a λ = 700 nm que sugiere la parcial recuperación del gap fotónico. Para una mayor claridad, la Figura 4.6 muestra distintos ejemplos de cada una de las regiones descritas anteriormente.

Mientras que el estudio previo muestra el comportamiento de la longitud de extinción de los CDVs en un rango de longitudes de onda, el siguiente se enfoca en una longitud de onda en particular: la longitud de onda de Bragg, λ_B. En los cristales fotónicos ideales, la atenuación en el gap fotónico es debida enteramente a la difracción de Bragg por lo que se define la longitud de atenuación de Bragg, ℓ_B, cuya expresión es la siguiente:

$$ln\, T(\lambda_B) = -\frac{L}{\ell_B} \qquad (4.4)$$

Esta expresión permite la estimación de la ℓ_B en un ópalo sin defectos extrínsecos obteniéndose un valor de ℓ_B = 2.8 μm, equivalente a 9 capas de esferas de 334 nm. Este análisis puede extenderse a los CDVs con el fin de dilucidar qué papel juegan los defectos en la atenuación de la luz en el gap fotónico. Esto se muestra en la Figura 4.7 donde se estima ℓ_B en función de ρ. En este caso, el valor de ℓ_B es una combinación de la atenuación con el esparcimiento de luz ya que el efecto de las vacantes en estos cristales es destruir la periodicidad de la red (disminuye la atenuación) y difundir la luz (aumenta el esparcimiento). Es natural entonces que se estimen valores de ℓ_B mayores al de un ópalo sin defectos y que su tendencia sea a aumentar con la concentración de vacantes. Para 20 < ρ <25% se encuentran los valores máximos de ℓ_B, ℓ_B > 5 μm, ya que la luz requiere el doble de espesor para atenuarse. Esto señala que la atenuación debida a la difracción de Bragg es mínima en este rango de concentraciones. Por último, para altos porcentajes de ρ se obtienen valores de ℓ_B similares a los iniciales lo que parece indicar la recuperación del gap fotónico en los CDVs altamente dopados.

4.4 Difusión y ley de Lambert-Beer

En esta sección se estudia la difusión de los CDVs para aplicar posteriormente la ley de Lambert-Beer. La difusión se obtiene a través de

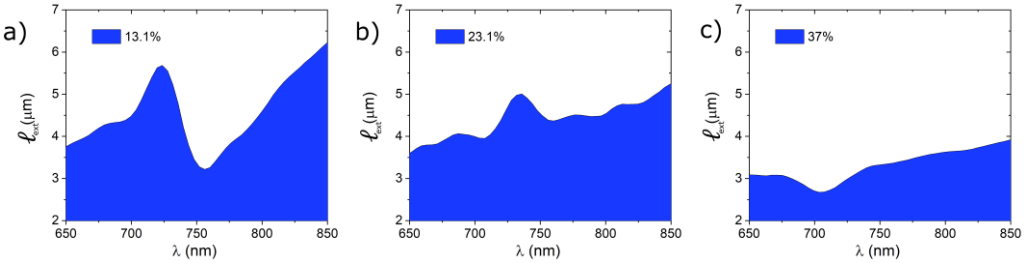


Figura 4.6. Ejemplos de las distintas regiones donde varía el comportamiento de ℓ_{ext}.

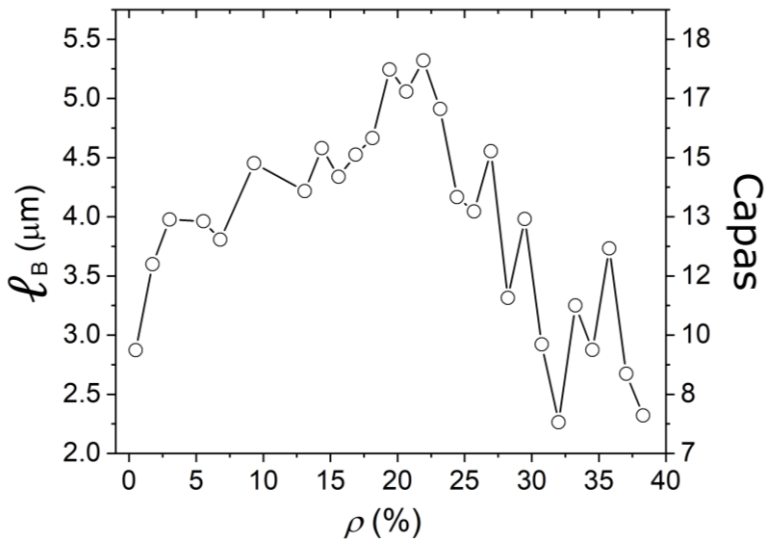


Figura 4.7. Longitud de atenuación de Bragg de los CDVs. La mayor atenuación se produce en los extremos, para bajas/altas ρ, mientras que para valores intermedios la luz se propaga el doble antes de atenuarse.

los espectros de reflectancia y transmitancia de las muestras medidos en función del grosor del cristal. Esta forma de medir la difusión es conveniente si se requiere un examen de las propiedades ópticas con el espesor, justo la condición necesaria para la aplicación de la ley de Lambert-Beer.

La difusión es el principal mecanismo de pérdida de intensidad en una determinada dirección que experimentan los CFs.[71] La absorción de las esferas dieléctricas en las longitudes de onda consideradas es prácticamente despreciable y la difracción en las direcciones no colineales de los CFs se produce a energías mayores.[174] Por lo tanto, la intensidad de un CF vendrá dada por la suma de la luz reflejada, transmitida y difundida:

$$I_0 = I_R + I_T + I_D \qquad (4.5)$$

donde I_O es la intensidad inicial, I_R es la intensidad reflejada, I_T es la intensidad transmitida e I_D es la intensidad difundida. Despejando I_D de esta ecuación llegamos a una expresión para la obtención de la difusión en el cristal: $I_D = 1 - I_R - I_T$, para $I_0 = 1$. Cabe puntualizar que la I_D calculada es la referente a la dirección especular del cristal ya que la medida de la reflectancia y la transmitancia mediante FTIR sólo se realiza en esa dirección. La Figura 4.8 muestra la difusión medida para $N = 20$ donde se observa su evolución en función de ρ. Caben destacar dos particularidades de dicha figura: una es el cambio de la forma espectral del gap fotónico y la otra es la variación del fondo de la difusión. El primero es causado por la pérdida de la periodicidad de la red a medida que introducimos vacantes en la estructura. Esto induce drásticos cambios en el gap fotónico donde pasa a observarse una depresión asimétrica ($0 < \rho < 9\%$), a simplemente una depresión ($10 < \rho < 19\%$), para después aplanarse ($20 < \rho < 25\%$) y volver a formar

una depresión, esta vez desplazada en longitud de onda con respecto a la inicial ($26 < \rho < 38\%$). En lo referente a la intensidad del fondo de la difusión, la mayor parte de la luz en los CDVs se esparce en otras direcciones incluso a bajas ρ. Hay que tener en cuenta que la difusión en un ópalo sin defectos extrínsecos ya alcanza un valor de ~ 30% para este espesor debido a las fronteras de grano, defectos puntuales y dislocaciones.[145] La forma del fondo de difusión también varía y está íntimamente relacionada con la extinción, Figura 4.4, debido a que la contribución de la reflectancia al fondo es prácticamente despreciable (~ 2% y con la misma forma espectral).

Una vez descrita la difusión de los CDVs se pasará a obtener el recorrido libre medio a través de la ley de Lambert-Beer. En esta sección nos centraremos simplemente en la aplicación de la ley dejando el análisis de los resultados de ℓ_S para la siguiente sección. La intensidad de la luz que alcanza una profundidad x en un medio con una densidad de difusores, ρ, cuya sección eficaz viene dada por σ es:

$$I(x) = I_0 exp(-\sigma\rho x) \qquad (4.6)$$

el recorrido libre medio en medios no absorbentes y en los cuales no hay otros mecanismos posibles de difusión (este análisis no se podría realizar para bandas de alta energía donde el gap fotónico involucra otras direcciones de esparcimiento), es $\ell_S = 1/\sigma\rho$, y la anterior expresión, al sustituir la ecuación 4.5, resulta en la ley de Lambert-Beer:

$$I_R(\lambda) + I_T(\lambda) = I_0 \exp\left(-\frac{L}{\ell_S}\right) \qquad (4.7)$$

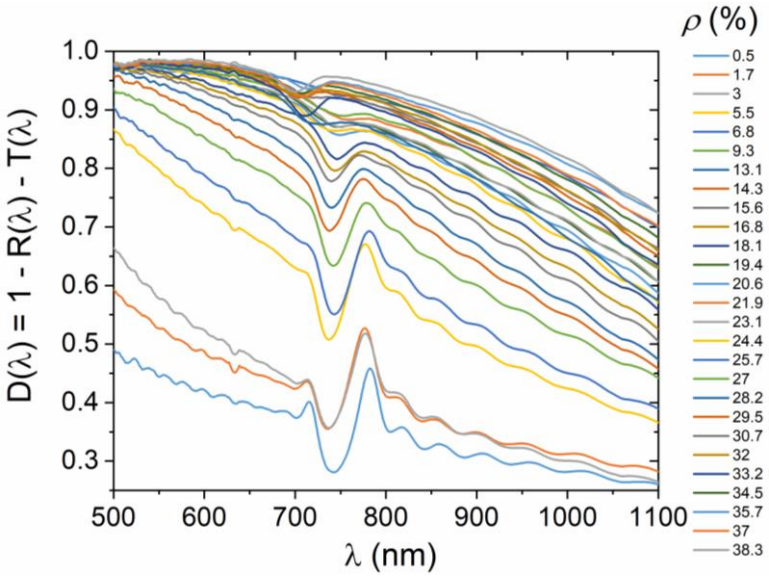


Figura 4.8. Difusión de los CDVs para N = 20 donde se observa la modificación de los rasgos característicos de los espectros y un aumento en la intensidad del fondo a medida que aumenta ρ.

Midiendo la reflectancia y la transmitancia en cada capa de los CDVs se puede aplicar la ecuación 4.7 para obtener ℓ_S en función de λ y de ρ. Un ejemplo para la longitud de onda del Bragg, esto es $\lambda = 737$ nm, se muestra en la Figura 4.9. La zona negra sombreada representa ℓ_B para las primeras capas donde los efectos de finitud son relevantes por lo que la ley de Lambert-Beer no tiene un ajuste lineal. Esto se debe a que las interficies de las esferas con el sustrato (por debajo) y con el aire (por encima) son importantes fuentes de esparcimiento debido a los defectos introducidos por el autoensamblado coloidal.[175] Una vez traspasado este espesor se observa una variación lineal al aumentar el número de capas por lo que su ajuste a una recta proporciona una pendiente igual a $-(\ell_s)^{-1}$. En esta región, el valor de ℓ_S obtenido del ajuste de la ley de Lambert-Beer equivale al recorrido libre medio en el volumen del cristal ya que las bandas fotónicas para esos espesores se han formado completamente.[172] Como se aprecia en la Figura 4.9 donde, en aras de la claridad se han representado tan sólo algunos porcentajes, la pendiente va variando a medida que introducimos vacantes en la estructura. Concretamente, el valor absoluto de la pendiente aumenta con ρ ya que está ligado a la variación de la intensidad de fondo de la difusión (Figura 4.8).

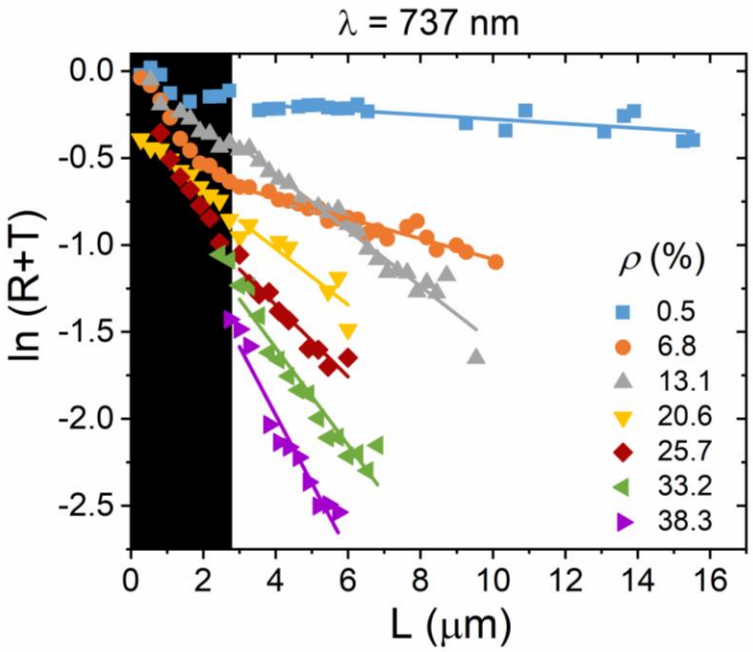


Figura 4.9. Ley de Lambert-Beer para muestras no absorbentes donde el inverso del ajuste lineal proporciona el valor de ℓ_S. El área sombreada representa la longitud de Bragg, donde los efectos de finitud del cristal son importantes por lo que estos puntos no se tienen en cuenta en el análisis.

4.5 Estudio del esparcimiento de la luz mediante el recorrido libre medio en los CDVs

La sección anterior sentó las bases para estudiar el esparcimiento de luz en los CDVs. Una de las magnitudes más importante en este tipo de estudios es la distancia media entre los eventos de esparcimiento que viene dada por ℓ_S, usada en multitud de estudios como por ejemplo aquellos relacionados con la localización de luz.[158] En concreto se analizará el comportamiento de ℓ_S en función de ρ y se obtendrá el número de eventos de esparcimiento. Además se compararán ℓ_S y ℓ_B con el fin de determinar que transporte gobierna la propagación de la luz en función del porcentaje de vacantes, si el balístico o el difusivo.

El valor absoluto del inverso de la pendiente del ajuste a la ley de Lambert-Beer proporciona la ℓ_S del cristal representado en la Figura 4.10. Cabe recalcar lo robusto de este parámetro ya que es obtenido del ajuste de todos los espectros medidos en función del espesor tanto de la reflectancia como de la transmitancia (aproximadamente 50 medidas para cada CDV). Así pues, ℓ_S es el "promedio" de los eventos de esparcimiento de la luz en esa longitud de onda. Concretamente, ℓ_S queda definido como la distancia media que recorre la luz entre dos sucesos de esparcimiento. Los valores más elevados de ℓ_S se obtienen para las longitudes de onda del gap fotónico cuando $0 < \rho < 9\%$. La razón subyacente es que los fotones se atenúan antes de experimentar un evento de esparcimiento lo que da lugar a ℓ_S elevados. Este comportamiento se

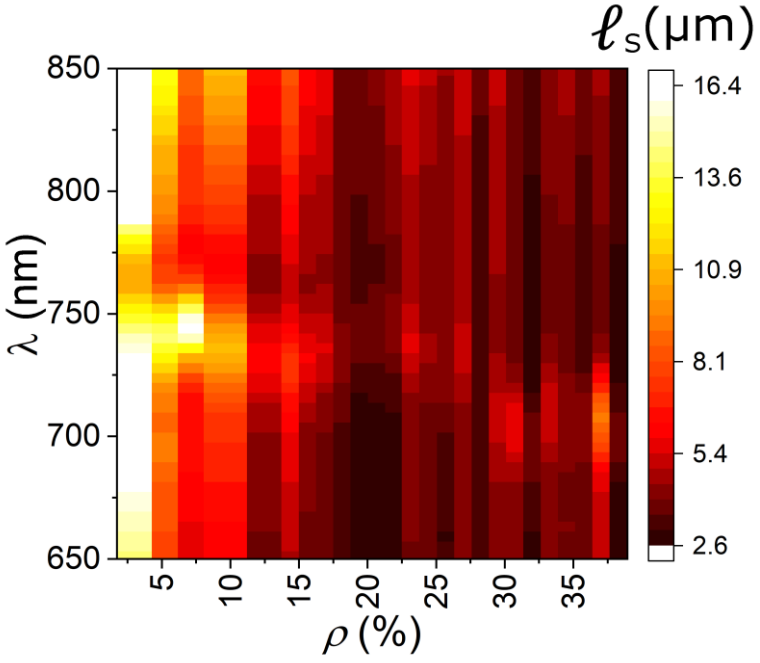


Figura 4.10. Recorrido libre medio para los CDVs. Los valores más elevados se obtienen siempre en las longitudes de onda del gap fotónico excepto para $20 < \rho < 25\%$ donde el esparcimiento es muy similar.

mantiene para 10 < ρ <19% aunque los valores de ℓ_S van disminuyendo. Sin embargo, para 20 < ρ <25% se obtienen los menores valores de ℓ_S lo que refuerza los resultados anteriores donde el esparcimiento era máximo. En este rango de ρ, la luz experimenta un suceso de esparcimiento cada 13 capas en promedio, por lo que la luz se esparce antes de atenuarse (la ℓ_B equivale a 17 capas en esta región). Pasado ese rango de concentración de vacantes se produce un aumento de ℓ_S aunque ahora los valores más elevados se localizan para λ = 700 nm lo que es otro indicio del desplazamiento de la difracción de Bragg a longitudes de onda más cortas. Para ilustrar este comportamiento, la Figura 4.11 muestra tres ejemplos de los resultados de ℓ_S para los tres rangos descritos anteriormente. Al comparar esta figura con la Figura 4.6 se aprecia que para bajos y altos porcentajes de vacantes el comportamiento de ℓ_S es el opuesto con respecto a ℓ_{ext} en las longitudes de onda del gap fotónico. Esto significa que para esas λ, el transporte balístico domina sobre el difusivo. Para ρ intermedias, ambos valores están muy próximos lo que parece señalar la transición a un transporte difusivo de la luz.

Una vez analizado el comportamiento de ℓ_S con respecto de ρ pasaremos a obtener el número de eventos de esparcimiento, $N_s = L/\ell_s$, para un espesor de L = 14 μm, es decir 50 capas, bien alejado de cualquier posible efecto de finitud. Mediante esta expresión se obtiene información sobre el esparcimiento de la luz y su relación con el porcentaje de defectos del material. La Figura 4.12 muestra los resultados de N_s con respecto a ρ. La conclusión más importante que se puede extraer de ellos es el tipo de transporte que domina en la región del gap fotónico. El transporte balístico es característico de los CDVs entre 0 < ρ <9% ya que apenas interviene el esparcimiento en la propagación de la luz. A medida que ρ aumenta, 10 < ρ <19%, la probabilidad de que se produzca algún evento de esparcimiento también lo hace. Como en todo este capítulo, la probabilidad de que la luz experimente algún evento de esparcimiento es mucho mayor para 20 < ρ <25%. En este rango de ρ, el esparcimiento múltiple de la luz debida a la difusión domina sobre el transporte balístico propio de la difracción de Bragg. Para 26 < ρ <38%, los eventos de esparcimiento se reducen, sobre todo en la región del gap fotónico, lo

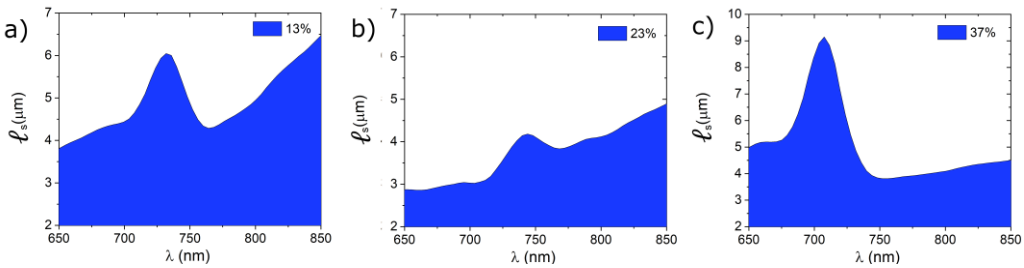


Figura 4.11. Ejemplos de ℓ_S para ciertos ρ extraídos de la Figura 4.10 donde se aprecian las diferencias en el esparcimiento. Bajos y altos porcentajes de vacantes dan lugar a un pico en la longitud de onda del band gap, mientras que ℓ_S es máximo en la región intermedia.

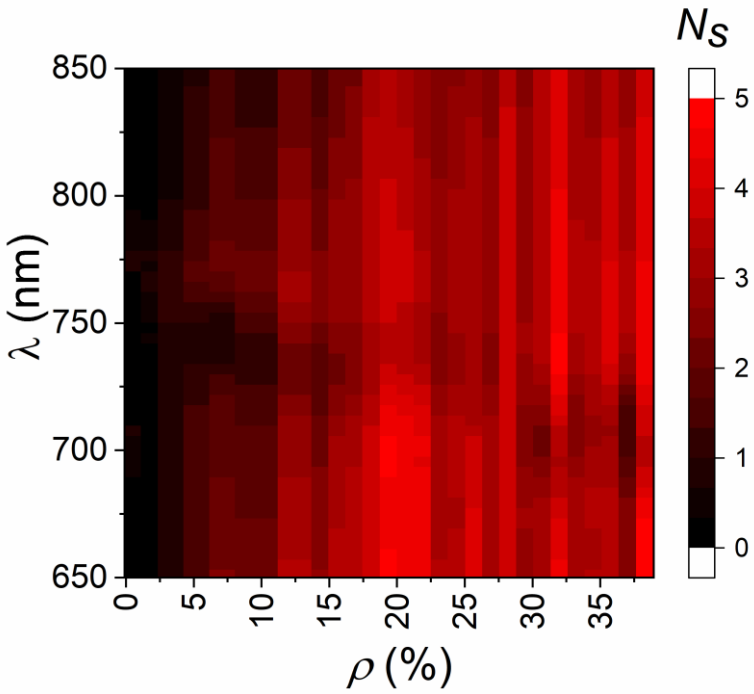


Figura 4.12. Número de eventos de esparcimiento para los CDVs. Escasos eventos de esparcimiento dan lugar a una propagación balística de la luz mientras que múltiples eventos son propios de difusión.

que indica que el transporte balístico vuelve a estar presente en el sistema.

Por último, la comparación entre ℓ_S y ℓ_{ext} definirá que tipo de propagación sigue la luz en su interacción con la estructura. García et. al.[164] determinaron que para valores de $\ell_S > \ell_B$, la luz se propaga balísticamente y por lo tanto la propagación está gobernada por la estructura de bandas del cristal. Todo lo contrario ocurre para $\ell_S < \ell_B$ donde los eventos de esparcimiento son múltiples y, en consecuencia, la mayor parte de la luz es difundida incoherentemente. La Figura 4.13 muestra la relación entre estos dos parámetros donde se distinguen todas las regiones descritas anteriormente. Para $0 < \rho < 9\%$ se obtienen valores menores que 1 los cuales indican una fuerte atenuación y escaso esparcimiento, comportamiento típico de estructuras con gap fotónico. Esta relación se aproxima a 1 para $10 < \rho < 19\%$ aunque todavía domina la atenuación por lo que el transporte balístico de la luz sigue siendo relevante. Para $20 < \rho < 25\%$, $\ell_S < \ell_B$ lo que señala la transición a un transporte difusivo de luz. En esta región la atenuación es muy leve, Figura 4.5, mientras que el esparcimiento, caracterizado por ℓ_S, es elevado, Figura 4.10. Uno podría esperar que esta tendencia continuara para una concentración de vacantes mayor, sin embargo, la atenuación vuelve a ser relevante para $26 < \rho < 38\%$. Esta región es muy similar a la segunda, $10 < \rho < 19\%$, donde tanto el transporte balístico como la difusión están presentes en los CDVs.

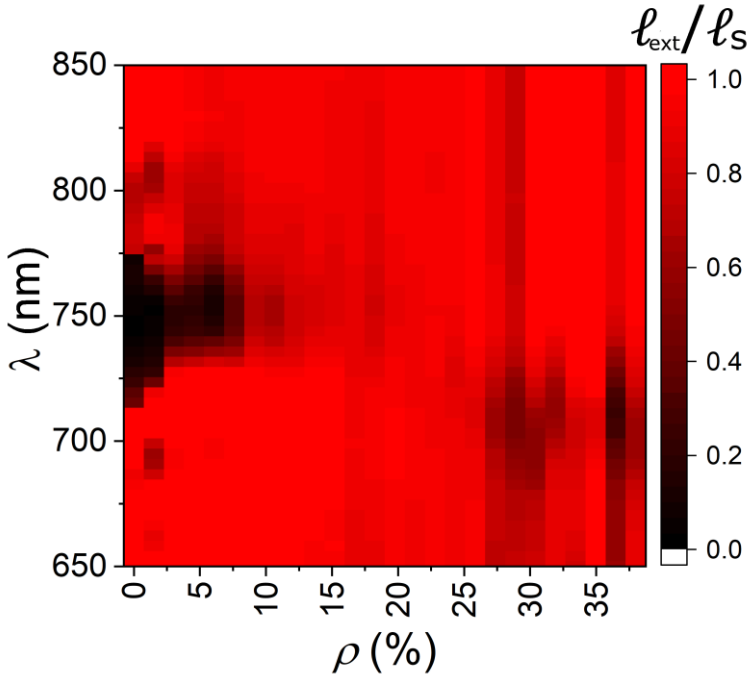


Figura 4.13. Relación entre ℓ_S y ℓ_{ext} para los CDVs estudiados. La propagación balística aparece cuando esta relación es menor que 1 mientras que el esparcimiento múltiple gobierna el transporte de luz para valores mayores que 1.

4.6 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha analizado el comportamiento del esparcimiento de la luz en los CDVs. El comportamiento de la extinción revela un fondo de difusión al aumentar las vacantes que tiene importantes implicaciones en el tipo de transporte de luz de los CDVs. El estudio de la longitud de atenuación de Bragg indica que hay un rango de vacantes, $20 < \rho < 25\%$, en el que la luz requiere el doble de espesor, en comparación a un ópalo sin defectos extrínsecos, para atenuarse. El recorrido libre medio, obtenido mediante la ley de Lambert-Beer, revela que para un rango de vacantes, coincidente con el anterior, el esparcimiento de la luz es muy elevada. Además, este parámetro posibilita el estudio directo del número de eventos de esparcimiento en los CDVs lo que permite su cuantificación. Por último, la relación entre la longitud de extinción y el recorrido libre medio determina el tipo de propagación de la luz en el material. El transporte balístico domina para $0 < \rho < 9\%$, mientras que para $20 < \rho < 25\%$ el esparcimiento múltiple de la luz hace lo propio. Para el resto de los porcentajes, ambos tipos de propagaciones están presentes en los CDVs. Este capítulo proporciona un método para caracterizar el esparcimiento de luz en los cristales dopados con vacantes donde, como veremos en el próximo capítulo, es fundamental para interpretar la asimetría de los espectros.

5

Asimetría espectral en los cristales dopados con vacantes

La periodicidad de los bloques de construcción en los CFs da lugar a una estructura de bandas fotónicas con brechas entre ellas, mientras que el desorden de los mismos resulta en una ruptura de la simetría traslacional que, por el esparcimiento múltiple de la luz, causa difusión. Sin embargo, poco se conoce sobre la propagación de la luz en estructuras cristalinas donde la cantidad de defectos es tal que la teoría de bandas no puede ser debidamente aplicada. Este es el principal motivo por el cual en este capítulo se estudia el comportamiento de la luz en los cristales fotónicos con vacantes estudiados en los capítulos anteriores. A medida que la cantidad de defectos aumenta, la simetría del gap fotónico (pico de Bragg) sufre ciertos cambios que se pueden describir en términos de resonancias tipo Fano. El parámetro de Fano, q, experimenta un cambio de signo que señala la transición de un cristal, a un mosaico de microcristales a través de un estado en el que el esparcimiento difuso es máximo. Más allá de ese punto, el sistema vuelve a entrar en un estado de bajo esparcimiento cuya apariencia es la difracción normal de Bragg.

5.1 Introducción

Las resonancias son indudablemente uno de los fenómenos más estudiados en la historia de la física.[176] Desde la escala atómica [177] hasta la mecánica celestial,[178] sin olvidarnos del *perenne* oscilador armónico,[179] las resonancias están presentes en cualquier tipo de sistemas debido a la simplicidad de su descripción y de los procesos que conllevan. Concretamente, en fotónica son la piedra angular en la que se basan multitud de dispositivos ópticos que dan lugar a propiedades únicas. En este sentido, la resonancia puede deberse bien a la interacción de la luz con la estructura tal y como sucede en las guías de onda,[180] algunas nanoestructuras dieléctricas [181] o en los láseres aleatorios,[160] o bien al uso de resonadores que exploten alguna

propiedad fotónica ya conocida como los basados en FPs,[182] Bragg,[183] o Mie.[184]

Un ejemplo muy especial de resonancia estudiada en fotónica es la resonancia de Fano.[185] En términos generales, la resonancia de Fano aparece en sistemas perturbados cuando interfieren en ellos dos canales de propagación, uno perteneciente a un estado discreto (banda estrecha) y el otro, a un continuo de estados (banda ancha).[186] La "huella dactilar" en este tipo de resonancias es la asimetría espectral que viene determinada por el parámetro q de la forma de línea de Fano, cuyo valor define el peso de cada uno de los dos canales que intervienen en la resonancia o la fase relativa entre los procesos de esparcimiento correspondientes.[72] A raíz de su definición son numerosos los trabajos que han aparecido donde se identifican los picos asimétricos de los espectros con este tipo de resonancia.[73]

En particular, la resonancia de Fano ha sido observada en CFs donde la banda estrecha se identifica siempre con el gap fotónico (pico de Bragg) mientras que la banda ancha, surgida al perturbar el sistema, puede ser desempeñada por un fondo desigual, ya sea producido por los FPs [187] o por el esparcimiento de Mie.[188], [189] En este último caso, el esparcimiento suele asociarse al desorden del sistema por lo que se podría deducir que cualquier tipo de desorden introducido en la estructura daría lugar a picos asimétricos en los espectros. Limonov et. al. [66] demostraron que no siempre el desorden va ligado a la resonancia de Fano. El desorden geométrico, ya sea en forma de bloques de construcción polidispersos [190] o una mezcla binaria de tamaños de bloques muy dispares,[67], [69] aumenta la difusión del cristal por la pérdida de la periodicidad de la red sin que se observen picos asimétricos en los espectros. En cambio, la resonancia de Fano está presente en el desorden composicional, es decir, aquel debido a una variación en la constante dieléctrica de uno de los componentes que conforman la estructura.[70], [191] La razón subyacente es que en el desorden geométrico, la disminución de la cristalinidad conlleva la desaparición de la banda estrecha lo que deja disponible tan sólo un canal de propagación, el de la banda ancha, mientras que el desorden composicional altera los dos canales de propagación sin degradarlos completamente.

En este capítulo se analizarán las propiedades ópticas de los CDVs en los cuales se observa como la simetría del gap fotónico se modifica a medida que ρ aumenta. Los picos asimétricos obtenidos en estos espectros serán descritos en términos de la resonancia de Fano mediante la interferencia del gap fotónico con el emergente fondo de difusión debido a las vacantes. El ajuste del parámetro q proporcionará una completa caracterización de la asimetría de los espectros en los cuales se distinguirá el anticruzamiento de las bandas fotónicas, señalado por el cambio de signo del parámetro q, pasando por una estructura con máximo esparcimiento donde los rasgos característicos de la difracción de Bragg dejan de identificarse. Por último, otro tipo de desorden composicional se describirá al final del capítulo donde se aplicarán los conocimientos

adquiridos en el anterior análisis para la obtención de formas asimétricas tipo Fano en CFs infiltrados.

5.2 Propiedades fotónicas de los CDVs

En los capítulos anteriores se sentaron las bases para una correcta caracterización de las propiedades fotónicas de los CDVs mediante el análisis de la estadística de las vacantes y del esparcimiento producido por las mismas. Aquí se investigará la óptica de los CDVs, esto es la reflectancia y la transmitancia especular, en función del espesor para estudiar posteriormente los rasgos espectrales de dichas magnitudes tales como la intensidad, el FWHM o el anticruzamiento de las bandas fotónicas.

Empezaremos analizando la reflectancia de los CDVs en función de la concentración de vacantes para un número de capas fijo, en concreto, $N = 20$. La Figura 5.1 muestra la evolución de la reflectancia cerca del gap fotónico a medida que aumenta la concentración de vacantes del cristal. En aras de la claridad se emplearán las mismas regiones que en el capítulo anterior en la descripción de los espectros. Para muy bajas concentraciones de vacantes, $0 < \rho < 9\%$, el pico de Bragg mantiene su forma lorentziana y la longitud de onda del gap fotónico se mantiene fija. Los defectos extrínsecos disminuyen la cristalinidad del sistema lo que se traduce en una drástica disminución de la intensidad. Los CDVs de esta región recuerdan a estructuras en las cuales el

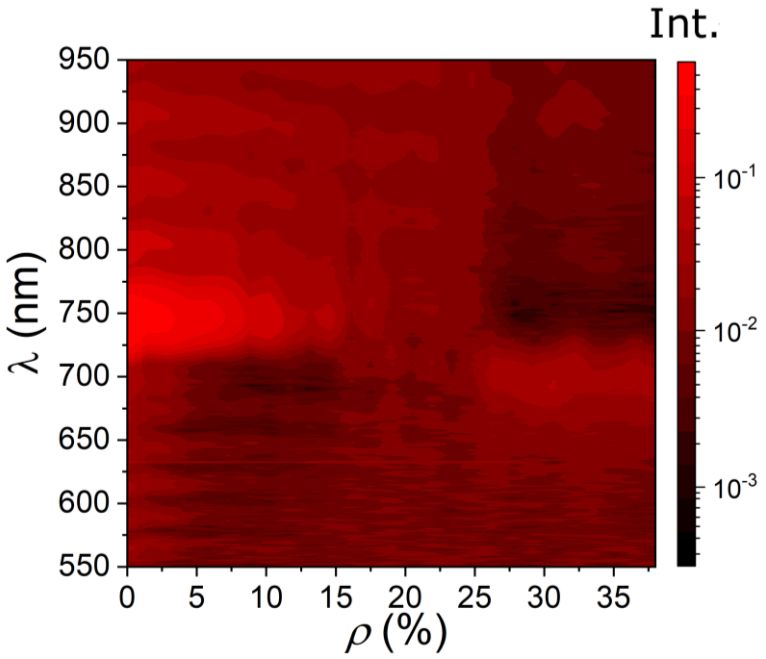


Figura 5.1. Reflectancia especular de los CDVs donde se ve la evolución del gap fotónico a medida que aumenta el desorden de la estructura. El pico de Bragg asimétrico se desvanece para un rango de ρ comprendido entre el 20-25% para volver a emerger con una asimetría especular respecto a la anterior.

autoensamblado de sus componentes es mejorable.[190] Para $10 < \rho < 19\%$, la asimetría del pico es fácilmente reconocible. El esparcimiento introducido por las vacantes en el cristal interfiere con el gap fotónico lo que resulta en líneas asimétricas en los espectros. Dicha asimetría desplaza mínimamente la longitud de onda central del gap fotónico a longitudes de onda largas (~ 3 nm). En la siguiente región, $20 < \rho < 25\%$, el gap fotónico desaparece completamente. En su lugar se obtiene una débil depresión que indica que los fotones se propagan a través de la estructura. En términos de propiedades ópticas, el efecto neto es que la banda de atenuación, debido a la estructura de bandas, se convierte en una banda de tránsito donde la reflectancia se inhibe casi por completo. Para el resto de CDVs, esto es $26 < \rho < 38\%$, se recupera un perfil asimétrico que debería tender a un perfil lorentziano muy por encima del último umbral. Obsérvese que el pico es la imagen especular del que se encontraba a menores porcentajes de vacantes con las posiciones relativas de máximos y mínimos intercambiadas. Este singular sistema propuesto, en el que las esferas se eliminan sin alterar el parámetro de red, conserva las características de las bandas fotónicas incluso para un alto porcentaje de las vacantes. Todas estas formas espectrales pueden describirse en términos del parámetro q proporcionado por la ecuación de Fano tal y como detallaremos en la siguiente sección.

A continuación se analizan distintos parámetros de los espectros de reflectancia con el fin de clarificar los efectos de introducir un cierto porcentaje de vacantes en distintas posiciones cristalinas de la red. La Figura 5.2a muestra la intensidad del pico de Bragg así como su anchura, representada por el FWHM. La intensidad decrece paulatinamente a medida que se introducen vacantes en la estructura hasta que prácticamente se desvanece para $20 < \rho < 25\%$. Posteriormente recupera algo de reflectancia manteniendo constante este valor independientemente de ρ. En el caso del FWHM, casi todos los CDVs analizados tienen un valor similar (~6%) excepto, de nuevo, para valores

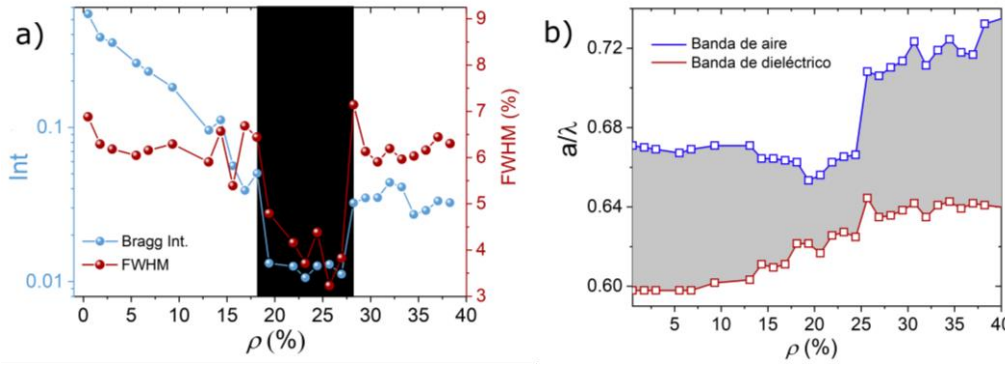


Figura 5.2. a) Intensidad y FWHM de los espectros de la Figura 5.1 en función de ρ. El área sombreada señala la región donde la reflectancia se inhibe completamente. b) Evolución de las bandas fotónicas donde puede distinguirse un claro cruce evitado debido a los defectos.

comprendidos entre $20 < \rho < 25\%$ donde el gap fotónico se estrecha enormemente, aproximadamente a la mitad de los valores anteriores.

Atendiendo al desplazamiento de las bandas fotónicas, la Figura 5.2b muestra su evolución en función de ρ. Como se ha mencionado anteriormente, para $0 < \rho < 19\%$ el borde de la banda de dieléctrico sube a energías mayores, si bien el gap fotónico mantiene su posición, aproximadamente, y la anchura disminuye ligeramente. Lo contrario sucede para valores de $26 < \rho < 38\%$ donde el borde de la banda de dieléctrico se mantiene, pero la banda de aire sube hacia energías mayores. El anticruzamiento de las bandas fotónicas es fácilmente visible y se debe a la repulsión de las bandas.[192] En este sentido, el borde de la banda de aire permanece fijo en la misma energía hasta que el gap fotónico se cierra, $20 < \rho < 25\%$, debido al desplazamiento de la banda dieléctrica a energías mayores. La reapertura del gap fotónico en los CDVs se distingue para $\rho = 26\%$, Figura 5.2b. Ahora, la banda de aire es la que se desplaza a energías mayores mientras que la banda dieléctrica permanece fija.

Se analiza ahora la transmitancia de los CDVs con el fin de compararla a los resultados obtenidos de la reflectancia. Las condiciones de medida en ambos casos son idénticas y se monitorizan en la misma área para los N y ρ estudiados por lo que se descarta cualquier posible imprecisión en la adquisición de espectros. La Figura 5.3 muestra la transmitancia en función de ρ para $N = 20$ de los mismos CDVs analizados en la Figura 5.1. La información obtenida es similar al caso de la reflectancia: para $0 < \rho < 9\%$ el gap fotónico mantiene su forma

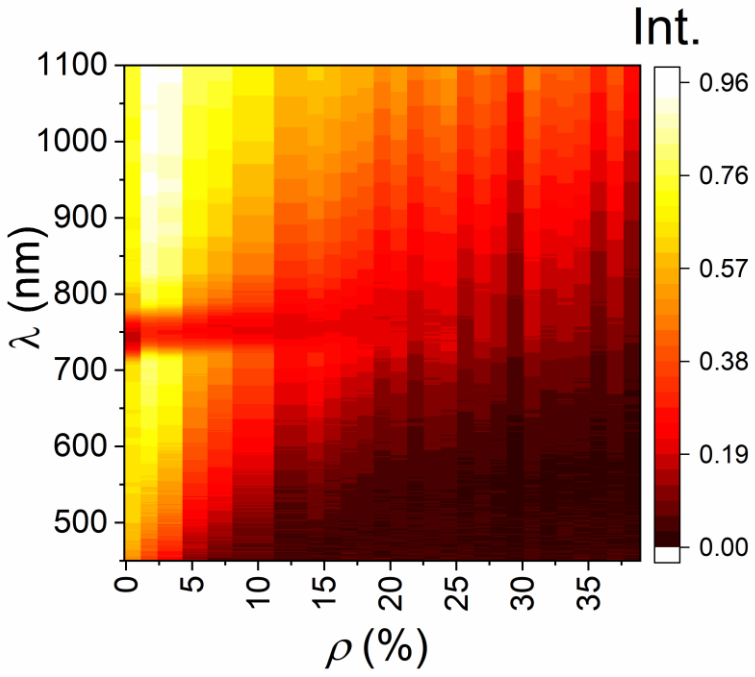


Figura 5.3. Transmitancia colineal de los CDVs para $N = 20$ donde se ve la evolución del gap fotónico a medida que aumenta el desorden de la estructura. Nótese como el fondo debido al esparcimiento de Mie aumenta con ρ.

espectral perdiendo algo de intensidad. Para $10 < \rho < 19\%$ se observa la asimetría espectral antes mencionada mientras que concentraciones entre $20 < \rho < 25\%$ resultan en la banda de tránsito por donde la luz puede propagarse. Nótese el drástico aumento del fondo de esparcimiento a medida que el desorden de la estructura aumenta, hecho que imposibilita la descripción del gap fotónico para $26 < \rho < 38\%$.

Del análisis anterior podemos resaltar tres observaciones: la emergente asimetría de los espectros por la inclusión de vacantes en la red, la desaparición del gap fotónico para un determinado rango de ρ y el anticruzamiento de las bandas.

5.3 Descripción de la asimetría espectral en términos de la resonancia de Fano

Una vez medida la óptica de los CDVs se procederá al análisis de los espectros para profundizar en los fenómenos involucrados en la asimetría de los mismos. Dicha asimetría queda descrita en términos de la descripción de la resonancia de Fano que especifica cómo es la interferencia entre una banda estrecha (estado discreto) y otra ancha (estado continuo). Se verá cuáles son los canales de interferencia en el caso de los CDVs y se obtendrá el parámetro q de la ecuación de Fano que establece la forma espectral.

Antes de comenzar el análisis procederemos a identificar cuáles son los canales de interferencia que dan como resultado los espectros asimétricos propios de la resonancia de Fano. En nuestros experimentos, la banda estrecha se identifica con el gap fotónico (difracción de Bragg) producida por la luz que interfiere constructivamente en una determinada dirección del espacio recíproco, mientras que la banda ancha es originada por el fondo de esparcimiento de Mie, es decir, por los defectos de la red que provocan la difusión de la luz en cualquier dirección. Como vimos en la introducción, la modulación periódica de la constante dieléctrica en redes cristalinas perfectas da lugar a la estructura de bandas regida por un transporte balístico de la luz. El gap fotónico que se abre en la dirección ΓL de una red *fcc* es una brecha estrecha, en longitudes de onda, que actúa como el primer canal interviniente en la resonancia de Fano. En pocas palabras, en redes periódicas perfectas la luz que se propaga lo hace a través de modos Bloch de la estructura; para aquellas longitudes de onda en la brecha (cuyo rango es estrecho) no hay modos propagantes, es decir, la luz interfiere destructivamente (difracción de Bragg) y se atenúa (Figura 5.4a). El otro canal es la banda ancha que viene determinada por el esparcimiento de la luz causada por los defectos del cristal. El fondo de esparcimiento de Mie está siempre presente en cualquier CF con defectos, ya sean extrínsecos o intrínsecos, y su intensidad queda modulada por el número de ellos. En particular, las vacantes creadas en los CDVs difunden la luz en todas direcciones lo que provoca la pérdida de parte de la luz incidente y que se traduce en un fondo de esparcimiento de Mie. En la Figura 5.4b se ha calculado la extinción de Mie producida por una esfera

dieléctrica de aire en un medio con índice de refracción efectivo igual a 1.35 (equivalente a un CDV con ρ = 10%) la cual se asemeja al fondo del esparcimiento de la transmitancia (Figura 5.4c). La interferencia entre ambos canales, por los cuales inevitablemente se propaga la luz en los CDVs, dan como resultado la resonancia de Fano (Figura 5.4c).

La forma asimétrica de los espectros depende exclusivamente del parámetro q, el cual es una medida indirecta de la "fuerza de interacción" entre ambos canales.[193] Por ejemplo, los espectros de reflectancia de la Figura 5.4 pueden ser ajustados a diferentes perfiles de Fano de acuerdo con la siguiente expresión:

$$F(\epsilon) = A + B\frac{(\varepsilon+q)^2}{1+\varepsilon^2} \qquad (5.2)$$

donde las constantes A y B están relacionadas con la intensidad de fondo y de la resonancia, respectivamente, y la frecuencia adimensional viene descrita por $\varepsilon = (\omega - \omega_0) / (\gamma/2)$ donde ω_0 es la frecuencia central de la resonancia mientras que γ es su anchura. La Figura 5.5 muestra cuatro CDVs representativos de sendas regiones y su ajuste mediante la ecuación 5.2. Para CDVs con $0 < \rho < 9\%$, Figura 5.5a, $q \to \infty$, se considera infinito un valor de $q > 5$, lo cual indica que apenas existe interacción entre la difracción de Bragg y el fondo de esparcimiento de Mie. Ya que apenas se localizan defectos en la red cristalina la difracción de Bragg domina la propagación de la luz en esta región de ρ. Al aumentar la

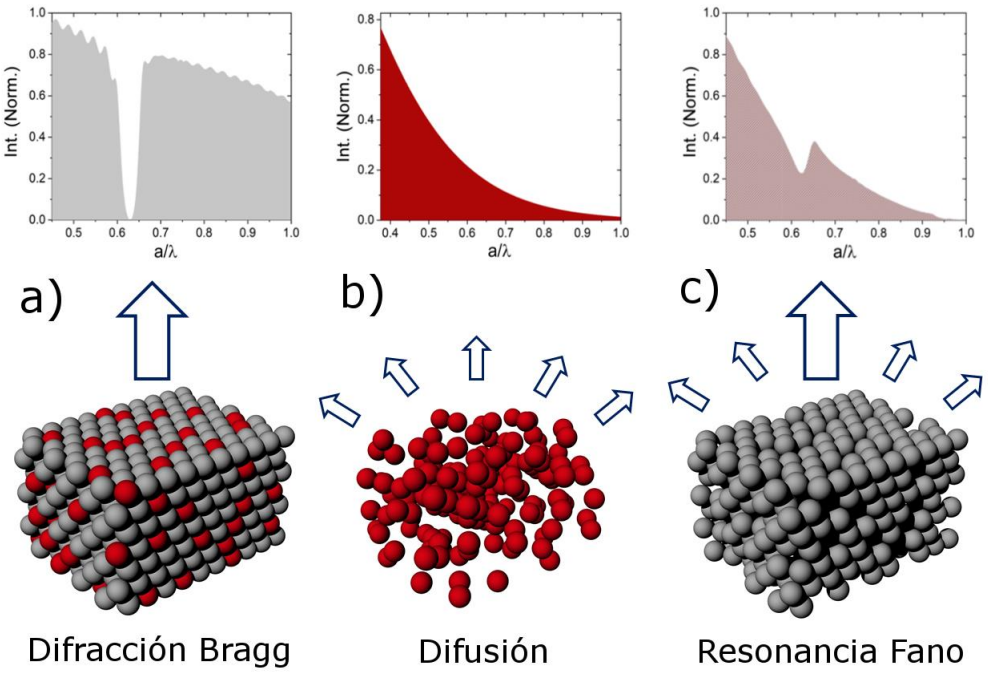


Figura 5.4. Representaciones esquemáticas de los canales de propagación en diversas estructuras. a) En redes cristalinas perfectas, los fotones interfieren constructivamente según la difracción de Bragg. b) En vacantes o redes desordenadas, la intensidad de fondo viene dada por el esparcimiento de Mie. c) En los CDVs se dan ambas y su interferencia da lugar a espectros asimétricos que pueden ser descritos en términos de la resonancia de Fano.

concentración de vacantes en el cristal, $10 < \rho < 19\%$, el fondo de esparcimiento de Mie hace lo propio con lo que se obtienen valores de $q \rightarrow 1$, Figura 5.5b. Para $20 < \rho < 25\%$, el pico se convierte en una débil depresión lo que se traduce en la propagación de la luz a través de la estructura. En este rango, $q \approx 0$ indicando que el fondo de esparcimiento de Mie domina la interacción luz-materia por lo que la difracción de Bragg prácticamente desaparece (Figura 5.5c). En el rango final de dopaje, $26 < \rho < 38\%$, se vuelven a obtener valores de q próximos a uno aunque en este caso negativos (Figura 5.5d). Este cambio de signo, junto a la recuperación del pico, señala el anticruzamiento de las bandas fotónicas (Figura 5.2b).

La forma asimétrica de los espectros de la Figura 5.5 se puede explicar directamente combinando la teoría de bandas fotónicas del cristal y el esparcimiento de la luz. La Figura 5.6 muestra la representación de las bandas fotónicas calculadas por MPB para una red *fcc* con una constante dieléctrica igual a la del PMMA. Al introducir cierto desorden, la simetría traslacional se rompe y, por ende, la conservación de momento, de modo que la luz en el pseudogap tiene cierta probabilidad de propagarse mediante un evento de esparcimiento, variando así su vector de onda. Esto es menos probable que suceda en energías cerca del borde de la banda de aire en comparación al borde de la banda dieléctrica ya que $\Delta k_{air} > \Delta k_{die}$ (Figura 5.6). Este razonamiento queda reforzado por los resultados de la difusión (Figura 4.8) y de ℓ_s (Figura 4.10) en los cuales obtuvimos que la difusión es menor cerca del borde de la banda de aire (i.e. la distancia entre los eventos de esparcimiento es mayor). Lo anterior se traduce en que la intensidad de la reflectancia es mínima para esas

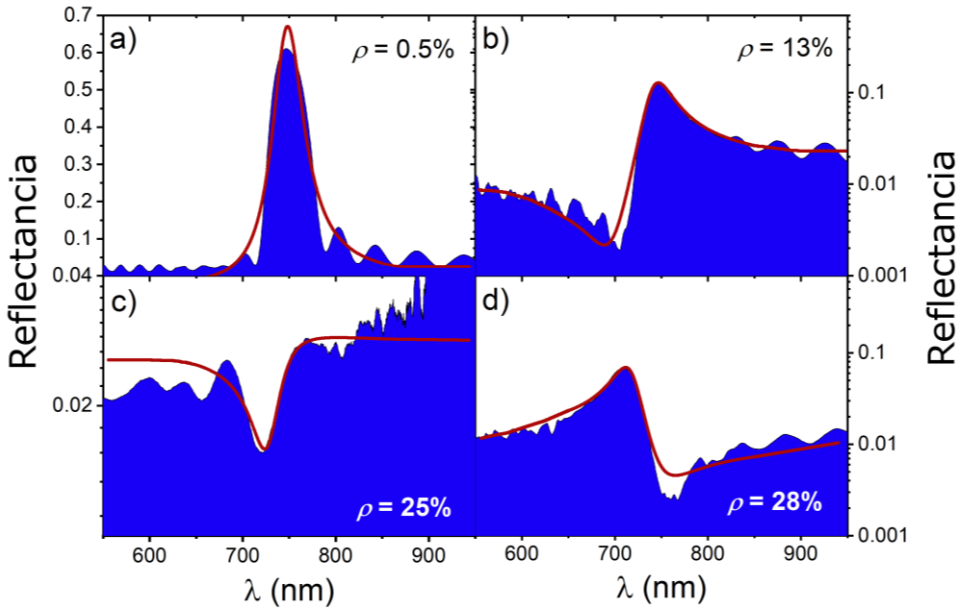


Figura 5.5. Espectros de reflectancia y el ajuste de la ecuación de Fano (línea roja) en el gap fotónico para 0.5% (a), 13% (b), 25% (c) y 28% (d). Diferentes perfiles simétricos o asimétricos se obtienen en función del porcentaje de vacantes.

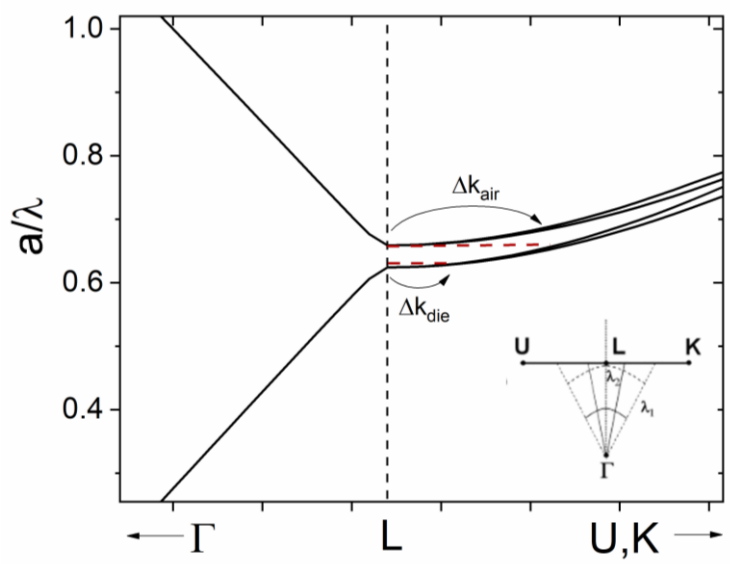


Figura 5.6. Estructura de bandas de un CF donde se ilustra que $\Delta k_{die} < \Delta k_{air}$. Ya que la modificación del vector de onda es menor en el caso del dieléctrico, la probabilidad de que la luz en el interior del gap fotónico se incorpore a la banda fotónica variando su vector de onda será mayor en el borde de la banda dieléctrica. El recuadro muestra el rango de direcciones prohibidas para las frecuencias indicadas.

longitudes de onda, cercanas al borde la banda de aire, resultando en una depresión en los espectros con la consecuente pérdida de simetría en los mismos (Figura 5.5b). Este mismo razonamiento se puede aplicar para obtener la asimetría invertida de la Figura 5.5d teniendo en cuenta el anticruzamiento de las bandas fotónicas que sitúa la depresión en longitudes de onda larga donde se encuentra ahora el borde de la banda de aire.

5.4 Robustez de la asimetría espectral

Una vez medida la óptica de los CDVs y analizada su asimetría con la ecuación de Fano, en esta sección se estudiará la influencia de distintos sustratos en la forma de los espectros. Adicionalmente, los CDVs serán medidos en diferentes montajes experimentales con el fin de comprobar la robustez de la asimetría.

El sustrato utilizado en el autoensamblado de los CDVs es un típico portaobjetos de vidrio cuya reflectividad es de aproximadamente un 5%. Este porcentaje no es nada desdeñable si lo comparamos con las intensidades obtenidas en la reflectancia de los CDVs para un alto dopaje de vacantes (Figura 5.1). En trabajos previos se ha estudiado cómo la reflectancia del sustrato modifica la óptica de los CFs, viendo diferencias entre el vidrio y el silicio.[194] Por ello, cabe la posibilidad de que este fondo en la reflectancia interfiera con el gap fotónico y sea el causante de la asimetría de los picos en lugar del fondo de esparcimiento de Mie. Para despejar cualquier duda se han medido dos CDVs con ρ = 13% y ρ = 35%

que se corresponden con $q \sim \pm 1$ en dos sustratos distintos, una oblea de silicio (altamente reflectante) y un cartón negro (altamente absorbente). El procedimiento seguido es despegar uno de los dominios cristalinos de la zona más gruesa del CDV donde es más fácil su manipulación sin que se rompa durante el proceso. Con unas pinzas se recoge este trozo de cristal y se deposita en los sustratos a medir. La Figura 5.7 muestra el mismo dominio cristalino de un CDV con $\rho = 35\%$ una vez que se ha depositado en los diferentes sustratos. De esta forma se puede obtener una medida fiable de las propiedades ópticas de la muestra en diferentes sustratos. Esto se muestra en la Figura 5.8 donde se representa la reflectancia para los dos porcentajes de vacantes mencionados. En el caso de $\rho = 13\%$, Figura 5.8a, la contribución del sustrato al fondo de la reflectancia es fácilmente distinguible. La intensidad del CDV depositado en el silicio es la mayor mientras que el cartón negro refleja más que el propio vidrio, contrario a lo esperado. Para el caso de $\rho = 35\%$ la contribución del fondo es imperceptible. El esparcimiento de la luz en los CDVs altamente dopados es muy elevada propiciando que la luz se difunda en todas direcciones e impidiendo su penetración hasta el sustrato. En cualquier caso, la asimetría en ambas muestras no se perturba por la reflectancia que suministra el sustrato por lo que podemos descartar que la resonancia de Fano sea debida a la interferencia del gap fotónico con la intensidad de fondo del sustrato.

Una vez descartada la importancia del sustrato en la resonancia de Fano se estudiarán los CDVs en un montaje experimental diferente con el fin de analizar la asimetría del gap fotónico respecto del ángulo con el cual se colecta la luz. En este sentido se usa un objetivo de Cassegrain (36×) con una apertura numérica AN = 0.5 que permite la colección de la luz de ángulos hasta $\theta = 18^\circ$, bloqueando la región angular central de medición.[195] Esto habilita otra monitorización óptica en lugar de colectar la incidencia normal como sucedía con el objetivo 4× (AN = 0.1, $\theta = 5.7^\circ$). Este objetivo de Cassegrain se monta directamente al microscopio utilizado en las medidas anteriores mediante FTIR por lo que el esquema experimental es el mismo. La Figura 5.9 muestra los espectros medidos en los mismos porcentajes de vacantes que la Figura 5.5 lo que habilita la comparación directa de los resultados. La asimetría de la reflectancia monitorizada es similar en ambas figuras, al comparar los mismos ρ, lo que sugiere que el ángulo de medida no influye en la forma

Figura 5.7. Dominio cristalino de un CDV con $\rho = 35\%$ depositado en diferentes sustratos: silicio (a) y cartón negro (b).

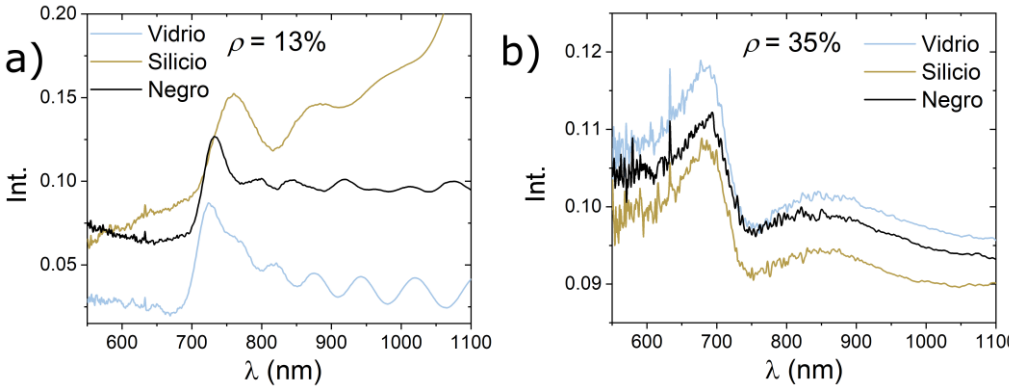


Figura 5.8. Reflectancia medida en diferentes sustratos donde se puede ver el efecto de los mismos. El fondo de intensidad debido al sustrato se distingue claramente para ρ = 13% (a), todo lo contrario que en el caso de ρ = 35% (b) donde el esparcimiento es tan elevado que la luz no penetra hasta alcanzar el sustrato.

asimétrica del pico. La única diferencia reseñable es el desplazamiento del gap fotónico a longitudes de onda menores en las mediciones con el objetivo de Cassegrain. Esto se debe a la variación en el ángulo de colección el cual desplaza el pseudogap según dicta la ley de Bragg (o según la dirección del espacio recíproco, $\Gamma L \rightarrow \Gamma U, \Gamma K$, si se utiliza la teoría de bandas fotónicas). En nuestro experimento, la λ_c = 715 nm próxima a lo calculado por la ley de Bragg: $\lambda_c\,(18^\circ) = \lambda_B\,(0^\circ)\cos 18^\circ$ = 705 nm. Lo anterior conlleva una importante conclusión, la asimetría de los picos se comporta tal y como describe la

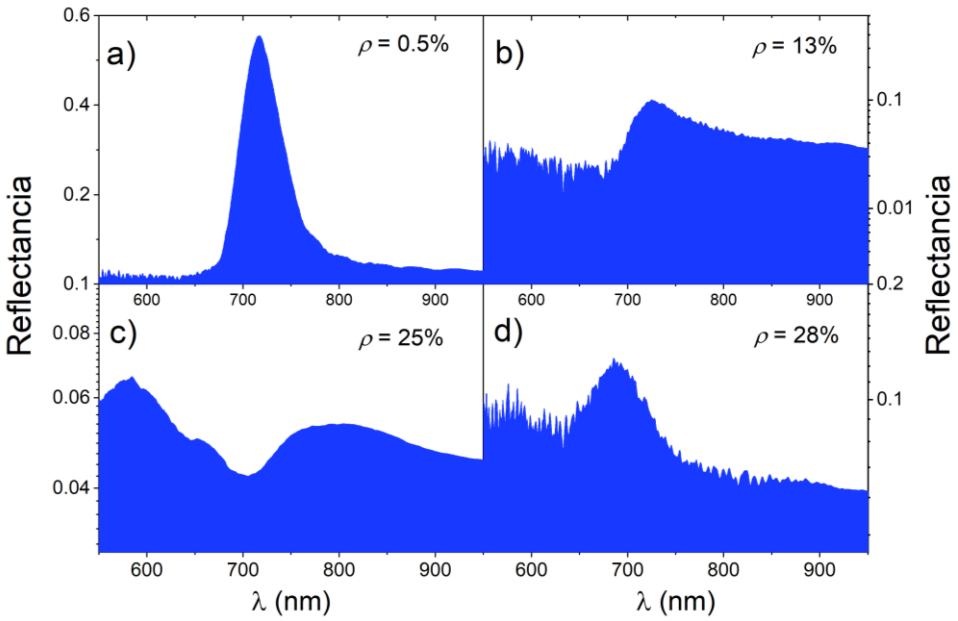


Figura 5.9. Reflectancia medida con un objetivo de Cassegrain 36× que permite la colección del ángulo a 18 grados para ρ = 0.5% (a), ρ = 13% (b), ρ = 25% (c) y ρ = 28% (d). La asimetría de los espectros es similar a la obtenida a incidencia normal.

teoría de bandas de los CFs, hecho que refuerza la hipótesis de que la banda estrecha se identifique con el gap fotónico incluso para altas concentraciones de vacantes.

En resumen, en esta sección se ha visto que el fondo de intensidad perteneciente al sustrato no interfiere en la forma asimétrica de los picos y que dicha asimetría permanece al variar el ángulo de medida.

5.5 Variación de la asimetría espectral con el espesor de los CDVs

Una vez vista la relación del parámetro q con las vacantes de los CDVs e identificado los canales de interferencia que dan lugar a la asimetría espectral, en esta sección se analizará la variación del parámetro q con respecto al espesor del cristal. El valor máximo del parámetro q se obtiene para la ℓ_B del CDV a partir del cual los efectos de finitud dejan de ser relevantes. A medida que aumentamos el número de capas del cristal, este valor tiende a disminuir hasta que se estabiliza para $N > 20$ al igual que sucede con las propiedades fotónicas de la estructura.

La inspección de los distintos planos de los CDVs por espectroscopía FTIR habilita la caracterización de la asimetría de los espectros en función del espesor. Para ello se ajusta la ecuación 5.2 a cada medida de la reflectancia y de la transmitancia obteniéndose así la variación del parámetro q, el cual determina la forma de la asimetría. La Figura 5.10 muestra los resultados obtenidos del parámetro q para la reflectancia en el caso de todos los CDVs estudiados. En esta figura se distinguen dos regiones bien diferenciadas donde se aprecia un distinto

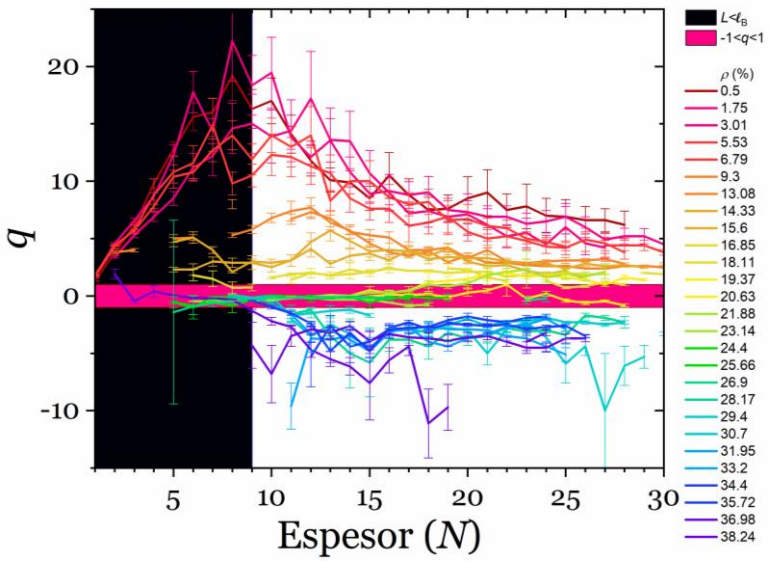


Figura 5.10. Parámetro q en función del espesor para los CDVs estudiados obtenida de la reflectancia donde se observa su estabilización para espesores altos del cristal. El área negra sombreada indica la ℓ_B donde los efectos de finitud son relevantes. El área rosa sombreada indica la región donde desaparece el pico de Bragg, $q \approx 0$.

comportamiento del parámetro q. Hasta ℓ_B, 9 monocapas de grosor, el parámetro q tiende a aumentar con el espesor. En el capítulo anterior ya vimos la definición de ℓ_B y la influencia de los efectos de finitud del cristal para estos espesores. Como dichos efectos son relevantes, los valores obtenidos en esta región son descartados del análisis de la asimetría de la reflectancia. A partir de $N = 9$, la variación del parámetro q está íntimamente ligada a la evolución de la óptica del cristal, como no podía ser de otra forma. Como veremos en la siguiente sección, aunque ya se puede apreciar en la Figura 5.10, el parámetro q cambia de signo al aumentar ρ para un N fijo lo que indica el anticruzamiento de las bandas fotónicas pasando por un porcentaje de vacantes en el que desaparece el pico de Bragg ($q \approx 0$, zona rosa sombreada de la Figura 5.10). En aras de la claridad analizaremos el caso de $\rho = 0.5\%$, ópalo sin defectos extrínsecos (Figura 5.11), cuyo razonamiento se puede extender al resto de CDV. La Figura 5.11a muestra la evolución de la difusión para $\rho = 0.5\%$ obtenida para capas del cristal donde se aprecia un incremento de la misma con el espesor. Esto se debe a que la difusión aumenta con el número de capas debido a la probabilidad de que surjan defectos en la red cristalina durante el autoensamblado.[144] Por otro lado, la Figura 5.11b muestra la variación del gap fotónico para los mismos espesores donde se aprecia un aumento en la intensidad y una disminución en la anchura del pico a medida que aumenta el espesor del cristal. Para $N < 9$, Figuras 5.11a,b, la reflectancia (canal resonante) crece rápidamente y es además, el canal dominante en la asimetría del espectro (después de todo, el parámetro q mide la contribución relativa de este canal al esparcimiento) lo que causa una gran variación en los valores de q obtenidos para estos espesores (Figura 5.12a). En cambio, para $N > 9$, los valores obtenidos del parámetro q disminuyen con el espesor debido por un lado al aumento de la difusión del cristal (Figura 5.11a) la cual incrementa la contribución relativa del esparcimiento de Mie en la interferencia, y por el otro al crecimiento sublineal de la intensidad de la reflectancia (ya que la transmitancia decrece exponencialmente, como vimos en el ajuste de ℓ_B). Para espesores de cristal elevados, $N > 20$, el parámetro q se estabiliza debido a la escasa variación de la difusión y de

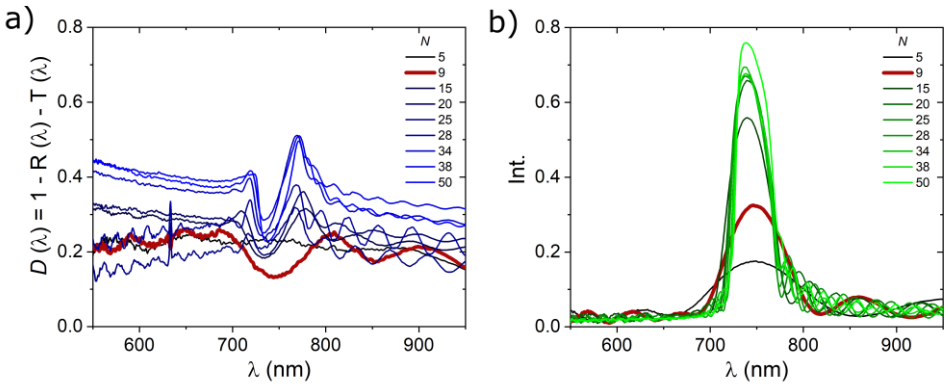


Figura 5.11. Evolución de la difusión (a) y la reflectancia (b) para algunas capas de un cristal con $\rho = 0.5\%$. ℓ_B está representado por una línea roja en (a) y (b).

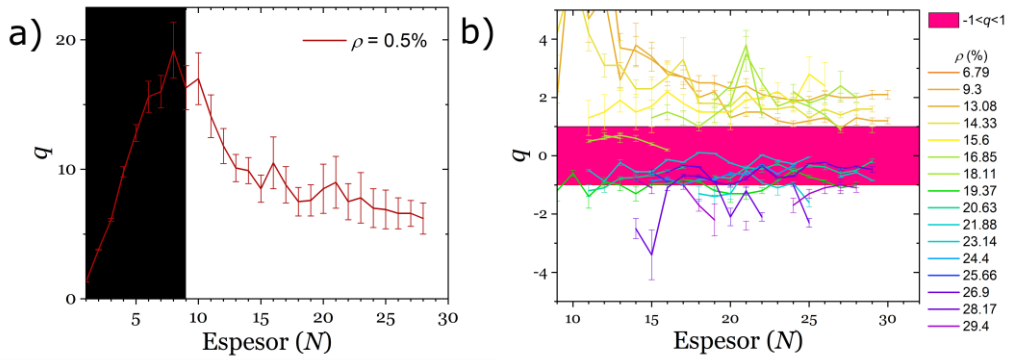


Figura 5.12. a) Evolución del parámetro q en función del espesor para un CF sin defectos extrínsecos (ρ = 0.5%). b) Parámetro q en función del espesor para la extinción de los CDVs donde se han representado los valores pertenecientes a la región más asimétrica. El área rosa sombreada indica la región donde desaparece el pico de Bragg, $q \approx 0$.

la óptica de la estructura (Figura 5.12a).[172] El umbral de espesor donde la reflectancia comienza a crecer sublinealmente y la difusión a aumentar es justo $N = 9$, o lo que es lo mismo ℓ_B, líneas rojas de las Figuras 5.11a,b. Por tanto, este espesor da lugar a un menor acople entre los canales de interferencia y proporciona el mayor valor del parámetro q.

Este mismo análisis se puede realizar para la transmitancia obteniéndose información complementaria. Ya que un pico en la reflectancia es una depresión en la transmitancia, para una comparación directa de los resultados se recurre a la extinción que ya calculamos en el capítulo anterior. En este sentido se realiza el ajuste de la ecuación 5.2 para obtener el parámetro q en función del número de capas para los distintos CDVs. La Figura 5.12b muestra los valores del parámetro q pertenecientes a los espectros más asimétricos de la extinción en función del número de capas donde la región rosa sombreada delimita los valores $-1 < q < 1$. La evolución del parámetro q es similar a la obtenida en el caso de la reflectancia por lo que su razonamiento es equivalente. La diferencia más significativa es que para $\rho > 29\%$ el ajuste es inviable debido a la desaparición del pico de Bragg en los espectros por el creciente aumento del fondo de esparcimiento de Mie (Figura 5.3).

5.6 Resonancia de Fano y percolación

En la Sección 5.3 se identificó la forma asimétrica de la reflectancia a medida que se introducían vacantes en el sistema. La región de ρ en la cual el gap fotónico se cierra se encuentra muy próxima al umbral de percolación de sitios de una red *fcc*, $\rho_c = 19\%$. Esto parece indicar que la percolación de las vacantes puede influir en el esparcimiento de la luz, algo razonable teniendo en cuenta los drásticos cambios que experimentan las propiedades físicas en los sistemas percolados.[137], [140] Con el objetivo de dilucidar si la percolación tiene algún efecto en el

esparcimiento de la luz en el material, la Figura 5.13 muestra la variación del parámetro en función de la concentración de vacantes del cristal. En este gráfico, las líneas blancas representan al valor medio del parámetro q obtenido, mientras que los rectángulos representan a la desviación estándar de las (múltiples) medidas. De este análisis se han excluido los valores del parámetro q pertenecientes a los espesores menores que ℓ_B por su escasa representatividad. En esta figura se identifican distintos rangos de ρ, que ya mencionamos en la Sección 5.3, en función de los valores del parámetro q. Para $0 < \rho < 9\%$, $q \to \infty$ por lo que la difracción de Bragg domina la propagación de la luz resultando en un pico en los espectros de reflectancia. Al aumentar el dopaje, esto es $10 < \rho < 19\%$, $q \to 1$ lo que indica un aumento del fondo de esparcimiento de Mie en la propagación de la luz que se traduce en picos asimétricos donde la depresión se sitúa en el borde de alta energía de la brecha (longitudes de onda corta). La desaparición del pico de Bragg, marcada por una depresión en la reflectancia, surge al traspasar el umbral de percolación, para $20 < \rho < 25\%$. En este rango de defectos, $q \approx 0$ señalando que la drástica difusión determina la propagación de la luz a través del material (Figura 4.13). En la última región, $26 < \rho < 38\%$, $q \to -1$ que denota la reentrada de la transición a través del gap fotónico señalado por el anticruzamiento de las bandas. La difracción de Bragg vuelve a ser

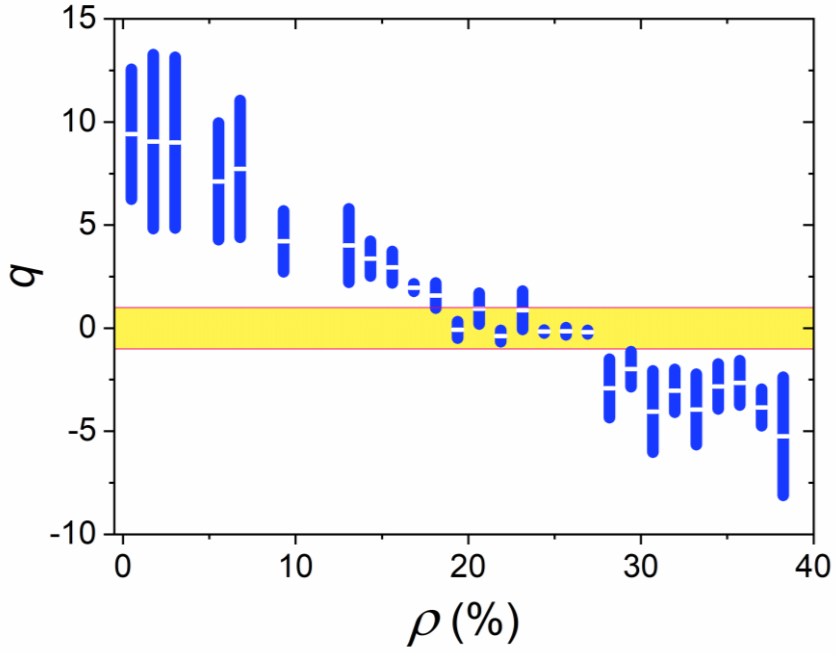


Figura 5.13. Parámetro q en función de las vacantes para diferentes números de capas que comprenden todos los espesores medidos en la Figura 5.10. El porcentaje de vacantes determina la intensidad de la interacción entre la banda estrecha (Bragg) y el fondo de esparcimiento de Mie. Según este porcentaje, se obtienen valores de q positivos ($0 < \rho < 19\%$), negativos ($26 < \rho < 38\%$) o cercanos a cero ($20 < \rho < 25\%$, área sombreada en amarillo). Los rectángulos representan la desviación estándar mientras que las líneas blancas equivalen a la media de los valores.

relevante en el transporte de la luz junto con la difusión. Este cambio de signo de q provoca que la depresión se localice ahora en longitudes de onda larga.

El efecto de la percolación, si lo hubiese, tendría que notarse en porcentajes próximos a ρ_c donde el racimo infinito de vacantes podría tener un efecto en la propagación de la luz. En esos porcentajes es donde se detectan el cierre del gap fotónico, el máximo del fondo de esparcimiento de Mie y $q \approx 0$. Todo ello parece indicar que las propiedades fotónicas de los CDVs *percolados* son completamente diferentes al resto. Sin embargo, el cierre del gap fotónico viene dado por la sustitución de esferas dieléctricas por *esferas* de aire, lo que provoca el desplazamiento del borde de la banda dieléctrica hacia la banda de aire. Este cierre deja como único mecanismo de propagación el esparcimiento de Mie que, naturalmente, domina la interferencia entre los canales. La hipótesis del racimo *infinito* no interviene en toda esta discusión la cual se desprende del análisis de los espectros medidos en los CDVs. Además, ese racimo *infinito*, huella dactilar de la percolación, se estudia en estructuras infinitas y nuestros CDVs si bien son prácticamente infinitos en 2D, no sucede lo mismo en 3D, ya que un espesor de 50 capas de cristal difícilmente puede considerarse infinito. La finitud del cristal provoca un desplazamiento en el umbral de percolación hacia porcentajes menores,[196] lo que aleja ρ_c del rango de ρ donde el esparcimiento es máximo. Experimentalmente, la existencia de ese racimo no ha sido probada ya que requeriría un exhaustivo análisis estadístico en 3D de la estructura. Este análisis podría llevarse a cabo de dos formas: la combinación de las técnicas SEM y el haz de iones enfocado, FIB, o por microscopía confocal. Para la primera se tomaría una imagen de SEM cada una de las capas en la dirección normal a la superficie que se irían eliminando con el FIB. El análisis estadístico de las imágenes permitiría obtener la distribución de los racimos de vacantes en 3D. Para la microscopía confocal se requerirían esferas con un diámetro mucho mayor, $d > 1\ \mu m$, que habilitasen la toma de imágenes ópticas de la muestra en función de la altura sin necesidad de destruir la muestra. Por último, el experimento que determinaría qué papel juega la percolación en las propiedades fotónicas de los materiales sería la introducción de vacantes en CFs 2D. En este experimento, tanto la estadística de las vacantes como la óptica se obtendrían de un modo directo, el primero mediante imágenes de SEM y el segundo por microscopía FTIR, lo que permitiría relacionar la percolación con la estructura de bandas del cristal pero requeriría el análisis de éstas en el plano (propagación en el plano paralelo al sustrato). Por último, en todo este estudio se ha supuesto que el umbral de la percolación geométrica coincide con el umbral de la percolación óptica lo que es cierto en algunos sistemas como la conducción eléctrica,[61] pero no así en otros tales como magnetismo [197] o computación fotónica cuántica.[198] De hecho se han encontrado sistemas donde el umbral de percolación eléctrica y el umbral de percolación óptico son diferentes.[199] En conclusión, las propiedades fotónicas de un CDV cerca del umbral de percolación son drásticamente

diferentes a las de un CF, sin embargo, para dilucidar su importancia se requieren experimentos de otra naturaleza abriendo este trabajo la puerta a un considerable número de ellos.

5.7 Asimetría espectral en los CFs infiltrados

Una vez estudiados los fenómenos subyacentes en los CDVs se aplicarán dichos conocimientos para variar la composición de los CFs mediante el infiltrado de otro material, posibilitando así la emergencia de formas asimétricas en los espectros. Para ello se utilizará la deposición de ZnO por ALD, lo que elevará la constante dieléctrica de la estructura. El espesor infiltrado de ZnO controla la forma asimétrica de los espectros lo cuales se ajustarán a resonancias tipo Fano.

La infiltración de los CFs es un método que permite aumentar el índice de refracción efectivo de la estructura sin alterar su periodicidad. La relevancia de este método se debe a la posibilidad de eliminar los bloques de construcción lo que habilita la obtención de CFs inversos que pueden dar lugar a un gap fotónico completo (en cualquier dirección del espacio recíproco).[56] La técnica de infiltración elegida en esta sección ha sido el ALD que permite un fino control del espesor del material a infiltrar en la estructura.[200] El material escogido fue el ZnO, por su alta constante dieléctrica que elevará el índice de refracción efectivo de la estructura. El procedimiento seguido fue introducir en la cámara del ALD un ópalo autoensamblado de esferas de PMMA con un d = 334 nm, las mismas esferas que se han usado en este capítulo. La monitorización de las propiedades ópticas del CFs se realiza cada 15 ciclos de ALD (que equivalen a ~ 2.25 nm de espesor) con un espectrómetro FTIR para un espesor de cristal constante, N = 20. De esta manera, el espesor de ZnO infiltrado se calcula directamente utilizando la simulación teórica de las bandas fotónicas por MPB. Posteriormente se procede a la eliminación de las esferas para facilitar la inspección por SEM de las muestras. En este sentido, los ópalos infiltrados se introducen en un horno mufla donde se programa una rampa de temperatura a T =500 ˚C durante 3

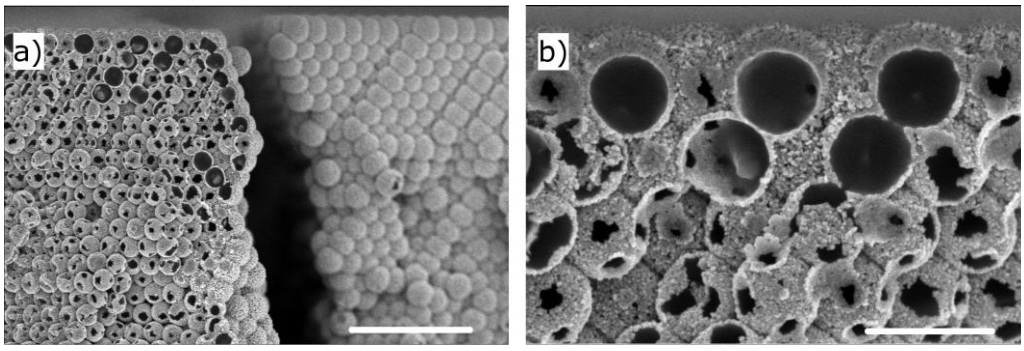


Figura 5.14. Imágenes de SEM de ópalos inversos de ZnO crecidos por ALD donde se observa el aire en la sección transversal (a) y la infiltración (b) del ZnO. La barra de escala es de 2 µm y 500 nm, respectivamente.

horas para la calcinación de la muestra. La Figura 5.14 muestra dos imágenes de SEM de los ópalos inversos obtenidos donde se aprecia la infiltración del ZnO. Esta infiltración se distribuye por todo el material como se aprecia en la Figura 5.14a de la sección transversal del CF inverso. La Figura 5.14b muestra que la infiltración tiende a acumularse en las fronteras (superficie, dominios cristalinos) de la estructura, disminuyendo la homogeneidad en la distribución de ZnO. Esta capa crecida en estas fronteras introduce un fondo de intensidad en las propiedades ópticas como veremos a continuación.

Una vez caracterizada la infiltración se procederá a analizar la óptica en función del espesor de ZnO en la estructura. La Figura 5.15a muestra la reflectancia del ópalo de PMMA en función del espesor de ZnO infiltrado. El gap fotónico se desplaza a longitudes de onda larga debido al aumento del índice de refracción efectivo de la estructura. La infiltración también varía la forma del gap que pasa de pico simétrico a asimétrico, para posteriormente desaparecer en una depresión, y resurgir de nuevo en forma de pico asimétrico. Este comportamiento de la reflectancia recuerda al descrito anteriormente para los CDVs. La Figura 5.15b muestra la evolución de los bordes de las bandas de aire y dieléctrica donde se intuye el anticruzamiento de las bandas. Este anticruzamiento se desprende del cambio de signo del parámetro q, como veremos más adelante, pero en este caso, debido al desplazamiento del gap fotónico a longitudes de onda largas, no es tan evidente. El cierre de las bandas fotónicas está asociado a la igualdad en el índice de refracción entre las esferas y el medio. En este sentido, la constante dieléctrica del poro aumenta desde 1 (aire) hasta 3.72 (ZnO) por lo que llegará un porcentaje de poro en el que se iguale a 2.19, la constante dieléctrica del PMMA, anulando el gap fotónico de la estructura (muestra ópticamente homogénea). Este porcentaje de poro se calcula a través de la siguiente expresión:

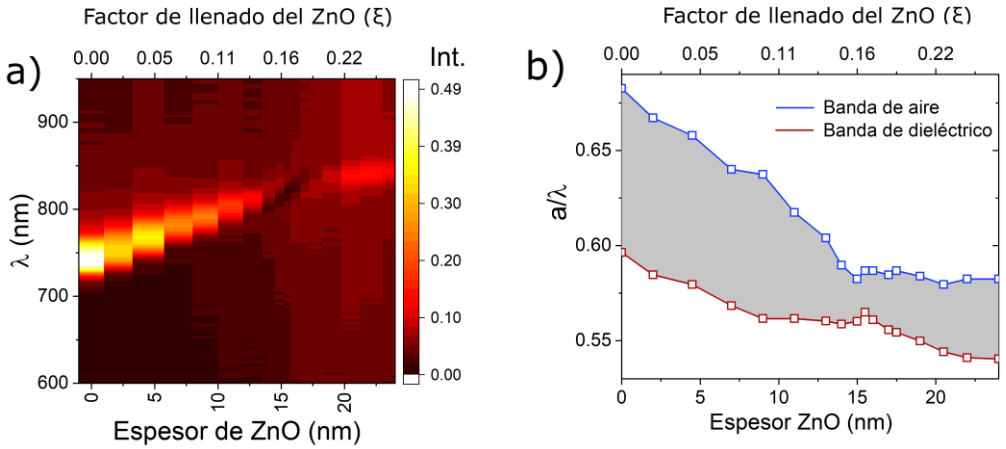


Figura 5.15. a) Evolución de la reflectancia en función del espesor de ZnO infiltrado, ξ, donde se distinguen distintas asimetrías en los espectros. b) Bordes de las bandas fotónicas tomados de los espectros anteriores donde se intuye el entrecruzamiento de las bandas.

$$\varepsilon_p = 1 + \frac{\xi}{0.26}(\varepsilon_{zno} - 1) \qquad (5.3)$$

donde ε_{ZnO} es la constante dieléctrica del ZnO y ξ es el factor de llenado del poro. Igualando $\varepsilon_p = \varepsilon_{PMMA}$ se obtiene el ξ para el cual la muestra es ópticamente homogénea y cuyo valor es $\xi = 0.11$. En nuestro caso, tal y como se desprende de la Figura 5.15a, $\xi = 0.16$ lo que, sustituyendo en la ecuación 5.3, proporciona un valor de $\varepsilon_{ZnO} = 2.93$. Este valor dista mucho del utilizado anteriormente, $\varepsilon_{ZnO} = 3.72$, el cual entra dentro del rango de valores encontrados en la literatura, por ejemplo en [201]. Esta diferencia puede explicarse por la porosidad del ZnO crecido ya que, como puede verse en la Figura 5.14, es bastante elevada lo que disminuye el índice de refracción efectivo del poro. Esta disminución provoca que el porcentaje de poro que se necesita para conseguir la homogeneidad óptica sea mayor que la obtenida mediante la ecuación 5.3.

El desorden composicional originado por una infiltración heterogénea de un material con constante dieléctrica mayor que la de los bloques de construcción da lugar a formas asimétricas en los espectros. La Figura 5.16 ilustra este hecho con varios ejemplos para distintos espesores de infiltración. El pico de Bragg, Figura 5.16a, pierde su simetría a medida que infiltramos ZnO en la estructura, Figura 5.16b, hasta que se convierte en una depresión, Figura 5.16c. Si la infiltración continúa, las bandas se repelen volviendo a recuperar la asimetría del pico, Figura 5.16d, para posteriormente recobrar la simetría, Figura 5.16e. El espesor máximo de capas obtenibles para el tamaño de esfera usado es de 28 nm, espesor con el cual se cierran las ventanas triangulares entre esferas y se impide el ulterior llenado de poros.

El fenómeno subyacente que origina la asimetría de los espectros es el mismo que en el caso de los CDV, la interferencia entre los canales de propagación asociados a la banda estrecha de la difracción de Bragg y la banda ancha al fondo de esparcimiento de Mie. Dichos canales se

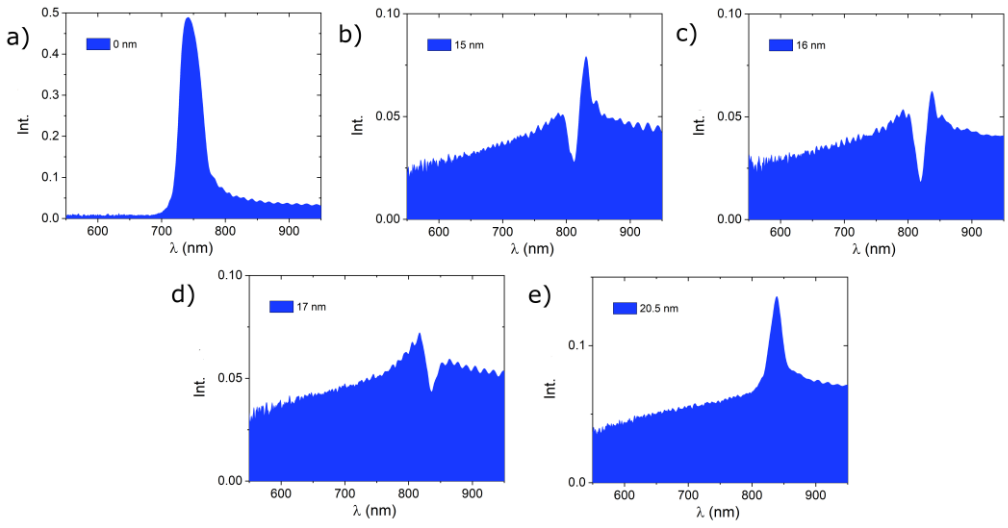


Figura 5.16. Reflectancia de un CF en función del espesor de ZnO infiltrado para 0 nm (a), 15 nm (b), 16 nm (c), 17 nm (d) y 20.5 nm (e).

modifican mediante la infiltración de un material con constante dieléctrica mayor que la de los componentes lo que altera el equilibrio entre los índices de refracción. El ajuste de los espectros obtenidos en la Figura 5.15a mediante la ecuación 5.2 proporcionará el valor de q que determina el peso de los canales de propagación de la interferencia. La Figura 5.17 muestra los resultados de dicho ajuste en función del espesor de Zno infiltrado. Valores de $q \to \infty$ se obtienen para espesores menores de 14 nm por lo que la propagación es gobernada por la difracción de Bragg. El fondo de esparcimiento de Mie comienza a ser relevante a partir de 15 nm donde se alcanzan $q \approx 1$ ($\varepsilon_p < \varepsilon_{PMMA}$). Un espesor de 16 nm de ZnO provoca el cierre del gap fotónico, signo característico de una muestra transparente ($\varepsilon_p = \varepsilon_{PMMA}$), lo que da valores de $q \approx 0$. Pasado este espesor, $\varepsilon_p > \varepsilon_{PMMA}$ lo que induce el cambio de signo del parámetro q, $q \approx -1$. Este sistema habilita la recuperación de la simetría del gap fotónico, $q \to -\infty$, para espesores elevados de ZnO donde el poro está tan lleno que su índice refracción promedio es suficiente como para constituir la región de alto índice en la red. Debería notarse el aumento de la intensidad de fondo en los espectros de reflectancia, Figura 5.16, que va asociado al aumento del fondo de esparcimiento de Mie. A la luz de lo anterior, los CFs infiltrados se revelan como otro sistema en el que sintonizar la forma asimétrica de los espectros mediante el equilibrio entre los índices de refracción del bloque de construcción y del poro. Esto habilita su uso como sensores de alta sensibilidad en la infiltración de materiales con composiciones diferentes donde el valor del parámetro q determina el espesor de material infiltrado.

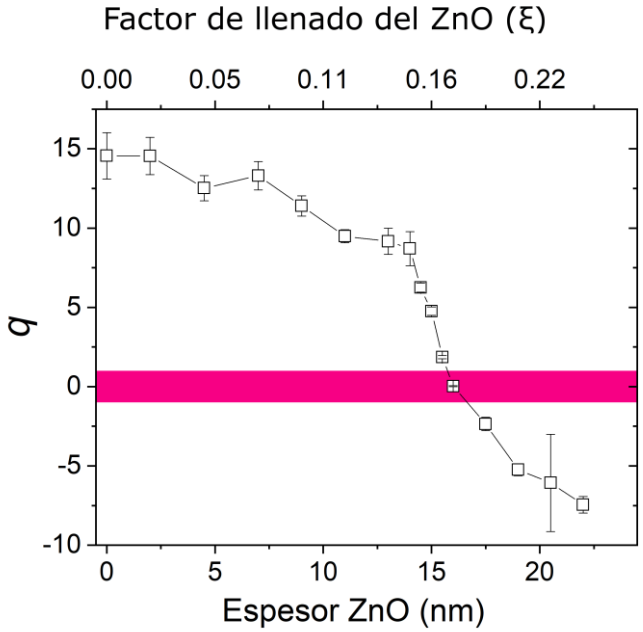


Figura 5.17. Parámetro q obtenido del ajuste de la ecuación de Fano en función del espesor de ZnO infiltrado.

5.8 Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado cómo el desorden en los CFs da lugar a formas asimétricas en los espectros en contraposición al desorden estructural que sólo degrada la simetría traslacional de la estructura. Dicha asimetría se ha descrito en términos de la resonancia de Fano debido a la interferencia entre el gap fotónico, difracción de Bragg, y el fondo de esparcimiento de Mie. En particular, la reflectancia de los CDVs muestra las asimetrías propias de la resonancia de Fano por lo que han sido caracterizados mediante el parámetro q que determina la forma de dicha asimetría. Se ha demostrado que este parámetro está íntimamente ligado al desorden composicional de las estructuras mediante el estudio del espesor y del porcentaje de vacantes de los CDVs. El papel de la percolación en este fenómeno no ha sido probado por lo que se requieren otros experimentos que ratifiquen o descarten su presencia en este sistema. Por último se ha mostrado otra forma de variar el desorden composicional mediante la infiltración de los CFs con un material con una constante dieléctrica mayor que la de sus componentes. La variación en la forma asimétrica de los espectros, y por lo tanto del parámetro q, es idéntica a la obtenida en los CDVs si identificamos el espesor de material infiltrado con el porcentaje de vacantes del cristal. A la luz de lo anterior, los CFs se muestran como excelentes plataformas en las cuales se puede sintonizar la forma de la asimetría ya sea mediante la inserción de vacantes o la infiltración de material en la estructura.

Bibliografía

[1] N. Vogel, M. Retsch, C. A. Fustin, A. Del Campo, and U. Jonas, "Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 13, pp. 6265–6311, 2015.

[2] J. D. Watson and F. H. C. Crick, "Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid," *Nature*, vol. 171, no. 4356, pp. 737–738, Apr. 1953.

[3] E. Bartsch, M. Antonietti, W. Schupp, and H. Sillescu, "Dynamic light scattering study of concentrated microgel solutions as mesoscopic model of the glass transition in quasiatomic fluids," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 6, pp. 3950–3963, 1992.

[4] J. H. Lee, J. P. Singer, and E. L. Thomas, "Micro-/nanostructured mechanical metamaterials," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 36, pp. 4782–4810, 2012.

[5] Y.-J. Lee and P. V. Braun, "Tunable Inverse Opal Hydrogel pH Sensors," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 78, pp. 563–566, 2003.

[6] N. Tétreault *et al.*, "High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell with Three-Dimensional Photoanode," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4579–4584, Nov. 2011.

[7] R. Rudman, "The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature (Ball, Philip)," *J. Chem. Educ.*, vol. 77, no. 4, p. 450, Apr. 2000.

[8] M. Mastrangeli, S. Abbasi, C. Varel, C. Van Hoof, J. P. Celis, and K. F. Böhringer, "Self-assembly from milli- to nanoscales: Methods and applications," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 8, 2009.

[9] G. M. Whitesides, "Self-Assembly at All Scales," *Science (80-.).*, vol. 295, no. 5564, pp. 2418–2421, Mar. 2002.

[10] Skylar Tibbits, "Self-assemblyLab.MIT," *https://selfassemblylab.mit.edu/*. .

[11] H. Cong, B. Yu, J. Tang, Z. Li, and X. Liu, “Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 19, pp. 7774–800, 2013.
[12] R. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *Feynman Comput.*, pp. 63–76, 2018.
[13] B. Hernandez-Juarez, E. Palacios-Lidon, E. Castillo-Martinez, and C. Lopez, “Optical and morphological study of compound polymer opals,” *Photonic Cryst. Mater. Nanostructures*, vol. 5450, p. 14, 2004.
[14] L. Filion, M. Hermes, R. Ni, and M. Dijkstra, “Crystal nucleation of hard spheres using molecular dynamics, umbrella sampling, and forward flux sampling: A comparison of simulation techniques,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 24, 2010.
[15] K. E. Davis, W. B. Russel, and W. J. Glantschnig, “Settling suspensions of colloidal silica: observations and X-ray measurements,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, no. 3, p. 411, 1991.
[16] Y. Xia, B. Gates, and Z. Y. Li, “Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 409–413, 2001.
[17] C. Avci *et al.*, “Self-assembly of polyhedral metal-organic framework particles into three-dimensional ordered superstructures,” *Nat. Chem.*, vol. 10, no. 1, pp. 78–84, 2018.
[18] C. Avci *et al.*, “Template-Free, Surfactant-Mediated Orientation of Self-Assembled Supercrystals of Metal-Organic Framework Particles,” *Small*, vol. 1902520, p. 1902520, 2019.
[19] A. Walther and A. H. E. Müller, “Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 5194–5261, 2013.
[20] A. Wittmeier, A. Leeth Holterhoff, J. Johnson, and J. G. Gibbs, “Rotational Analysis of Spherical, Optically Anisotropic Janus Particles by Dynamic Microscopy,” *Langmuir*, vol. 31, no. 38, pp. 10402–10410, 2015.
[21] S. Sanchez, L. Soler, and J. Katuri, “Chemically powered micro- and nanomotors,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 5, pp. 1414–1444, 2015.
[22] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, and H. Zhang, “Core-shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1357, pp. 36–52, 2014.
[23] L. K. Gil-Herrera, Á. Blanco, B. H. Juárez, and C. López, “Seeded Synthesis of Monodisperse Core–Shell and Hollow Carbon Spheres,” *Small*, no. 32, pp. 4357–4362, 2016.
[24] T. S. Deng and F. Marlow, “Synthesis of monodisperse polystyrene@vinyl-SiO 2 core-shell particles and hollow SiO 2 spheres,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 536–542, 2012.
[25] T. Lv, J. Xiao, W. Weng, and W. Xiao, “Electrochemical Fixation of Carbon Dioxide in Molten Salts on Liquid Zinc Cathode to Zinc@Graphitic Carbon Spheres for Enhanced Energy Storage,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2002241, pp. 28–33, 2020.

[26] J. Yu, Y. Yang, C. Zhang, R. Fan, and T. Su, “Preparation of YbF3-Ho@TiO2core-shell sub-microcrystal spheres and their application to the electrode of dye-sensitized solar cells,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 25, pp. 10545–10553, 2020.
[27] T. Still *et al.*, “The ‘Music’ of Core–Shell Spheres and Hollow Capsules: Influence of the Architecture on the Mechanical Properties at the Nanoscale,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3194–3199, Oct. 2008.
[28] H. Wu, H. Lv, Y. Zhang, J. Du, and A. Chen, “Ionic liquid-induced tunable N-doped mesoporous carbon spheres for supercapacitors,” *Inorg. Chem. Front.*, pp. 2548–2555, 2020.
[29] W. Feng *et al.*, “ Template Synthesis of a Heterostructured MnO 2 @SnO 2 Hollow Sphere Composite for High Asymmetric Supercapacitor Performance ,” *ACS Appl. Energy Mater.*, pp. 2–11, 2020.
[30] S. Gao *et al.*, “MoSe2 hollow nanospheres decorated with FeNi3 nanoparticles for enhancing the hydrogen storage properties of MgH2,” *J. Alloys Compd.*, vol. 830, p. 154631, Jul. 2020.
[31] H. M. Abdelaal, A. Shaikjee, and M. Esmat, “High performing photocatalytic ZnO hollow sub-micro-spheres fabricated by microwave induced self-assembly approach,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 12, pp. 19815–19821, 2020.
[32] X. Huang, J. Wei, X. Jiang, and Z. Nan, “FeS2/SiO2 mesoporous hollow spheres formation and catalytic properties in the Fenton reaction,” *Mater. Lett.*, vol. 277, pp. 8–11, 2020.
[33] S. Fischer, A. Salcher, A. Kornowski, H. Weller, and S. Förster, “Completely Miscible Nanocomposites,” *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 34, pp. 7957–7960, 2011.
[34] M. M. Panczyk, J. Park, N. J. Wagner, and E. M. Furst, “Two-Dimensional Directed Assembly of Dicolloids,” 2013.
[35] J. Zhang, J. Yan, and S. Granick, “Directed Self-Assembly Pathways of Active Colloidal Clusters,” *Angew. Chemie*, vol. 128, no. 17, pp. 5252–5255, 2016.
[36] S. Reculusa and S. Ravaine, “Synthesis of colloidal crystals of controllable thickness through the Langmuir-Blodgett technique,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 598–605, 2003.
[37] F. Lenzmann, K. Li, A. H. Kitai, and H. D. H. Stöver, “Thin-Film Micropatterning Using Polymer Microspheres,” *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 156–159, 1994.
[38] M. Retsch *et al.*, “Fabrication of large-area, transferable colloidal monolayers utilizing self-assembly at the air/water interface,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 210, no. 3–4, pp. 230–241, 2009.
[39] M. H. Kim, S. H. Im, and O. O. Park, “Rapid fabrication of two- and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1329–1335, 2005.
[40] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, and L. E. Scriven, “Opaline photonic crystals: How does self-assembly work?,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 16, pp. 1393–1399, 2004.

[41] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, “Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 2132–2140, Aug. 1999.
[42] J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos, “Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania,” *Science (80-.).*, vol. 281, no. 5378, pp. 802–804, 1998.
[43] A. Mihi, M. Ocaña, and H. Míguez, “Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 2244–2249, 2006.
[44] X. Zhang *et al.*, “A universal approach to fabricate ordered colloidal crystals arrays based on electrostatic self-assembly,” *Langmuir*, vol. 26, no. 23, pp. 17936–17942, 2010.
[45] J. J. Crassous *et al.*, “Field-induced assembly of colloidal ellipsoids into well-defined microtubules,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.
[46] A. F. Demirörs, P. P. Pillai, B. Kowalczyk, and B. A. Grzybowski, “Colloidal assembly directed by virtual magnetic moulds,” *Nature*, vol. 503, no. 7474, pp. 99–103, 2013.
[47] J. Sun, B. Bhushan, and J. Tong, “Structural coloration in nature,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 35, pp. 14862–14889, 2013.
[48] S. Vignolini *et al.*, “Pointillist structural color in Pollia fruit,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 39, pp. 15712–15715, 2012.
[49] K. K. Fung, “Photonic Iridescence of a Blue-Banded Bee,” *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. S02, pp. 1202–1203, 2005.
[50] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, and C. López, “Self-Assembled Photonic Structures,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 30–69, Jan. 2011.
[51] S. John, “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 23, pp. 2486–2489, 1987.
[52] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, “Photonic band structure: The face-centered-cubic case,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 18, pp. 1950–1953, 1989.
[53] C. López, “Three-dimensional photonic bandgap materials: semiconductors for light,” *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, vol. 8, no. 5, pp. R1–R14, 2006.
[54] H. C. Van der Hulst, “Light Scattering by Small Particles.” 1957.
[55] D. Montesdeoca, F. Bayat, A. Espinha, Á. Blanco, C. Pecharromán, and C. López, “Monodisperse Silica Spheres Ensembles with Tailored Optical Resonances in the Visible,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 33, no. 12, pp. 871–877, 2016.
[56] A. Blanco *et al.*, “Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres,” *Nature*, vol. 405, no. 6785, pp. 437–440, May 2000.
[57] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan, “Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths,” *Science (80-.).*, vol. 289, no. 5479, pp. 604–606, 2000.

[58] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, and C. Mendive, “Opals: Status and prospects,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 34, pp. 6212–6233, 2009.
[59] J. F. Galisteo-López and C. López, “High-energy optical response of artificial opals,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 3, pp. 1–6, 2004.
[60] J. M. Hammersley, “Percolation processes,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 53, no. 03, p. 642, 1957.
[61] S. Kirkpatrick, “Percolation and Conduction,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, 1973.
[62] S. C. van der Marck, “Percolation thresholds and universal formulas,” *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 55, no. 2, pp. 1514–1517, 1997.
[63] D. Stauffer, “Scaling theory of percolation clusters,” *Phys. Rep.*, vol. 54, no. 1, pp. 1–74, 1979.
[64] S. Kirkpatrick, “Percolation phenomena in higher dimensions: Approach to the mean-field limit,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 36, no. 2, pp. 69–72, 1976.
[65] S. N. Dorogovtsev, A. V. Goltsev, and J. F. F. Mendes, “Critical phenomena in complex networks,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, no. 4, pp. 1275–1335, 2008.
[66] A. N. Poddubny, M. V. Rybin, M. F. Limonov, and Y. S. Kivshar, “Fano interference governs wave transport in disordered systems,” *Nat. Commun.*, vol. 3, no. May, p. 914, 2012.
[67] S. G. Romanov *et al.*, “Interplay of Mie and Bragg resonances in partly ordered monolayers of colloidal spheres,” 2012, vol. 8425, p. 84250V.
[68] S. Fan, “Sharp asymmetric line shapes in side-coupled waveguide-cavity systems,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 6, pp. 908–910, 2002.
[69] E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martínez, and C. López, “Optical and morphological study of disorder in opals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, p. 063502, Mar. 2005.
[70] L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, and H. Míguez, “Interplay between crystal-size and disorder effects in the high-energy optical response of photonic crystal slabs,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 24, p. 245103, Dec. 2007.
[71] P. D. García, R. Sapienza, Á. Blanco, and C. López, “Photonic glass: A novel random material for light,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 2597–2602, 2007.
[72] U. Fano, “Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts,” *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, pp. 1866–1878, 1961.
[73] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, “Fano resonances in nanoscale structures,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 2257–2298, 2010.
[74] J. P. Hoogenboom, P. Vergeer, and A. Van Blaaderen, “A real-space analysis of colloidal crystallization in a gravitational field at a flat bottom wall,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 6, pp. 3371–3383, 2003.

[75] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer, and K. A. Jackson, “Crystallization Rates of a Lennard-Jones Liquid,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 20, pp. 1496–1500, Nov. 1982.
[76] P. N. Pusey and W. van Megen, “Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres,” *Nature*, vol. 320, no. 6060, pp. 340–342, 1986.
[77] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase transition for a hard sphere system,” *J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 1208–1209, 1957.
[78] W. W. Wood and J. D. Jacobson, “Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard spheres,” *J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 1207–1208, 1957.
[79] S. Auer and D. Frenkel, “Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids.,” *Nature*, vol. 409, no. 6823, pp. 1020–1023, 2001.
[80] C. P. Royall, W. C. K. Poon, and E. R. Weeks, “In search of colloidal hard spheres,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 1, pp. 17–27, 2013.
[81] R. Piazza, “Settled and unsettled issues in particle settling,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 77, no. 5, p. 056602, May 2014.
[82] K. E. Davis, W. B. Russel, and W. J. Glantschnig, “Disorder-to-Order Transition in Settling Suspensions of Colloidal Silica: X-ray Measurements.,” *Science*, vol. 245, no. 4917, pp. 507–510, 1989.
[83] C. Allain, M. Cloitre, and M. Wafra, “Aggregation and sedimentation in colloidal suspensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 8, pp. 1478–1481, 1995.
[84] M. Schmidt, C. Patrick Royall, A. Van Blaaderen, and J. Dzubiella, “Non-equilibrium sedimentation of colloids: Confocal microscopy and Brownian dynamics simulations,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 49, 2008.
[85] Y. He, B. Ackerson, W. van Megen, S. Underwood, and K. Schätzel, “Dynamics of crystallization in hard-sphere suspensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 54, no. 5, pp. 5286–5297, 1996.
[86] J. S. Vesaratchanon, A. Nikolov, and D. T. Wasan, “Sedimentation of concentrated monodisperse colloidal suspensions: Role of collective particle interaction forces,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 322, no. 1, pp. 180–189, 2008.
[87] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, and M. E. Cates, “Hard spheres: crystallization and glass formation,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1909, pp. 4993–5011, 2009.
[88] B. J. Ackerson, S. E. Paulin, B. Johnson, W. van Megen, and S. Underwood, “Crystallization by settling in suspensions of hard spheres.,” *Phys. Rev. E. Stat. Phys. Plasmas. Fluids. Relat. Interdiscip. Topics*, vol. 59, no. 6, pp. 6903–6913, 1999.
[89] A. Van Blaaderen, R. Ruel, and P. Wiltzius, “Template-directed colloidal crystallization,” *Nature*, vol. 385, no. 6614, pp. 321–323, 1997.
[90] J. Russo, A. C. Maggs, D. Bonn, and H. Tanaka, “The interplay of sedimentation and crystallization in hard-sphere suspensions,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 30, pp. 7369–7383, 2013.

[91] M. Marechal and M. Dijkstra, “Crystallization of colloidal hard spheres under gravity,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 75, no. 6, pp. 1–8, 2007.
[92] H. Tanaka and T. Araki, “Simulation method of colloidal suspensions with hydrodynamic interactions: fluid particle dynamics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 6, pp. 1338–1341, 2000.
[93] I. Volkov, M. Cieplak, J. Koplik, and J. R. Banavar, “Molecular dynamics simulations of crystallization of hard spheres,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 66, no. 6, pp. 1–9, 2002.
[94] F. Gallego-Gómez, V. Morales-Flórez, M. Morales, A. Blanco, and C. López, “Colloidal crystals and water: Perspectives on liquid–solid nanoscale phenomena in wet particulate media,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 234, pp. 142–160, 2016.
[95] J. Sun, C. J. Tang, P. Zhan, Z. L. Han, Z. S. Cao, and Z. L. Wang, “Fabrication of centimeter-sized single-domain two-dimensional colloidal crystals in a wedge-shaped cell under capillary forces,” *Langmuir*, vol. 26, no. 11, pp. 7859–7864, 2010.
[96] F. Gallego-Gómez, A. Blanco, and C. López, “Exploration and Exploitation of Water in Colloidal Crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 17, pp. 2686–2714, May 2015.
[97] I. Popa and F. Marlow, “Post-deposition opal evolution,” *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 11, pp. 1541–1547, 2008.
[98] A. Blanco, F. Gallego-Gómez, and C. López, “Nanoscale Morphology of Water in Silica Colloidal Crystals,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 1136–1142, Apr. 2013.
[99] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, and D. A. Weitz, “Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization,” *Science (80-.).*, vol. 292, no. 5515, pp. 258–262, 2001.
[100] J. K. . Dhont, C. Smits, and H. N. Lekkerkerker, “A time resolved static light scattering study on nucleation and crystallization in a colloidal system,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, no. 2, pp. 386–401, Sep. 1992.
[101] S. Ross, “Sedimentation of Crystals in Hard-Sphere , Monodisperse Colloidal Suspensions,” 2003.
[102] C. P. Royall, J. Dzubiella, M. Schmidt, and A. Van Blaaderen, “Nonequilibrium Sedimentation of Colloids on the Particle Scale,” vol. 188304, no. MAY, pp. 1–4, 2007.
[103] Z. Cheng, W. B. Russel, and P. M. Chaikin, “Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals,” *Nature*, vol. 401, no. 6756, pp. 893–895, 1999.
[104] A. Vrij, “Concentrated, polydisperse solutions of colloidal particles. Light scattering and sedimentation of hard-sphere mixtures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 110–116, 1982.
[105] Y. Ohki, Y. Nakano, S. Kawanaka, H. Imai, and F. Uchida, “Detailed microscopic observations of the structure of bulk colloidal crystals grown by sedimentation,” 2018.

[106] P. D. García, R. Sapienza, and C. López, “Photonic glasses: A step beyond white paint,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 12–19, 2010.
[107] S. Johnson and J. D. Joannopoulos, “MIT Photonic-Bands,” 2017. [Online]. Available: https://mpb.readthedocs.io/en/latest/.
[108] H. C. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, “Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces,” *Phys. Rev. A*, vol. 4, no. 4, pp. 1597–1607, Oct. 1971.
[109] D. Frenkel, “Order through entropy,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 9–12, Jan. 2015.
[110] K. W. K. Shung and Y. C. Tsai, “Surface effects and band measurements in photonic crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 15, pp. 11265–11269, 1993.
[111] J. P. Simonin, “Calculation of equilibrium sedimentation profiles of screened charged colloids,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 5, pp. 1577–1581, 1995.
[112] N. F. Carnahan and K. E. Starling, “Equation of state for nonattracting rigid spheres,” *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2, pp. 635–636, 1969.
[113] K. R. Hall, “Another Hard-Sphere Equation of State,” *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 6, pp. 2252–2254, Sep. 1972.
[114] P. Schall, I. Cohen, D. A. Weitz, and F. Spaepen, “Visualizing dislocation nucleation by indenting colloidal crystals.,” *Nature*, vol. 440, no. 7082, pp. 319–23, Mar. 2006.
[115] F. Gallego-Gómez, A. Blanco, V. Canalejas-Tejero, and C. López, “Water-dependent photonic bandgap in silica artificial opals.,” *Small*, vol. 7, no. 13, pp. 1838–45, Jul. 2011.
[116] F. García-Santamaría and P. V. Braun, “Are artificial opals non-close-packed fcc structures?,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 24, pp. 3–5, 2007.
[117] G. Grimmett, “Percolation and disordered systems,” in *Lectures on Probability Theory and Statistics*, vol. 1665, 1997, pp. 153–300.
[118] J. L. Domb, C. and Lebowitz, *Phase Transitions and Critical Phenomena*. 2001.
[119] B. Li, D. Zhou, and Y. Han, “Assembly and phase transitions of colloidal crystals,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 1–18, 2016.
[120] B. Ramasamy, T. S. K. V. Iyer, and P. Varadharajan, “Fractals: A new geometry of nature,” *Resonance*, vol. 2, no. 10. pp. 62–68, 1997.
[121] J. MacHta, “Random walks on site disordered lattices,” *J. Phys. A Gen. Phys.*, vol. 18, no. 9, 1985.
[122] J. Hoshen, R. Kopelman, and E. M. Monberg, “Percolation and cluster distribution. II. layers, variable-range interactions, and exciton cluster model,” *J. Stat. Phys.*, vol. 19, no. 3, pp. 219–242, 1978.
[123] D. Duffie, S. Malamud, and G. Manso, “Reprint of: Information percolation in segmented markets,” *J. Econ. Theory*, vol. 158, no. PB, pp. 838–869, 2015.

[124] M. Sahimi, “Flow Phenomena in Rocks - from Continuum Models to Fractals, Percolation, Cellular-Automata, and Simulated Annealing,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, no. 4, pp. 1393–1534, 1993.
[125] J. H. Raymond T Ng, “Efficient and Effective Clustering Methods for Spatial Data Mining,” *Int. Conf. Very Large Data Bases*, pp. 144–155, 1994.
[126] N. Poccia, A. Ansuini, and A. Bianconi, “Far from equilibrium percolation, stochastic and shape resonances in the physics of life,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 12, no. 10, pp. 6810–6833, 2011.
[127] R. G. Larson, L. E. Scriven, and H. T. Davis, “Percolation theory of residual phases in porous media,” *Nature*, vol. 268, no. 5619, pp. 409–413, Aug. 1977.
[128] W. Bresser, P. Boolchand, and P. Suranyi, “Rigidity Percolation and Molecular Clustering in Network Glasses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 23, pp. 2493–2496, Jun. 1986.
[129] M. Sahimi, “Hydrodynamic dispersion near the percolation threshold: Scaling and probability densities,” *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 20, no. 18, 1987.
[130] F. Y. Fan *et al.*, “Polysulfide Flow Batteries Enabled by Percolating Nanoscale Conductor Networks,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 2210–2218, Apr. 2014.
[131] S. M. Novikov *et al.*, “White Light Generation and Anisotropic Damage in Gold Films near Percolation Threshold,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 5, pp. 1207–1215, 2017.
[132] A. A. Saberi, “Recent advances in percolation theory and its applications,” *Phys. Rep.*, vol. 578, pp. 1–32, 2015.
[133] S. Prakash, S. Havlin, M. Schwartz, and H. E. Stanley, “Structural and dynamical properties of long-range correlated percolation,” *Phys. Rev. A*, vol. 46, no. 4, 1992.
[134] A. Coniglio and A. Fierro, “Correlated Percolation,” Sep. 2016.
[135] S. Torquato and Y. Jiao, “Effect of dimensionality on the percolation thresholds of various d-dimensional lattices,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1–16, 2013.
[136] D. Z. Chen *et al.*, “Fractal atomic-level percolation in metallic glasses,” *Science (80-.).*, vol. 349, no. 6254, pp. 1306–1310, Sep. 2015.
[137] M. Florescu, S. Torquato, and P. J. Steinhardt, “Effects of random link removal on the photonic band gaps of honeycomb networks,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 20, p. 201103, Nov. 2010.
[138] A. A. Earp and G. B. Smith, “Evolution of plasmonic response in growing silver thin films with pre-percolation non-local conduction and emittance drop,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 25, p. 255102, 2011.
[139] N. Setter and L. E. Cross, “The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 10, pp. 2478–2482, 1980.
[140] M. Breit *et al.*, “Experimental observation of percolation-enhanced nonlinear light scattering from semicontinuous metal films,” in *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 188.

[141] M. Wyart, H. Liang, A. Kabla, and L. Mahadevan, “Elasticity of floppy and stiff random networks,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 21, pp. 1–4, 2008.
[142] C. López, “Materials Aspects of Photonic Crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 20, pp. 1679–1704, Oct. 2003.
[143] L. M. Fortes, M. C. Gonçalves, and R. M. Almeida, “Processing optimization and optical properties of 3-D photonic crystals,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 18–21, pp. 1189–1192, 2009.
[144] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, and M. F. Limonov, “Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals,” *Phys. Rev. E*, vol. 61, no. 5, pp. 5784–5793, May 2000.
[145] V. Astratov, a. Adawi, S. Fricker, M. Skolnick, D. Whittaker, and P. Pusey, “Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 16, pp. 1–13, 2002.
[146] M. F. Sykes and M. Glen, “Percolation processes in two dimensions. I. Low-density series expansions,” *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 9, no. 1, pp. 87–95, Jan. 1976.
[147] M. F. Sykes, D. S. Gaunt, and M. Glen, “Percolation processes in three dimensions,” *J. Phys. A Gen. Phys.*, vol. 9, no. 10, pp. 1705–1712, 1976.
[148] L. K. Huang and M. J. J. Wang, “Image thresholding by minimizing the measures of fuzziness,” *Pattern Recognit.*, vol. 28, no. 1, pp. 41–51, 1995.
[149] A. García, “El método para la fabricación de monocapas seguido en este capítulo fue desarrollado por A. García antiguo integrante del grupo de Materiales Fotónicos,” 2015.
[150] A. Nakao, Y. Suzuki, and M. Iwaki, “Water wettability and zeta-potential of polystyrene surface modified by Ne or Na implantation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 197, no. 2, pp. 257–262, 1998.
[151] H. Falahati, L. Wong, L. Davarpanah, A. Garg, P. Schmitz, and D. P. J. Barz, “The zeta potential of PMMA in contact with electrolytes of various conditions: Theoretical and experimental investigation,” *Electrophoresis*, vol. 35, no. 6, pp. 870–882, 2014.
[152] A. Gibaud *et al.*, “Evaporation-controlled self-assembly of silica surfactant mesophases,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 25, pp. 6114–6118, 2003.
[153] V. B. Novikov and T. V. Murzina, “Borrmann effect in photonic crystals,” *Opt. Lett.*, vol. 42, no. 7, p. 1389, 2017.
[154] M. V. Rybin, S. F. Mingaleev, M. F. Limonov, and Y. S. Kivshar, “Purcell effect and Lamb shift as interference phenomena,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 20599, Aug. 2016.
[155] B. Peng, Ş. K. Özdemir, W. Chen, F. Nori, and L. Yang, “What is and what is not electromagnetically induced transparency in whispering-gallery microcavities,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 5082, Dec. 2014.
[156] L. Lu, J. D. Joannopoulos, and M. Soljačić, “Topological photonics,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 11, pp. 821–829, Nov. 2014.

[157] S. Weimann *et al.*, "Topologically protected bound states in photonic parity–time-symmetric crystals," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 433–438, 2017.
[158] D. S. Wiersma, "Disordered photonics," *Nat. Photonics*, vol. 7, no. February, pp. 188–196, 2013.
[159] P. E. Wolf and G. Maret, "Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 24, pp. 2696–2699, 1985.
[160] S. Gottardo, R. Sapienza, P. D. García, A. Blanco, D. S. Wiersma, and C. López, "Resonance-driven random lasing," *Nat. Photonics*, vol. 2, no. 7, pp. 429–432, 2008.
[161] A. Consoli and C. López, "Decoupling gain and feedback in coherent random lasers: experiments and simulations," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 16848, Dec. 2015.
[162] C. Conti, L. Angelani, and G. Ruocco, "Light diffusion and localization in three-dimensional nonlinear disordered media," *Phys. Rev. A*, vol. 75, no. 3, p. 033812, Mar. 2007.
[163] C. Toninelli, E. Vekris, G. A. Ozin, S. John, and D. S. Wiersma, "Exceptional Reduction of the Diffusion Constant in Partially Disordered Photonic Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 12, p. 123901, Sep. 2008.
[164] P. D. García, R. Sapienza, C. Toninelli, C. López, and D. S. Wiersma, "Photonic crystals with controlled disorder," *Phys. Rev. A*, vol. 84, no. 2, p. 023813, Aug. 2011.
[165] A. Z. Genack and N. Garcia, "Observation of photon localization in a three-dimensional disordered system," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 16, pp. 2064–2067, Apr. 1991.
[166] R. Dalichaouch, J. P. Armstrong, S. Schultz, P. M. Platzman, and S. L. McCall, "Microwave localization by two-dimensional random scattering," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 53–55, Nov. 1991.
[167] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini, "Localization of light in a disordered medium," *Nature*, vol. 390, no. 6661, pp. 671–673, 1997.
[168] P. W. Anderson, "Absence of diffusion in certain random lattices," *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 5, pp. 1492–1505, 1958.
[169] E. Akkermans and G. Montambaux, *Mesoscopic Physics of Electrons and Photons:* Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
[170] K. Busch, C. M. Soukoulis, and E. N. Economou, "Transport and scattering mean free paths of classical waves," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 1, pp. 93–98, Jul. 1994.
[171] J. A. Pariente, N. Caselli, C. Pecharromán, A. Blanco, and C. López, "Vacancies in Self-Assembled Crystals: An Archetype for Clusters Statistics at the Nanoscale," *Small*, vol. 16, no. 42, p. 2002735, Oct. 2020.
[172] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, and C. López, "Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 11, p. 115109, Sep. 2003.

[173] R. G. Shimmin, A. J. DiMauro, and P. V. Braun, “Slow vertical deposition of colloidal crystals: A langmuir-blodgett process?,” *Langmuir*, vol. 22, no. 15, pp. 6507–6513, 2006.
[174] F. García-Santamaría, J. F. Galisteo-López, P. V. Braun, and C. López, “Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 19, p. 195112, May 2005.
[175] P. Pieranski, L. Strzelecki, and B. Pansu, “Thin Colloidal Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 12, pp. 900–904, 1983.
[176] M. Buchanan, “Going into resonance,” *Nat. Phys.*, vol. 15, no. 3, p. 203, 2019.
[177] V. I. Kukulin, V. M. Krasnopol’sky, and J. Horáček, “Resonances in Atomic Physics,” in *Theory of Resonances*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, pp. 302–340.
[178] S. J. Peale, “Orbital Resonances in the Solar System,” *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 14, no. 1, pp. 215–246, 1976.
[179] E. B. Davies, “Pseudo-spectra, the harmonic oscillator and complex resonances,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 455, no. 1982, pp. 585–599, 1999.
[180] S. Shipman, “Resonant scattering by open periodic waveguides,” 2009.
[181] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk’yanchuk, “Optically resonant dielectric nanostructures,” *Science (80-.).*, vol. 354, no. 6314, 2016.
[182] W. Zhu *et al.*, “Surface plasmon polariton laser based on a metallic trench Fabry-Perot resonator,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 10, p. e1700909, Oct. 2017.
[183] D. Bischof, F. Kehl, and M. Michler, “Design method for a distributed Bragg resonator based evanescent field sensor,” *Opt. Commun.*, vol. 380, pp. 273–279, Dec. 2016.
[184] T. Wood *et al.*, “All-Dielectric Color Filters Using SiGe-Based Mie Resonator Arrays,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 4, pp. 873–883, 2017.
[185] M. F. Limonov, M. V Rybin, P. A. N, and Y. Kivshar, “Fano resonances in photonics,” *Nat. Photon.*, vol. 11, no. 9, p. 1, 2017.
[186] Y. S. Joe, A. M. Satanin, and C. S. Kim, “Classical analogy of Fano resonances,” *Phys. Scr.*, vol. 74, no. 2, p. 259, 2006.
[187] D. R. Abujetas, M. A. G. Mandujano, E. R. Méndez, and J. A. Sánchez-Gil, “High-Contrast Fano Resonances in Single Semiconductor Nanorods,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 7, pp. 1814–1821, 2017.
[188] M. V. Rybin *et al.*, “Fano Resonance between Mie and Bragg Scattering in Photonic Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 2, p. 023901, Jul. 2009.
[189] P. Markoš and V. Kuzmiak, “Coupling between Fano and Bragg bands in the photonic band structure of two-dimensional metallic photonic structures,” *Phys. Rev. A*, vol. 94, no. 3, p. 033845, Sep. 2016.
[190] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, and V. Colvin, “Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 71, no. 1, p. 016615,

Jan. 2005.
[191] M. A. Kaliteevski, J. Manzanares Martinez, D. Cassagne, and J. P. Albert, “Disorder-induced modification of the attenuation of light in a two-dimensional photonic crystal with complete band gap,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 195, no. 3, pp. 612–617, 2003.
[192] J. J. D. Joannopoulos, S. Johnson, J. N. J. Winn, and R. R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light*. 2008.
[193] D. M. Riffe, “Classical Fano oscillator,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 6, p. 064308, 2011.
[194] M. López-García, J. F. Galisteo-López, C. López, and A. García-Martín, “Light confinement by two-dimensional arrays of dielectric spheres,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 23, p. 235145, Jun. 2012.
[195] A. Baranne and F. Launay, “Cassegrain: a famous unknown of instrumental astronomy,” *J. Opt.*, vol. 28, no. 4, pp. 158–172, Aug. 1997.
[196] C. D. Lorenz and R. M. Ziff, “Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the s.c., f.c.c., and b.c.c. lattices,” vol. 57, no. 1, pp. 230–236, 1997.
[197] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, “Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites,” *Nature*, vol. 399, no. 6736, pp. 560–563, 1999.
[198] M. Pant, D. Towsley, D. Englund, and S. Guha, “Percolation thresholds for photonic quantum computing,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2019.
[199] S. Kara, E. Arda, F. Dolastir, and Ö. Pekcan, “Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 344, no. 2, pp. 395–401, 2010.
[200] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, “Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 15, p. 151113, Apr. 2005.
[201] H. Yoshikawa and S. Adachi, “Optical Constants of ZnO,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. Part 1, No. 10, pp. 6237–6243, Oct. 1997.

Conclusiones generales

Finalmente se presentan las conclusiones generales extraídas durante el transcurso de esta tesis doctoral:

- Se ha monitorizado la sedimentación natural de esferas duras mediante la difracción de luz en tiempo real. Se ha encontrado que el parámetro que controla el estado final del sedimento es la fracción de volumen inicial de la suspensión coloidal cuyos límites se han establecido para la obtención de la fase fluida, amorfa y cristalina. De esta última se ha medido el nacimiento, la formación y la evolución del pico de Bragg los cuales se han identificado con distintas regiones, por medio de la fracción de volumen del cristal. Se han relacionado dichas regiones con los fenómenos que tienen lugar durante todo el proceso de sedimentación.
- Se han fabricado cristales fotónicos con vacantes distribuidas aleatoriamente por la red y cuyo número puede controlarse por medio del porcentaje de dopantes en la mezcla binaria de la suspensión coloidal. Se ha demostrado que la superficie de las estructuras 3D, sigue una estadística de racimos 2D y que no existe interacción entre los componentes durante el proceso de autoensamblado.
- Se ha analizado el comportamiento del esparcimiento de la luz en los cristales fotónicos con vacantes. Se ha estudiado la variación de diversos parámetros que caracterizan el esparcimiento como la longitud de extinción y el recorrido libre medio. Se han relacionado ambos parámetros lo que revela una doble transición, balística-difusiva-balística, en el transporte de la luz.

- Se ha mostrado como el desorden en los cristales dopados con vacantes produce formas asimétricas en los espectros. Se ha descrito dicha asimetría en términos de la resonancia de Fano. Se han identificado los canales que interfieren en la propagación de la luz, siendo la banda estrecha la difracción de Bragg y la banda ancha el fondo de esparcimiento de Mie. Se ha demostrado que el parámetro q que caracteriza la asimetría de la resonancia está íntimamente ligado a la concentración de vacantes de las estructuras.
- Se ha intentado relacionar los drásticos cambios monitorizados en la óptica de los cristales dopados con vacantes con la teoría de la percolación sin poder confirmar o descartar dicha relación.
- Se ha mostrado otra forma de obtener espectros asimétricos mediante la infiltración de los cristales fotónicos con un material con una constante dieléctrica mayor que la de sus componentes. Se ha caracterizado dicha asimetría con el parámetro q, viendo su relación con el espesor de material infiltrado.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores, el Prof. Ceferino López y el Dr. Álvaro Blanco, por darme la oportunidad de desarrollar la tesis doctoral en el grupo de Materiales Fotónicos. A Cefe, por su pensamiento crítico y su profunda visión de la Física. A Álvaro, por su papel mediador, poco visible y reconocido, que facilita enormemente la vida al estudiante. Pero sobre todo, les estoy agradecido por enseñarme que éste no es mi mundo, que hay otro en el cual puedo aportar mucho más. No quiero olvidarme del Dr. Carlos Pecharromán, cuya puerta siempre estuvo abierta, quien, con sus constantes ideas, discusiones y esfuerzo ha contribuido a que esta tesis sea un poquito mejor. También agradecer al Prof. Luis Viña, mi tutor en la UAM, por su amable disposición en cualquier consulta que le he realizado.

Quiero agradecer especialmente a Nicco, Luzka, Ángel y André que han estado conmigo en la mayor parte de la tesis. A Nicco, por su discusión y comprensión, esos cafecitos inolvidables en el CNB y su esfuerzo y ayuda en la redacción del artículo sin la cual no hubiese sido posible. A Luzka, por su peculiar modo de ver las cosas y por esos primeros momentos en el laboratorio tan importantes para cualquier estudiante novato. A Ángel, por estar ahí, hombre de pocas palabras pero de gran corazón. Y por último a André, por enseñarme los secretos del autoensamblado y la paciencia necesaria para los mismos.

No quiero olvidarme del resto de integrantes que he tenido la suerte de conocer durante estos años en el grupo. A Denise, compañera de Máster y de laboratorio que ponía la salsa canaria a conversaciones y bailes. A Aitor y Shulamit, por su visión más teórica de los fenómenos físicos. A Farzaneh, por su inestimable ayuda, su amabilidad y su apoyo. A Manuel, a quien tuve el honor de enseñar durante su corta estancia,

motivo por el cual ha surgido una gran amistad a partir de entonces. A Danilo y Antonio, por mostrarme que hasta la arena puede "lasear". A Miguel, por su conversación fluida y sus habilidades con las TIC que son siempre tan demandadas. A Supratim, por sus consejos sobre qué debo y qué no debo tocar en el laboratorio de química. A Paco, por enseñarme la importancia que tiene un nanómetro en la interpretación de los resultados. A la gente de prácticas con las que he coincidido en el laboratorio o he tenido que enseñar sus "misterios": Marta, Luis, Marta, Claudia, Edu, Sara, Niklaus, Chema, Clara, Kevin. A las nuevas incorporaciones, Diego, Paloma y Pedro a quien de momento no he tenido la suerte de conocer aunque estoy seguro de que nuestra relación se estrechará a partir de ahora. Por último quiero agradecer a los teóricos, el Dr. Antonio García y el Dr. Manuel Marqués, por el empeño puesto en comprender y modelar algunos de los resultados experimentales de esta tesis.

De mi paso por el ICMM tengo que agradecer a tantas personas que espero no olvidarme de ninguna. A mis primeros compañeros de despacho, Xabi y Jon, con lo cuales comentaba los partidos de fútbol del fin de semana. A Rei, mi actual compañero de despacho, por compartir siempre que puede alguna delicia de su cultura. A Pedro el antiguo conserje, a Ismael y Andrés los técnicos de SEM, a Begoña, Ángel, Jesús, Sebastián, Nieves y Rosa de administración, al equipo de limpieza, muchas gracias por hacer que mi estancia en el instituto sea más grata. Al grupo de teatro, por permitirme participar como técnico de luces en algunas de sus obras. Al equipo de fútbol que tan buenas tardes hemos compartido. A David, Leandro y Sandra por informarme con los temas burocráticos de la beca en los que tan perdido estoy. A Celia y Helena, que junto con Manu, compartimos tan buenos momentos dentro y fuera del instituto. A la Dra. Puerto por su ayuda en las medidas del potencial zeta. A Conchi, por su amabilidad, simpatía, predisposición y buenos consejos, ojalá existiesen más personas como ella dentro del instituto. A mis nuevos compañeros de Máster, Jose Ángel y Félix, por estar compartiendo penurias actualmente. A María Jesús, la animadora oficial de las fiestas de Navidad, verano y lo que haga falta. A María, por tantos postres, cafés y cervezas que tantas risas han propiciado. Y por último, y por ello más importante, a mis químicos. A Eva, la jefa de este tan peculiar grupo que puede que sea la persona con más energía que conozco, a Natalia por su simpatía y su modo de ser tan de barrio que me hace sentir como en casa, a Pablo por su risa inolvidable que provoca aún más risas, a Pablillo que pone el arte del sur a este grupo, a Ediana la fuerza hecha persona. Y finalmente a Dani ("El Arcillas"), cascarrabias por excelencia que muy, muy en el fondo se hace querer, a Rocío (para mi "Rho") por la naturalidad con la que afronta esos problemas en los que se mete ella misma y hacer más amenas las horas de medida, a Javi ("GN") por no saludar al principio y ahora es mejor no preguntar, y a Ana (La "Telitas") por su sabiduría e inteligencia a la hora de afrontar los problemas.

Quisiera agradecer la hospitalidad recibida por mi paso por el grupo de Nanoquímica y Materiales Supramoleculares dirigido por el

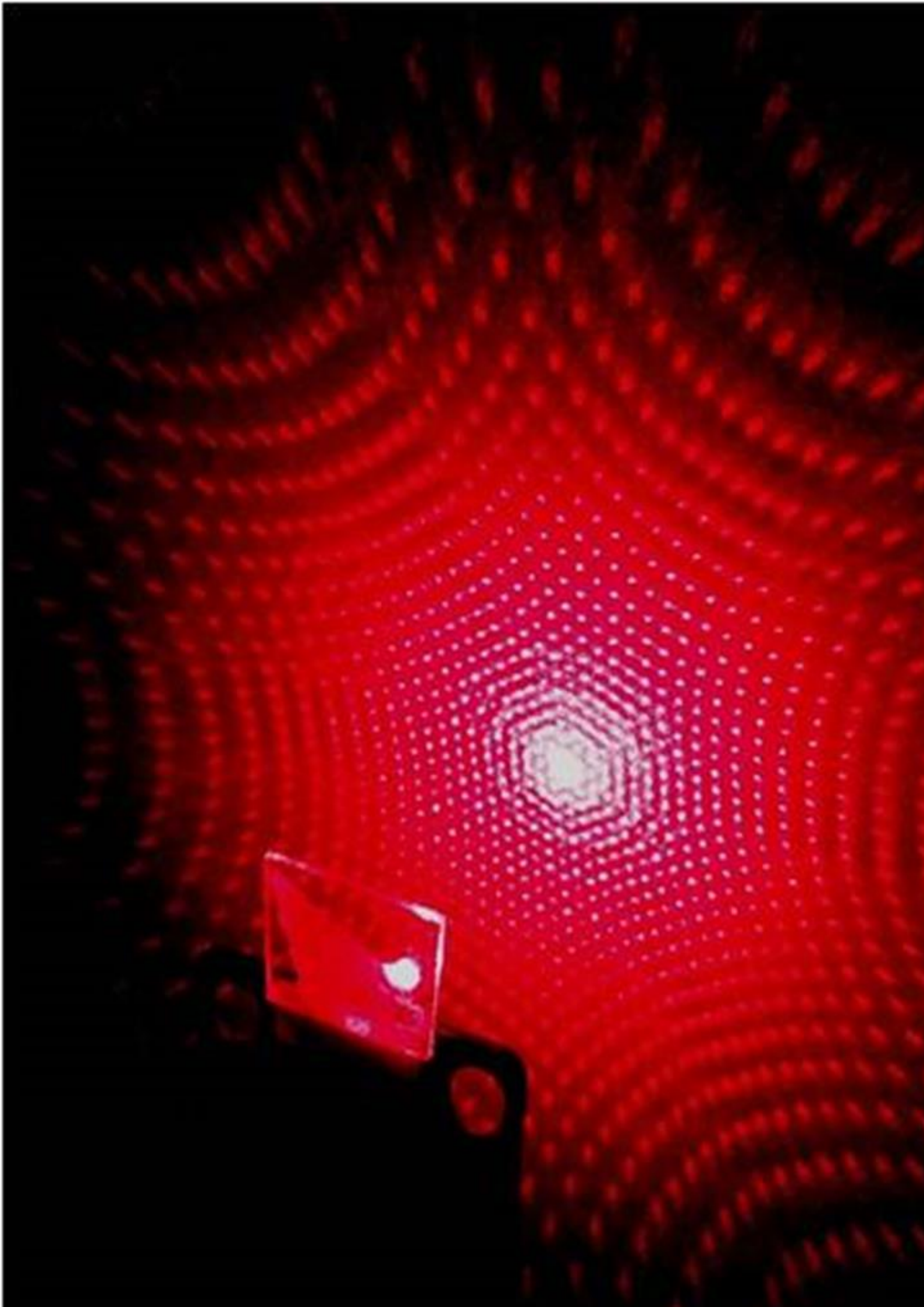
Prof. Daniel Maspoch tanto a él como al resto de integrantes de su equipo. Guardo un gran de recuerdo de aquella mini estancia. También me gustaría expresar mi gratitud al grupo del Dr. John Gibbs en la Universidad de Arizona del Norte por permitirme realizar mi estancia allí. El reto de llegar a un continente nuevo, un grupo nuevo, un idioma casi nuevo y un tema de investigación nuevo ha sido sin lugar a duda la mayor experiencia de la tesis así que no podré agradecerle lo suficiente que me haya dado esa oportunidad. Especialmente, a Sam por toda la dedicación y ayuda proporcionada en el laboratorio.

We acknowledge the service from the X-SEM Laboratory at IMM, and funding from MINECO under project CSIC13-4E-1794 with support from EU (FEDER, FSE). A las técnicas de SEM, Lorena y Raquel, por su paciencia y manejo de esta herramienta tan útil para cualquier doctorando.

A mis compañeros del Máster de Materiales Avanzados que tantas "penurias" pasamos juntos y que tanto me habéis enseñado. A Héctor, por enseñarme que hay veces que la delicadeza está sobrevalorada. A David, por enseñarme que cada uno es como es y ya está. A Laura, por enseñarme que hay que saber parar a tiempo y agradecerle las risas y buenos momentos que han ayudado a terminar esta tesis. A Dani, que no es del Master pero le dejamos estar, por enseñarme que decir las cosas como las sientes provoca muchas risas. A María y a Laura, por enseñarme paciencia y saber estar, cosas de las que carezco. Dentro de este grupo tan especial, hay otro que lo es aún más, hablo del Team Master compuesto por Fran, Nerea y Esther. A Fran quiero agradecerle que me ha enseñado que el trabajo duro siempre tiene recompensa y que la Cruzcampo no está considerada una cerveza. A Nerea, por enseñarme que si la vida es dura, tú lo eres más. Y a Esther, por enseñarme que las personas pueden cambiar a mejor si se lo proponen.

Fuera del ámbito académico me gustaría empezar agradeciendo a mi familia, por cuidarme y aguantarme, cosas que no son nada fáciles. Sin ellos, esta tesis no hubiese sido posible aunque no comprendan nada de lo que se diga en ella. Por mucho que aquí escriba, no es suficiente para expresar mi gratitud. También quiero agradecer a la Asociación que se encuentra dentro de la Parroquia Santa María del Pozo y Santa Marta, en especial a Aurora, su directora. También a la multitud de personas que han hecho posible que dicha asociación siga en pie. En especial a Puri, puede que la persona que me haya enseñado más en mi vida, a Gabriel por su capacidad de razonar con niños de 6 años, a Eli por los buenos momentos dentro de la sala y sobre todo en la fritanga de las fiestas, a Ana por su alegría contagiosa que te hace olvidar un día malo, a Pedro, el enano más encantador, despistado y a la vez inteligente que he conocido, a César por su inclusión y transmisión de valores y a Jose, la simpatía hecha persona. También quiero agradecer a todos los niños y niñas de la asociación porque son ellos, quienes sin saberlo, hacían que un día muy malo, se convirtiera en uno muy bueno. En particular, a Sergio por enseñarme que puedes seguir siendo buena persona por mucho que te

rodeen las malas circunstancias y a Nerea, por enseñarme, sin querer, lo importante que podemos llegar a ser para esos niños.

Con mis amigos voy a ser más breve porque ellos ya saben lo que tienen que saber. Quiero agradecer a Samu por su pensamiento, tan distinto al resto, que hace replantearte problemas, decisiones y puntos de vista, podría ser perfectamente un gran investigador. A Itziar, por su radiante a la par que contagiosa sonrisa, ahora más, y por nuestros constantes piques y discusiones que hacen evadirte de la cruda realidad. A Rocío, por ser Rocío, por vencer mis miedos y compartir vivencias, para que no se rompa nunca esta historia de amistad verdadera. Y a Iván, el hermano que yo elegí, por ser mi Sancho Panza, ¿o lo soy yo?, en este camino de alegrías y tristezas.

No quiero terminar sin agradecerle a M su impaciencia, su poca empatía y falta de asertividad. ¿Por qué agradecerle diréis? Porque también hace falta alguien que te ponga las pilas y te dé un golpe de realidad para acabar este camino que se hace tortuoso al final. Y por muchas cosas más que me darían para escribir otra tesis pero eso queda entre ella y yo.