

# Sensores optofluídicos de capas finas fabricados mediante deposición a Ángulo Oblicuo

*Resumen en español de “Optofluidic thin-film sensors  
prepared by Oblique Angle Deposition”*



**Manuel Oliva Ramírez**

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (US-CSIC)

Universidad de Sevilla

PhD thesis, 2016



# Sensores optofluídicos de capas finas fabricados mediante deposición a Ángulo Oblicuo.

*Memoria presentada para optar al grado  
de Doctor por la Universidad de Sevilla*

Seville, January 2016

Manuel Oliva Ramírez

Dirigida por:

Pr. Agustín Rodríguez González-  
Elipe  
Profesor de Investigación CSIC  
Instituto de Ciencia de Materiales  
de Sevilla  
(CSIC-Universidad de Sevilla)

Dr. Francisco Yubero Valencia  
Investigador Científico CSIC  
Instituto de Ciencia de Materiales  
de Sevilla  
(CSIC-Universidad de Sevilla)

Tutor:

Pr. Alfonso Caballero Martínez  
Catedrático Universidad de Sevilla  
Dpt. Química Inorgánica  
(Universidad de Sevilla)



Resumen en español.

Sensores optofluídicos de capas finas  
fabricados mediante deposición a  
Ángulo Oblicuo.



## 7. 1. Análisis de líquidos con Microcavidades de Bragg Optofluídicas.

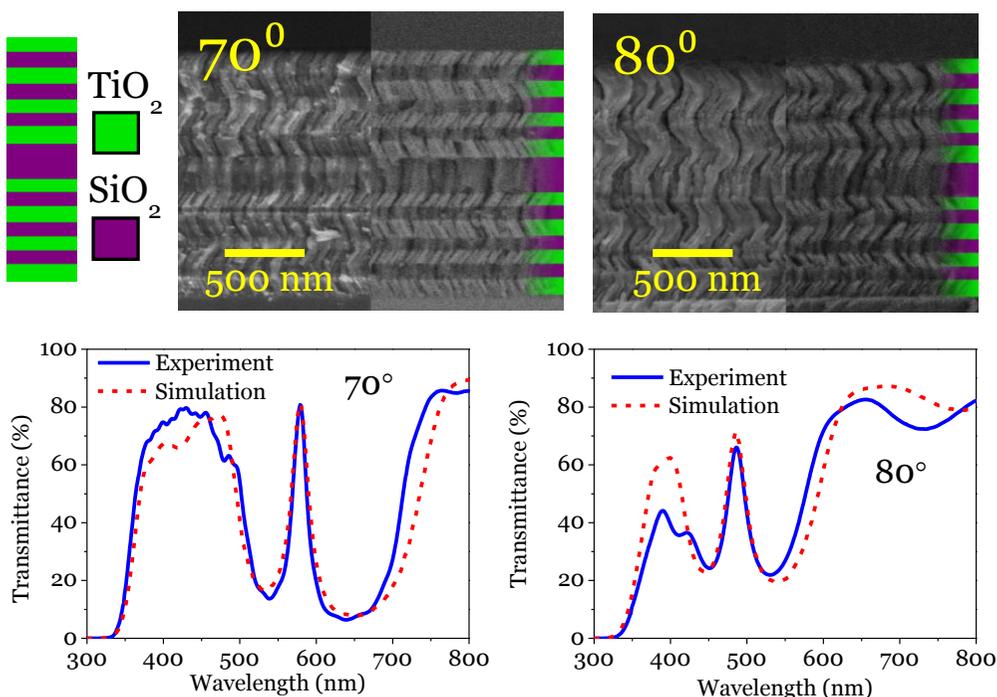
En este primer apartado presentamos la fabricación de Microcavidades de Bragg (MB) planas y su posible uso como transductor para el análisis de líquidos. Las MB son estructuras fotónicas sencillas que consisten en el apilamiento sucesivo de capas de dos índices de refracción distintos. En nuestro caso, hemos fabricado las MB alternando capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  depositadas por evaporación electrónica en fase vapor a ángulo oblicuo (PVD-OAD)<sup>15</sup>. Esta configuración geométrica da lugar al crecimiento de capas compuestas por nanocolumnas inclinadas con alta porosidad y baja dispersión óptica.

En el desarrollo de este trabajo se han incorporado por primera vez capas PVD-OAD como componentes microfluídicos planos sin incurrir en la aparición de efectos de dispersión de luz y permitiendo circular líquidos a través de ellas con facilidad. Como resultado, se presenta que las MB planas se pueden usar de forma eficiente como transductores optofluídicos para determinar las concentraciones de disoluciones en líquidos o el análisis de mezclas líquidas. El trabajo se completa con ejemplos de la respuesta de estos dispositivos en casos prácticos y simulando su comportamiento mediante un modelo convencional de interferencia óptica.

La **Figura 7.1** muestra micrográficas de microscopía electrónica de barrido (de sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy, SEM) de las MB fabricadas para ángulos de deposición de  $70^\circ$  y  $80^\circ$  que consisten en 2 conjuntos de 7 capas apiladas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  con una capa de  $\text{SiO}_2$  de mayor espesor entre ellas como se muestra en el esquema. Los espesores de las capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  rondan los 85 nm y el de la capa central, conocida como defecto óptico, los 200 nm. Las estructuras se depositaron mediante PVD-OAD a un ángulo cenital fijo de  $70^\circ$  y  $80^\circ$  para uno y otro caso girando los sustratos  $90^\circ$  entre capa y capa. Esta rotación azimutal es la responsable de la estructura columnar *quiral* de estas capas y se llevó a cabo para disminuir la dispersión de luz en las capas porosas.

Las ventajas de usar estos materiales y esta técnica para preparar las MB reside en el contraste de índice de refracción que presentan las capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  preparadas por esta técnica (1.22/1.20 y 1.70/1.55 para  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  preparados a  $70^\circ$  y  $80^\circ$  respectivamente<sup>22,23</sup>) y su alto volumen de poros (aproximadamente 49% y 60% para estos ángulos de evaporación<sup>22,23</sup>). Estas

características hacen que estos dispositivos ópticos resulten atractivos para un rango amplio de aplicaciones optoflúidicas.

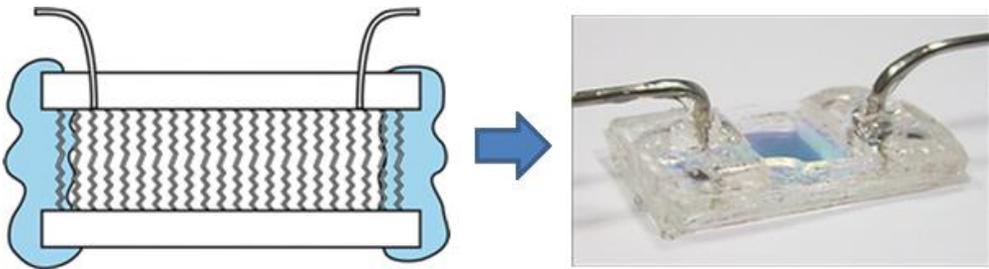


**Figura 7.1.** (Parte superior) micrograffías SEM de las MB preparadas a ángulos de evaporación de  $70^{\circ}$  y  $80^{\circ}$ . El esquema muestra el orden de apilamiento de las capas individuales que conforman la MB. (Parte inferior) Espectro de transmisión UV-visible de las MB preparadas a  $70^{\circ}$  (izquierda) y  $80^{\circ}$  (derecha). Como comparación, se añaden simulaciones de los espectros.

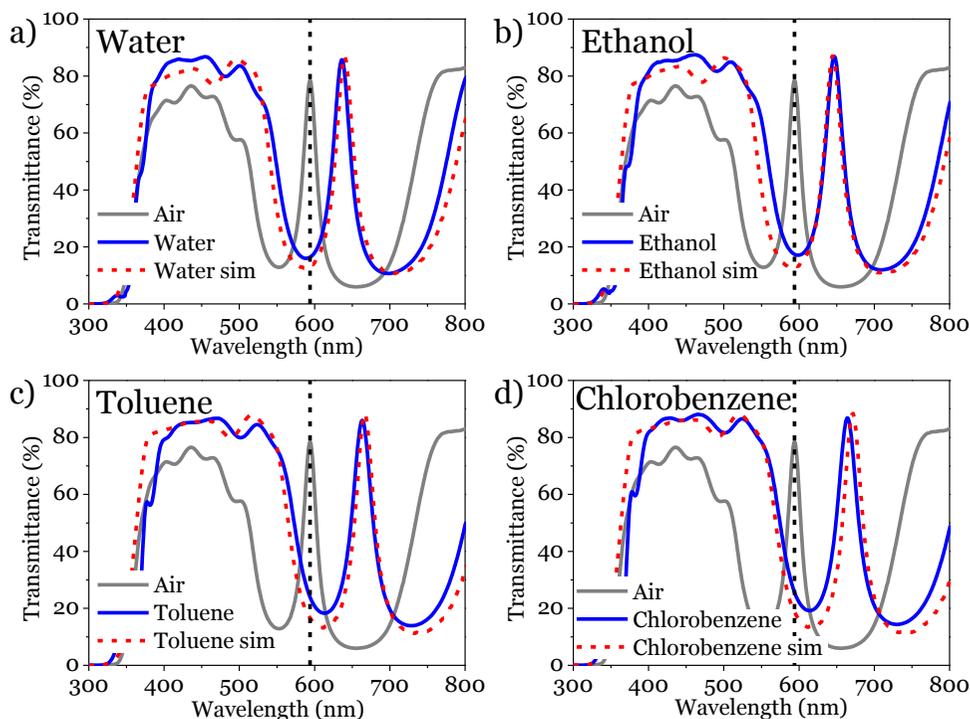
La respuesta óptica de las MB se midió en un espectrofotómetro (**Figura 7.1**) y presentan el comportamiento típico de MB, con una banda extensa de longitudes de onda prohibidas y una región estrecha permitida en ella conocida como pico resonante. Este pico resonante resulta de gran utilidad para una medida directa de cambios en la respuesta óptica. En los espectros además se observa que al concordar las medidas con las simulaciones se han reproducido correctamente las MB.

Para poder infiltrar las MB con líquidos y analizar su respuesta óptica, construimos un dispositivo microfluídico como se puede ver en la **Figura 7.2** Este consiste en colocar encima de nuestra MB otro sustrato de vidrio con dos orificios conectados cada uno a un tubo y que permiten la entrada y salida de líquidos. En la **Figura 7.3** se muestran los espectros de la MB depositada a  $70^{\circ}$  tras su infiltración con distintos líquidos. El resultado, que se corroboró

mediante las simulaciones que se incluyen en la figura, es un desplazamiento del espectro a mayores longitudes de onda cuya magnitud está directamente relacionada con el índice de refracción del líquido. Esto se debe a que al llenar la porosidad cambia el índice de refracción efectivo de cada capa y por tanto su respuesta óptica. Para facilitar la medida del desplazamiento, nos centramos en medir las posiciones del pico resonante, que ofrece una referencia clara y directa para medir. Este comportamiento posibilita el uso de nuestro dispositivo microfluídico para identificar líquidos de distintos índices de refracción.

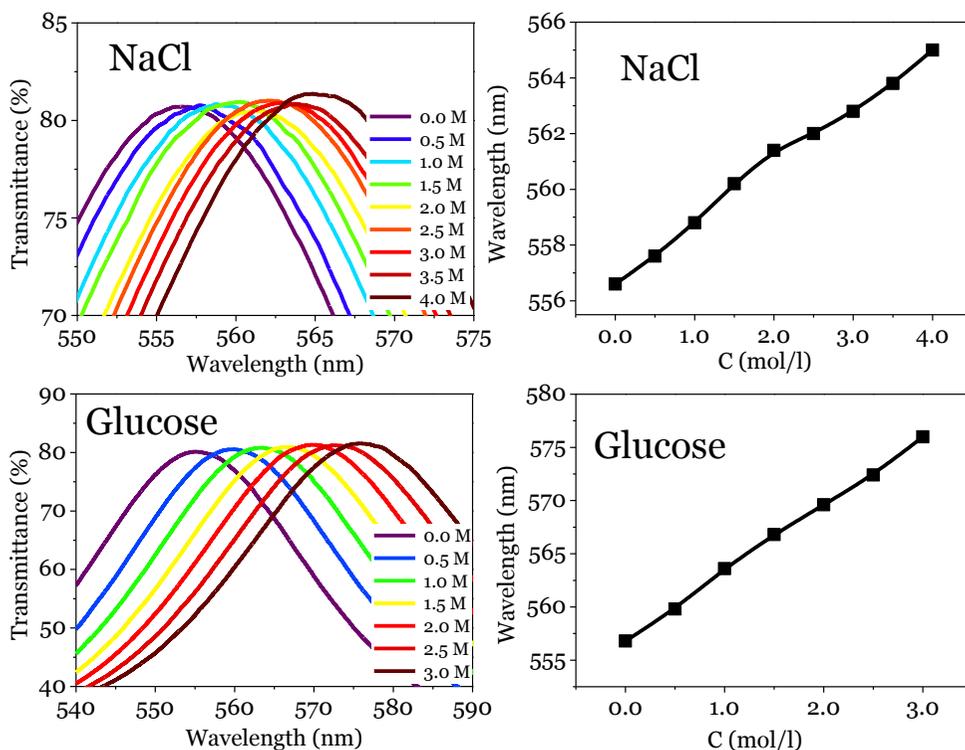


**Figura 7.2.** Esquema e imagen real del dispositivo microfluídico integrando la MB.



**Figure 7.1.** Espectros de transmisión UV-visible experimentales (líneas continuas) y simulados (líneas discontinuas) de la MB preparada a  $70^\circ$  infiltrada con: a) agua; b) etanol; c) tolueno; d) clorobenceno.

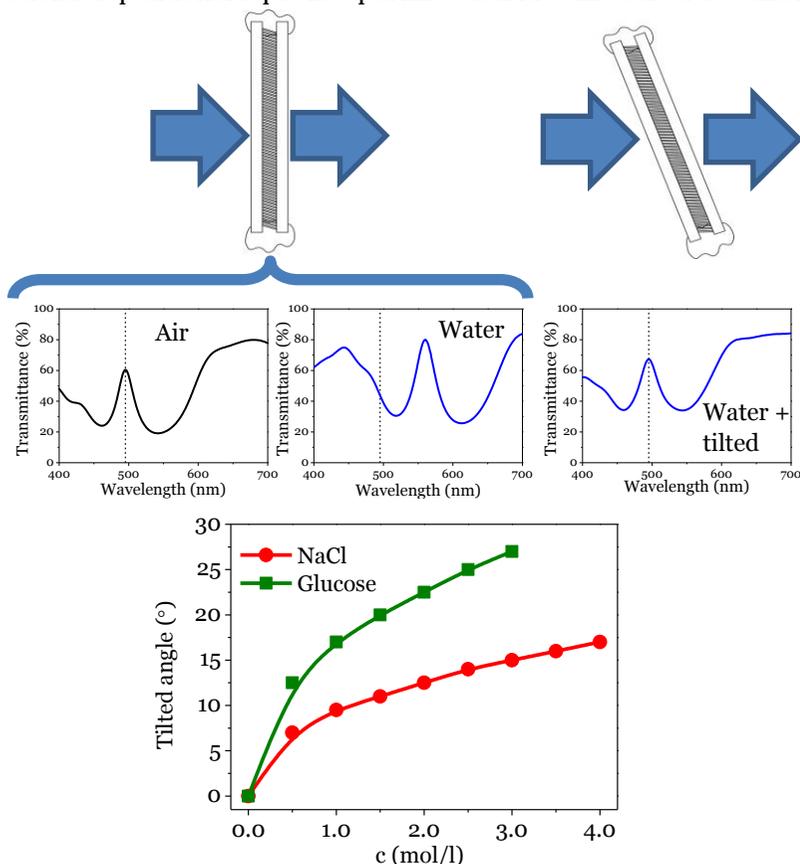
Partiendo de que nuestro dispositivo detecta variaciones de índice de refracción, se podría usar para determinar concentraciones de un soluto en disolución o medir mezclas de líquidos de distintos índices de refracción. Por ello, infiltramos disoluciones de cloruro sódico y de glucosa en nuestro dispositivo y obtuvimos que el desplazamiento del pico resonante depende linealmente de la concentración como puede verse en la **Figura 7.4**. Estas líneas pueden servir como curvas de calibración para cloruro sódico y glucosa en este dispositivo en particular.



**Figure 7.4.** (Izquierda) Espectros de transmisión UV-visible centrados en el pico resonante de una BM depositada a  $70^\circ$  infiltrada con agua y con una serie de concentraciones de cloruro sódico y glucosa. (Derecha) Representación de la posición del pico resonante con respecto a la concentración para las disoluciones anteriores.

Como seguir el desplazamiento del pico resonante requiere un espectrofotómetro, en la **Figura 7.5** hemos propuesto un procedimiento de medida que permite soslayar su uso basándose en las propiedades de las MB. Un comportamiento conocido de las MB es el desplazamiento de su espectro a menores longitudes de onda cuando se gira con respecto a la dirección del haz de luz incidente. Como al infiltrarlo con un líquido el pico se desplaza a mayores longitudes de onda, nuestra propuesta consiste en balancear ese efecto girando el dispositivo para devolver el pico resonante a su posición inicial. Así, con un led sintonizado a la longitud de onda del pico resonante, un detector de intensidad y un goniómetro podríamos determinar la concentración de una disolución desconocida a partir de una calibración previa. En la **Figura 7.5** se aprecia cómo se relaciona la concentración de disoluciones de cloruro sódico y glucosa con el ángulo girado para restaurar el

máximo de intensidad y aunque no tiene una relación lineal, sí presenta una buena dependencia que nos permite usarla como curva de calibrado.



**Figura 7.5.** (Parte superior) Esquema que muestra la que muestra la variación de la posición del pico resonante de una MB cuando se llena con agua y el balance del efecto cuando se gira el dispositivo un ángulo determinado con respecto a la luz incidente. (Parte de abajo) Correlación entre los ángulos girados de la MB y la concentración de cloruro sódico y glucosa de acuerdo al procedimiento descrito en el esquema.

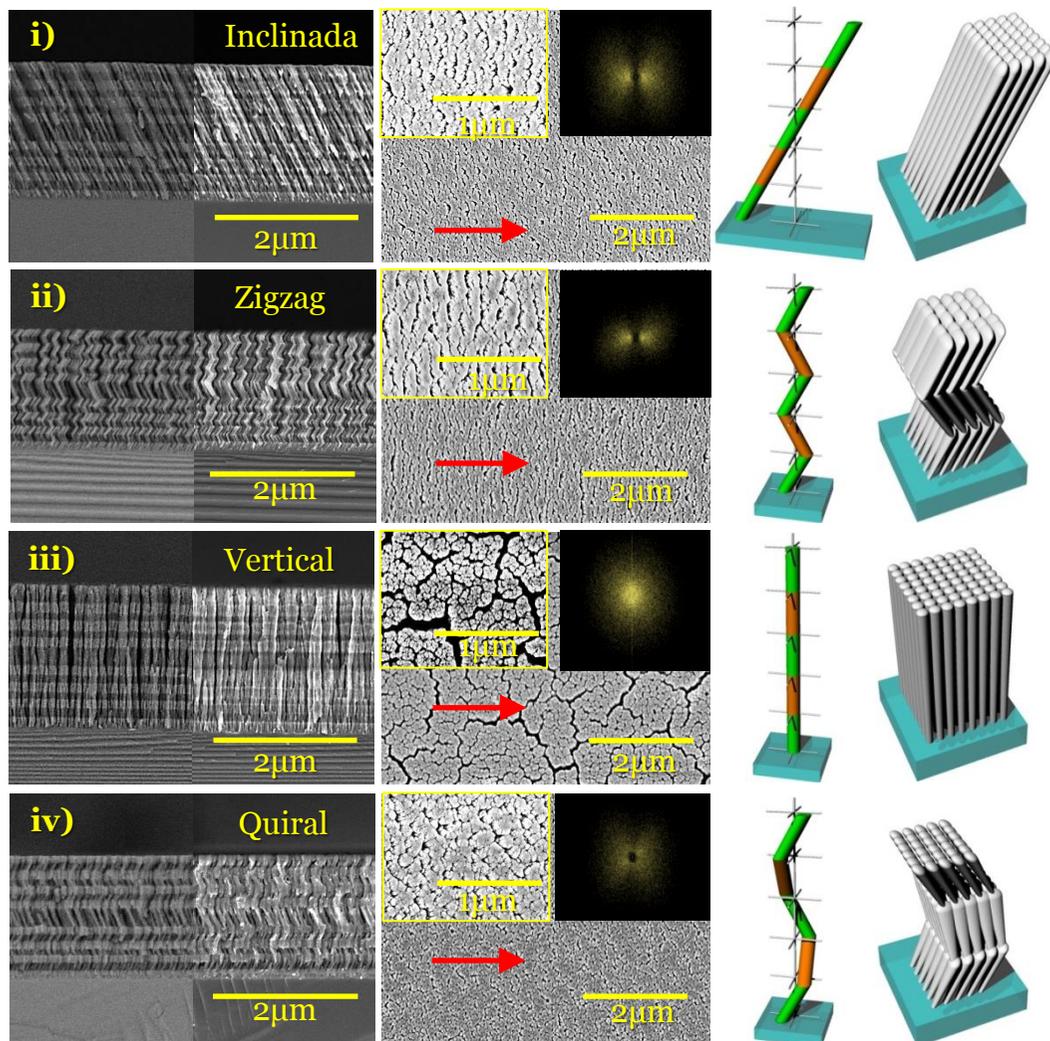
Los mismos conceptos analíticos basados en el desplazamiento del pico resonante y en el giro de la MB se probaron también con mezclas de agua ( $n=1,33$ ) y glicerol ( $n=1,42$ ) y con líquidos de la vida cotidiana como refrescos y aceites obteniéndose un comportamiento análogo al de las disoluciones presentadas.

## 7. 2. Modulación Optofluídica de unidades nanoestructurales autoasociadas formando microcavidades de Bragg planas.

En esta sección se presenta la fabricación de MB mediante PVD-OAD con distintas microestructuras y se realiza un estudio estructural detallado de cada morfología. Además, se estudia en profundidad el comportamiento óptico de estas capas y se establece una relación entre las características estructurales y las propiedades ópticas de las distintas construcciones. Se completa el estudio con la caracterización y análisis de la respuesta optofluídica de las MB.

En el trabajo, se muestra por primera vez la fabricación de MB ópticamente activas de dos óxidos distintos mediante PVD-OAD que se comportan como retardadores ópticos dependientes de la longitud de onda. Debido a la porosidad de estas MB, se muestra que al infiltrarlas con líquidos su actividad óptica se puede sintonizar de forma metódica ajustando el índice de refracción del líquido infiltrado. El estudio se completó identificando las características nanoestructurales responsables de la actividad óptica de estas MB y reproduciendo mediante simulación su comportamiento polarizador. Con este fin, se desarrolló un modelo óptico simple donde cada capa de la MB presenta carácter birrefringente en un grado que depende del índice de refracción del líquido infiltrado.

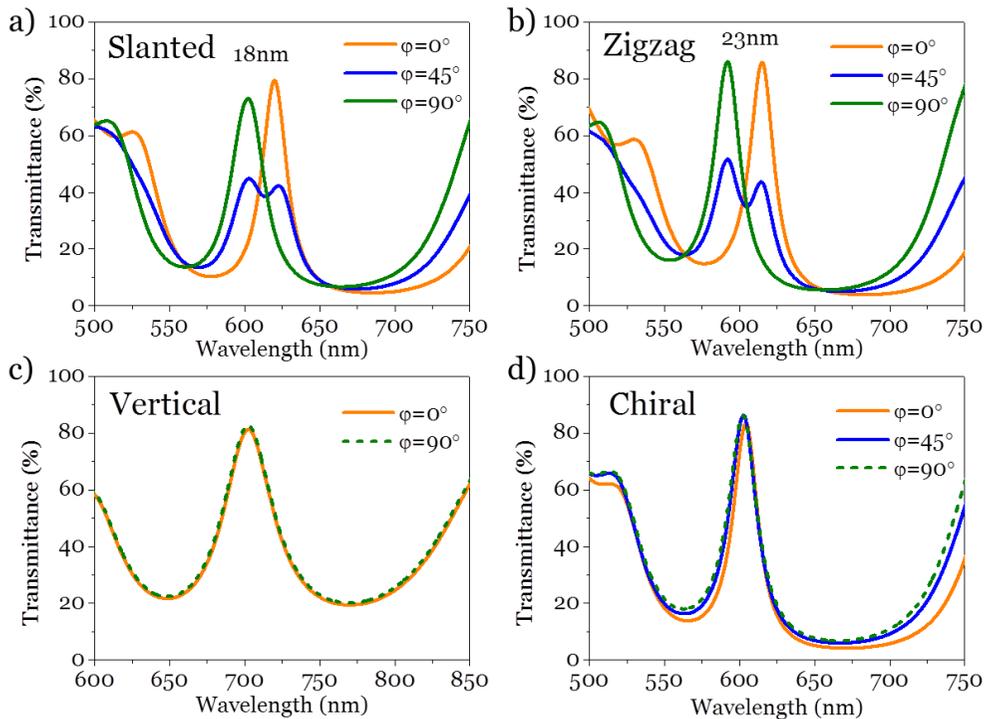
Tanto la composición como la configuración de espesores de las MB, son iguales que en el apartado anterior para el ángulo de deposición  $70^\circ$  variando sólo la morfología. En la **Figura 7.6** se presentan las 4 microestructuras que hemos conferido a las MB. Estas microestructuras se consiguieron manteniendo el sustrato en la misma posición durante el proceso completo de deposición en el caso de la microestructura *inclinada*, girando el sustrato acimutalmente entre capa y capa para las microestructuras en *zigzag* ( $180^\circ$ ) y *quiral* ( $90^\circ$  como en el apartado anterior) y continuamente (40 rpm) en el caso *vertical*.



**Figura 7.6.** i-iv) Micrografías SEM de las 4 microestructuras de MB de sección transversal (izquierda) y vista superficial (derecha) en dos escalas con zoom en el recuadro superior izquierdo. El otro recuadro corresponde a la transformada de Fourier de la micrografía ampliada. Los esquemas de la derecha representan la configuración geométrica ideal de las distintas capas que conforman las MB.

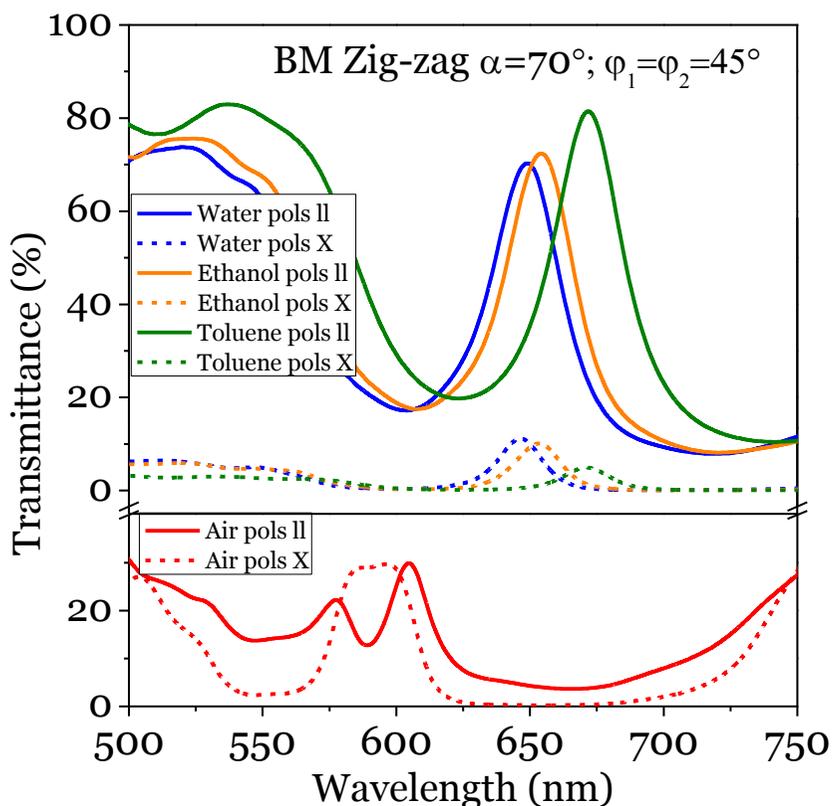
En la **Figura 7.7** se muestran los espectros de transmitancia óptica de las cuatro construcciones. Sorprendentemente las dos primeras microestructuras tienen carácter birrefringente mientras que las otras dos son prácticamente insensibles a cambios en la polarización. Gracias a un análisis combinado en nuestras MB de micrografía SEM y haz de iones focalizados (se sus siglas en inglés Focused Ion Beam, **FIB**) hemos conseguido identificar la asociación lateral de columnas, un fenómeno conocido como *apilamiento*<sup>31,32</sup> (del inglés

*bundling*), como la característica crítica que determina la presencia de birrefringencia en las microestructuras *inclinada* y *zigzag*. En concordancia con este resultado, las microestructuras *quiral* y *vertical* que carecen de este apilamiento debido a sus condiciones especiales de crecimiento, no presentan cambios apreciables al ser interrogadas con luz polarizada.



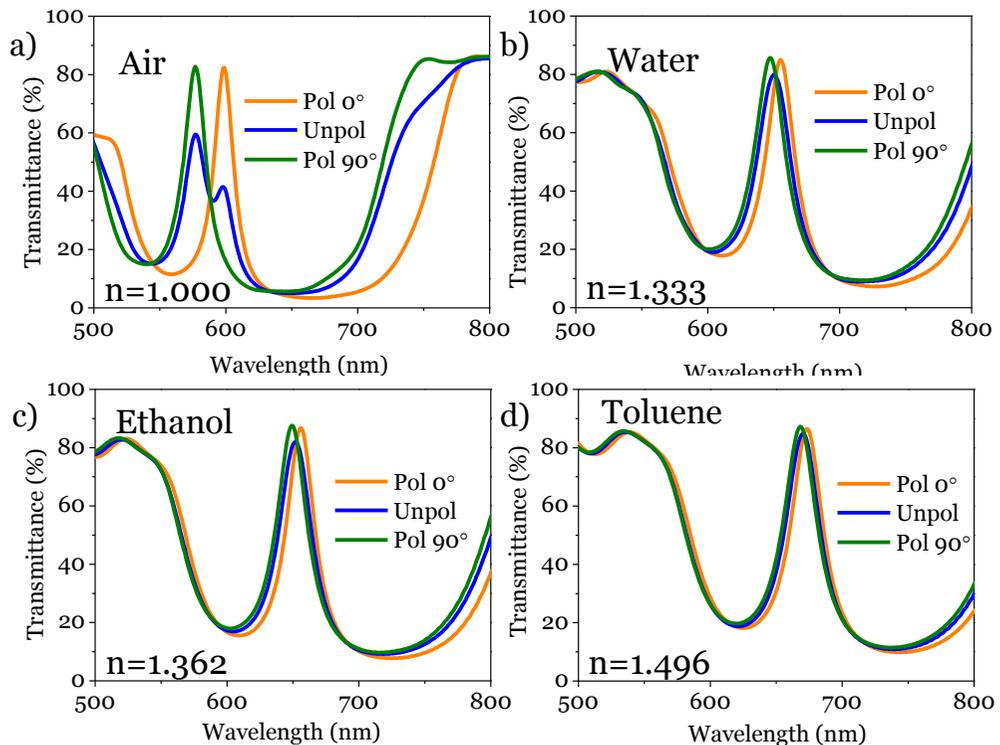
**Figure 7.7.** Espectro de transmisión óptica en torno al pico resonante para las MB a) *inclinada*, b) *zigzag*, c) *vertical* y d) *quiral*. El ángulo  $\phi$  representa el ángulo que forma el plano de polarización de la luz con respecto a la dirección perpendicular al flujo de material durante el crecimiento (línea roja en la Figura 7.6.)

Debido a la presencia del este apilamiento lateral de nanocolumnas, las microestructuras *inclinada* y *zigzag* se comportan como retardadores ópticos o láminas cuarto de onda<sup>35</sup>. Con el objeto de investigar el carácter retardador de la MB *zigzag*, en la parte inferior de la **Figura 7.8** se puede observar su respuesta óptica cuando se orienta formando  $45^\circ$  con respecto al eje de polarización de la luz entre polarizadores cruzados y alineados. La luz transmitida en este caso reproduce aproximadamente la forma del espectro de la MB y muestra el carácter retardador de la construcción *zigzag*.



**Figura 7.8.** Sintonización optofluídica del carácter retardador de la MB *zigzag*. Espectros de transmitancia óptica registrados con la muestra girada  $45^\circ$  con respecto al eje de polarización de la luz y situada entre polarizadores cruzados (líneas discontinuas) y alineados (líneas discontinuas).

El siguiente paso de nuestro estudio consistió en estudiar la respuesta optofluídica de la MB *zigzag*. Para ello la encapsulamos en un dispositivo como el de la **Figura 7.2** y estudiamos su respuesta óptica con luz polarizada infiltrándola con distintos disolventes. La **Figura 7.9** muestra como al llenarse los poros, además del desplazamiento a mayores longitudes de onda descrito en el apartado anterior, el carácter birrefringente se atenúa y los picos resonantes de las distintas polarizaciones se acercan. El valor del decrecimiento de la birrefringencia está directamente ligado al índice de refracción del líquido infiltrado.



**Figura 7.9.** Espectros de transmisión óptica de la sintonización optofluídica del comportamiento birrefringente de la MB *zigzag* registrado con luz polarizada y no polarizada. Infiltrada en cada caso con: a) aire, b) agua, c) etanol y d) tolueno.

En la parte superior de la **Figura 7.8** se **verifica** que el carácter retardador de la MB se puede sintonizar mediante la infiltración de líquidos y al igual que en el caso de la birrefringencia, disminuye al aumentar el índice de refracción del líquido infiltrado. Como muestra la figura, al disminuir el carácter retardador de la MB, la transmitancia tras polarizadores cruzados disminuye y tras alineados aumenta de forma proporcional.

El comportamiento descrito de las MB se simuló usando un modelo óptico sencillo que tenía en cuenta la porosidad y los cambios de índice debido al llenado de líquidos, con lo que corroboramos teóricamente nuestras hipótesis experimentales.

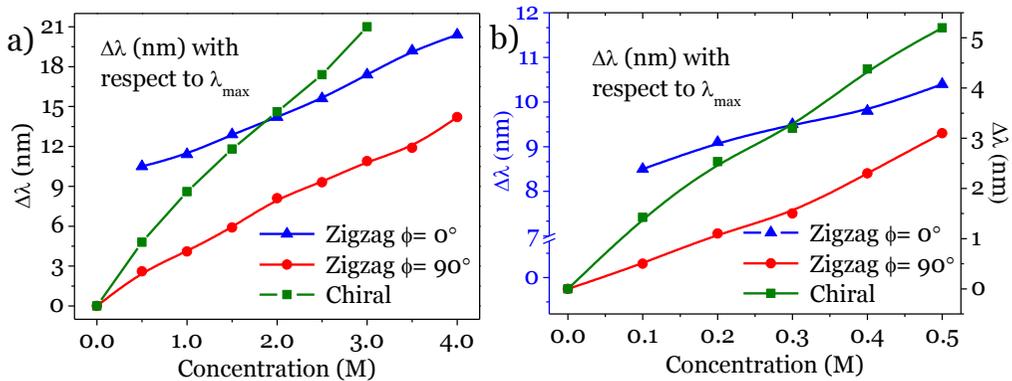
### 7.3. Análisis Optofluídico con Microcavidades de Bragg ópticamente activas preparadas por Deposición a Ángulo Oblicuo.

Una vez desentrañado el comportamiento optofluídico de las MB nanoestructuradas, hemos aplicado este conocimiento para realizar análisis de líquidos. Como la respuesta de nuestras MB depende del índice de refracción del líquido infiltrado, a través de él hemos propuesto tres métodos distintos de análisis usando concentraciones de glucosa.

En esta sección, se han usado tres métodos para analizar nuestras MB con concentraciones de glucosa extrayendo de cada uno de ellos una curva de calibrado que se pueda usar para el análisis de líquidos. Hemos comparado la respuesta optofluídica de la microestructura *quiral* y la *zigzag* estableciendo dos procedimientos de medida a partir del desplazamiento a mayores longitudes de onda que se produce al infiltrar, y un tercero aprovechando la modificación de la actividad óptica de la MB *zigzag*.

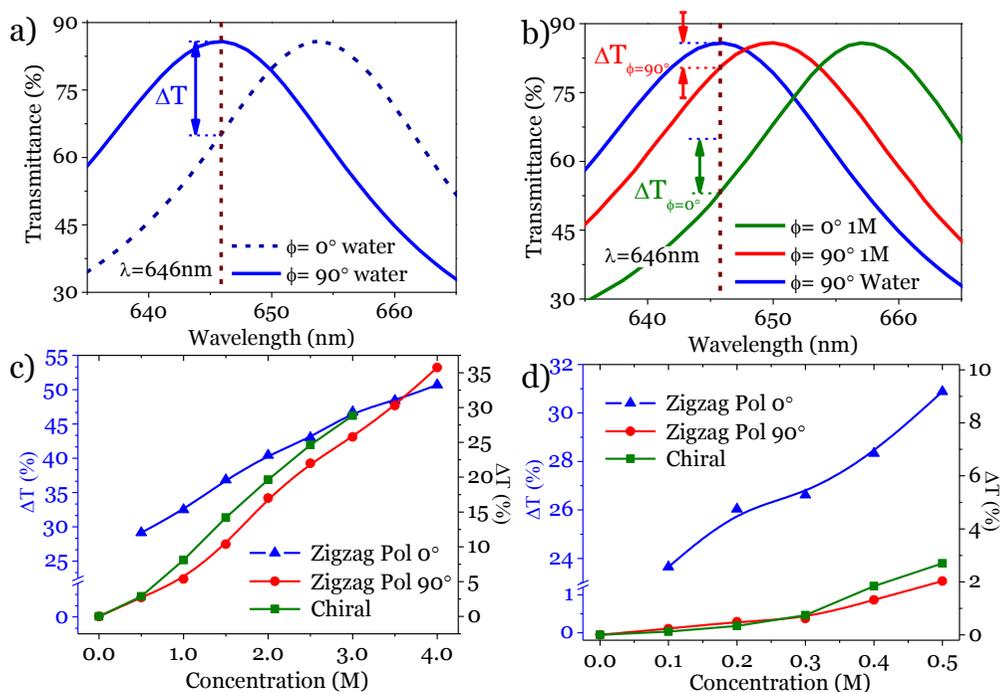
Para este estudio hemos usado dos MB porosas, una con estructura *quiral* (**Figuras 7.1 y 7.6 iv**) y otra con estructura *zigzag* (**Figura 7.6 ii**) fabricadas por PVD-OAD y con la misma distribución de espesores que en los apartados anteriores. Para posibilitar su infiltración y manejo encapsulamos ambas en un dispositivo microfluídico como el de la **Figura 7.2**.

En primer lugar nos vamos a centrar en explotar las posibilidades analíticas de las MB a partir de su espectro de transmitancia óptica. Como veíamos en la **Figuras 7.3, 7.4 y 7.9**, al infiltrar estas MB porosas, el espectro se desplaza hacia mayores longitudes de onda, efecto que se puede rastrear fácilmente siguiendo la posición del pico resonante. En el caso de la MB *zigzag*, seguiremos los picos resonantes que aparecen para cada polarización (**Figura 7.7**), que al acercarse uno a otro como se ve en la **Figura 7.9**, darán respuestas ópticas distintas. La **Figura 7.10** muestra las posiciones de los picos resonantes de la MB *quiral* y de la *zigzag* para las dos polarizaciones frente a distintas concentraciones de glucosa. Como ya se comentó en la **Figura 7.4**, el desplazamiento de los picos presenta una dependencia lineal con la concentración de glucosa debido a su relación con el índice de refracción. Mediante este método se aprecia que el dispositivo con la BM *quiral* es el que presenta mayor *sensibilidad*, definida ésta como la pendiente de la recta.



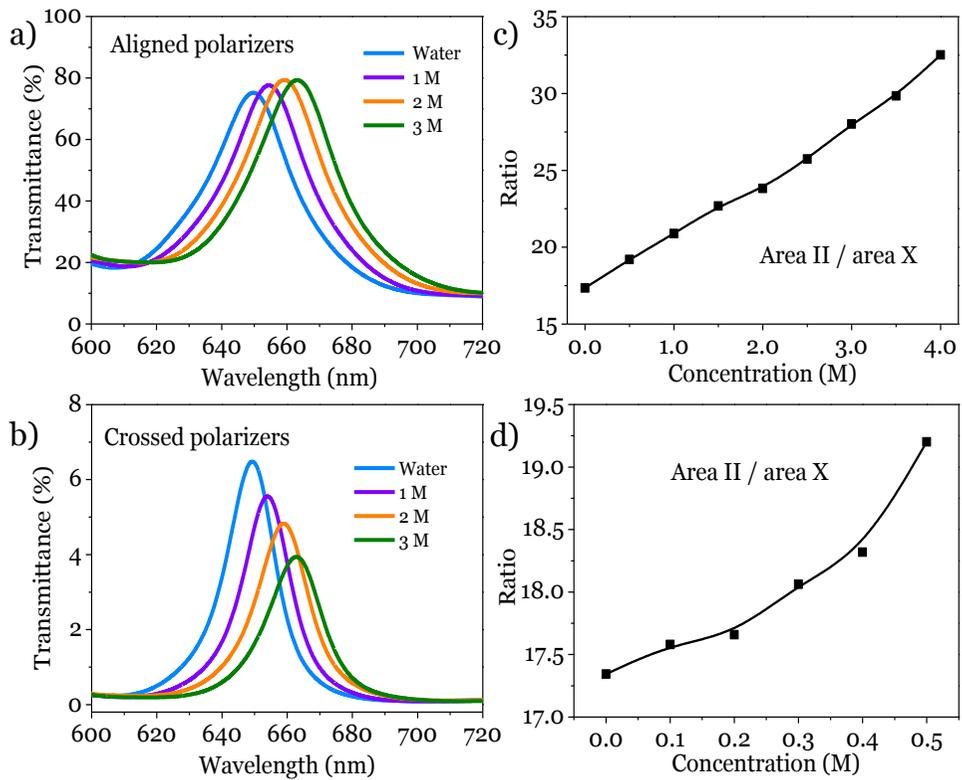
**Figura 7.10.** a) Desplazamiento de los picos resonantes frente a la concentración de glucosa para la MB *quiral* y la *zigzag* para las dos polarizaciones. b) Lo mismo para bajas concentraciones.

Otro método para medir variaciones en el espectro de transmitancia al infiltrar consiste en medir el cambio en transmitancia en una longitud de onda fija, en concreto en la posición del pico resonante. De esta forma se saca partido de la forma escarpada del pico resonante al desplazarse el espectro. La **Figura 7.11** muestra los cambios en transmitancia en la posición del pico resonante para las MB *quiral* y *zigzag*. En el caso de la MB *zigzag* con luz polarizada en la dirección del *apilamiento* ( $\phi=0^\circ$ ), hemos tomado como referencia la longitud de onda del pico de la otra polarización ( $\phi=90^\circ$ ) como se muestra en la **Figura 7.11 a)**. De esta forma, nos hemos situado mediante una referencia intrínseca del espectro en la zona de mayor cambio de la transmitancia al encontrarse en la “ladera” del pico resonante. La **Figura 7.11 b)** muestra cómo, gracias a este cambio de referencia, un pequeño desplazamiento en longitudes de onda supone un desplazamiento considerable en transmitancia. En las **Figuras 7.11 c)** y **d)** se presentan los valores de variaciones en transmitancia con respecto a la concentración de glucosa. La MB *quiral* presenta ligeramente más sensibilidad que la *zigzag* en sus dos polarizaciones. Sin embargo, al analizar bajas concentraciones, la MB *zigzag* para  $\phi=0^\circ$  presenta la mayor sensibilidad gracias a la estrategia seguida para colocarnos en su zona de mayor variación.



**Figura 7.11.** a) y b) Espectro de transmitancia óptica de la MB *zigzag* con agua a) y con una concentración de glucosa 1M para explicar la metodología de media. c) Diferencia en transmitancia con respecto al pico resonante en función de la concentración para la MB *quiral* y la *zigzag* con las dos polarizaciones. d) Igual que c) para bajas concentraciones.

El último método propuesto se basa en la sintonización de la actividad óptica descrita en el apartado anterior por lo que el análisis sólo se ha realizado con la MB *zigzag*. Para ello hemos infiltrado y medido la MB *zigzag* entre polarizadores cruzados y alineados como se muestra en la **Figura 7.12**. La cuantificación de este efecto la hemos hecho a través del cociente entre la cantidad de luz transmitida para polarizadores alineados y cruzados como se puede ver en c) y d). El valor de este cociente frente a la concentración de glucosa describe una curva de calibrado que puede usarse con fines analíticos. Una ventaja de este método reside en que al tratarse de un cociente de intensidades, se evitan desviaciones por posibles inestabilidades de la lámpara y se puede evitar sustituyéndolo por un fotodiodo.



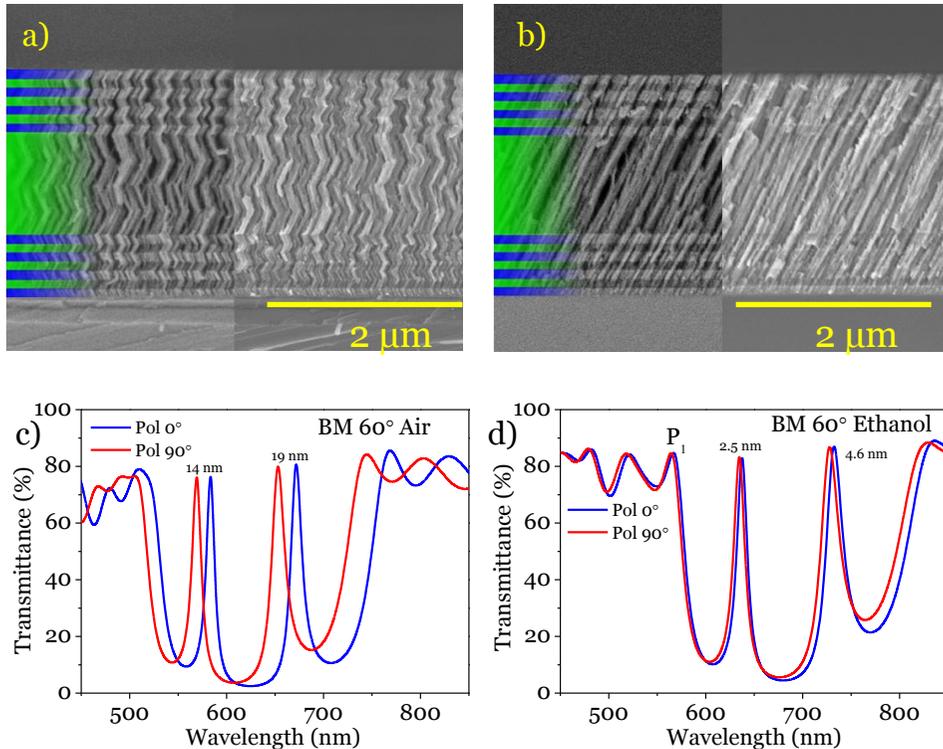
**Figura 7.11.** Espectro de transmitancia óptica de la MB *zigzag* alrededor del pico resonante. La muestra estaba girada acimutalmente  $45^\circ$  y se midió en configuración de polarizadores a) alineados y b) cruzados. c) Cociente entre la intensidad de luz transmitida en configuración de polarizadores alineados con respecto a cruzados frente a la concentración de glucosa. d) Igual que c) para bajas concentraciones.

#### 7.4. Absorción colosal anómala de colorantes infiltrados en Microcavidades de Bragg Planas.

En las secciones anteriores se ha mostrado la utilidad de las MB porosas como transductores para el análisis de líquidos no coloreados. En esta sección vamos a extender el concepto y analizar líquidos coloreados que presenten un coeficiente de extinción alto para ver su efecto en las MB.

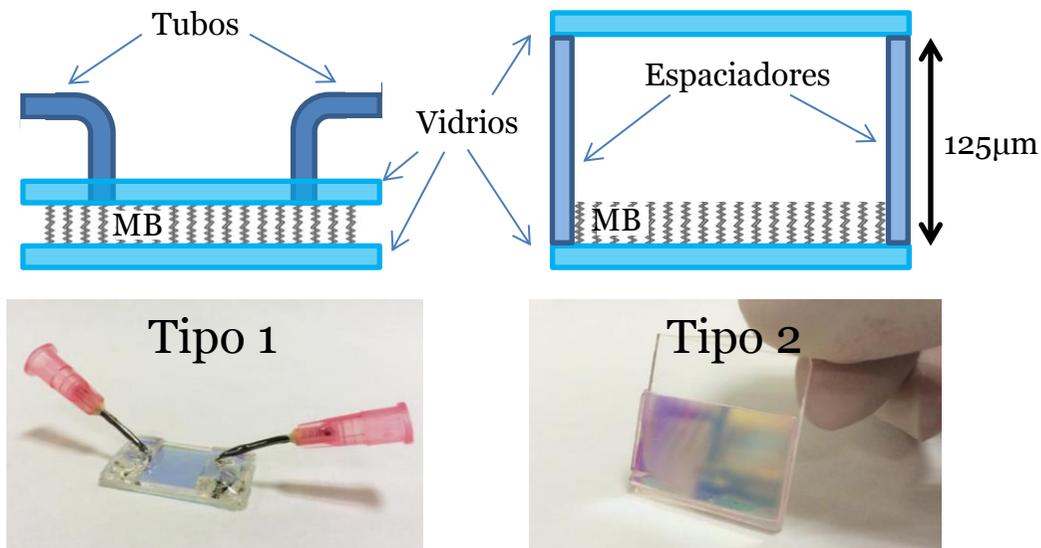
Dado que los colorantes presentan absorción dentro de un intervalo concreto de longitudes de onda, hemos usado MBs con un defecto óptico mayor que los de las secciones anteriores con el fin de obtener más de un pico resonante en la banda de transmisión prohibida. De esta forma, se ha usado la distancia entre los picos resonantes para analizar la absorción situando uno de ellos en la zona de absorción y el otro fuera como referencia. Además del esperado incremento del índice de refracción debido a la absorción del colorante<sup>7</sup>, hemos encontrado efectos resonantes que involucran tanto al colorante como a la estructura fotónica y que dan lugar a una absorción exaltada que se manifiesta mediante un coeficiente de absorción colosal aparente.

En este análisis hemos usado dos MB porosas fabricadas por PVD-OAD, una con estructura *zigzag* y otra con estructura *inclinada* como ya se mostró en la **Figura 7.6**. La MB *inclinada* se creció en un sustrato de mayor tamaño y a una distancia más cercana a la fuente de deposición con la finalidad de obtener un gradiente de espesor en la muestra. Este gradiente de espesor se traduce en una variación de la posición del espectro de la MB hacia mayores longitudes de onda en el sentido del aumento de espesor de la capa. En esta ocasión, los dos apilamientos de 7 capas tienen la misma distribución de espesores que en los apartados anteriores sin embargo, el defecto óptico se fabricó de mayor espesor ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) dando lugar a la aparición de dos picos resonantes en la banda prohibida de transmitancia. La **Figura 7.12** muestra micrográficas SEM de estas construcciones así como la respuesta óptica de la MB *zigzag* con luz polarizada.



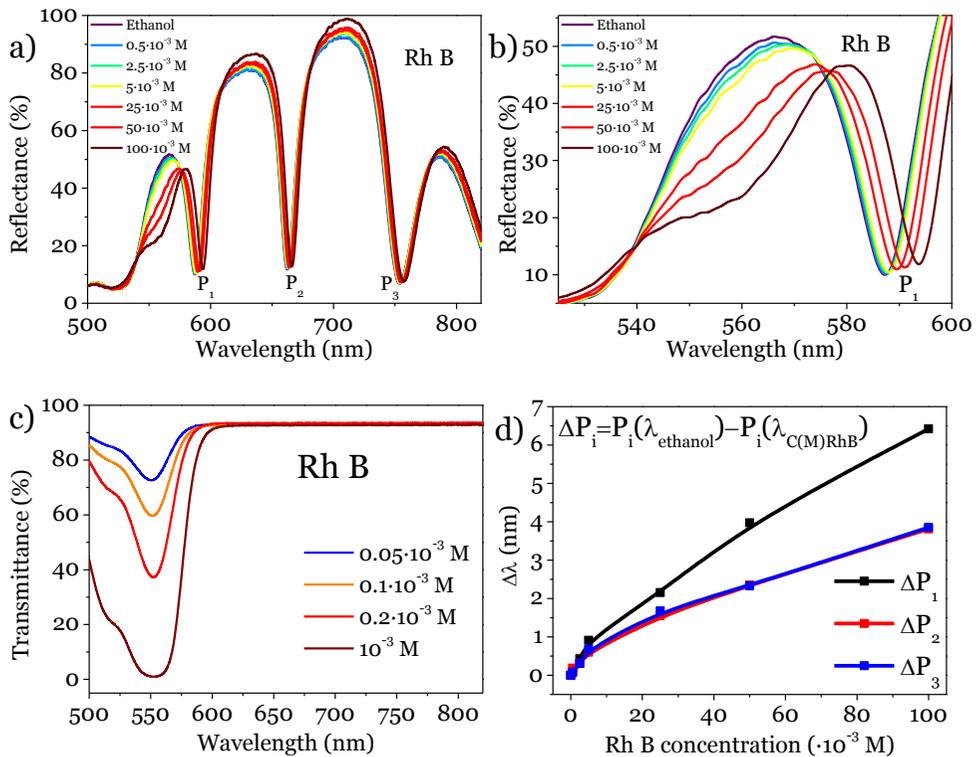
**Figura 7.12** a) y b) Micrografías SEM de las MBs *zigzag* e *inclinada*. c) Espectro de transmisión óptica de la MB *zigzag* con luz polarizada. d) Igual que c) pero infiltrada con etanol.

Para poder analizarlas con líquidos, encapsulamos las MBs en los dos tipos de dispositivos microfluídicos que se pueden ver en la **Figura 7.13**. El *tipo 1*, es como el usado en los casos anteriores (**Figura 7.2.**), y el *tipo 2* es una cubeta de 125 μm de espesor que implementa la MB en una de sus caras.



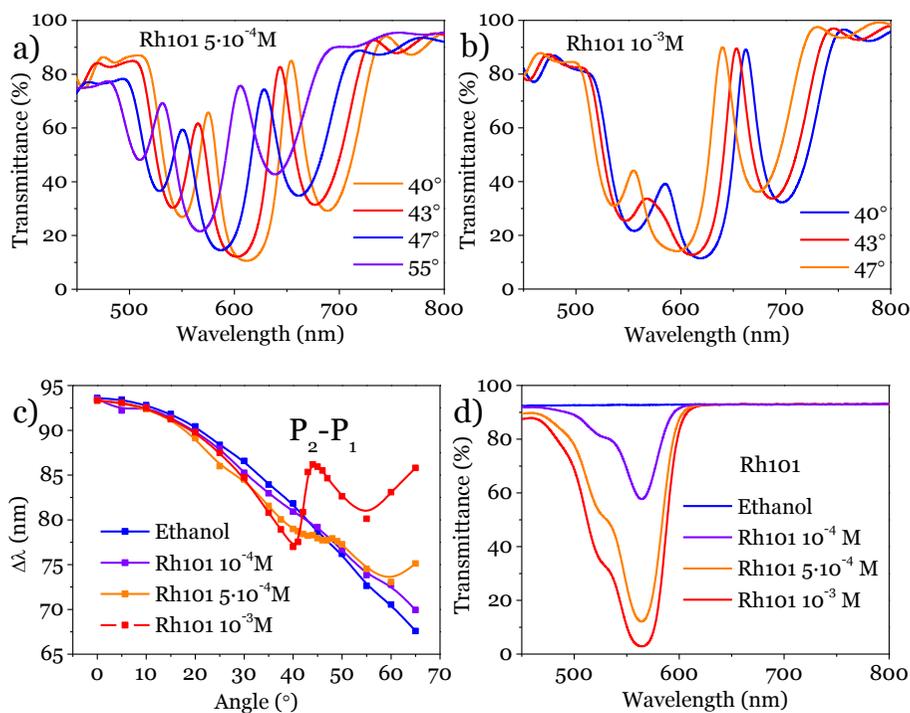
**Figura 7.13.** Esquemas y fotografías de los dispositivos microfluídicos tipo 1 y tipo 2 con la MB incorporada. Nota: el esquema no está a escala real.

En primer lugar, infiltramos la MB *zigzag* con disoluciones de distintas concentraciones de Rhodamina B (RhB) en etanol como se muestra en la **Figura 7.14**. Siguiendo las posiciones de los tres picos resonantes que aparecen en los espectros, vemos que  $P_1$ , que coincide con la zona de absorción de la RhB, presenta un desplazamiento anómalo con respecto a los que muestran los dos otros picos  $P_2$  y  $P_3$  (**Figura 7.14 d**) cuando se aumenta la concentración. Este desplazamiento anómalo indica un incremento del índice de refracción del líquido infiltrado en esta zona del espectro y podrá caracterizarse usando como referencia interna la posición de otro pico resonante del espectro fuera de la zona de absorción del colorante,  $P_2$  o  $P_3$  en este caso.



**Figura 7.14.** a) Espectros de reflectancia óptica de la MB *zigzag* infiltrada con etanol y concentraciones crecientes de RhB en etanol. b) Detalle ampliado de a) alrededor de  $P_1$ . c) Espectro de transmitancia óptica de disoluciones de RhB en etanol. d) Variaciones en la posición de los picos resonantes con respecto a la concentración de las disoluciones.

Para tener una información más detallada de este efecto, hemos recurrido a la respuesta angular de las MB (**sección 7.1**) que permite barrer la zona de absorción del colorante con uno de los picos resonantes, como se presenta en la **Figura 7.15**. En este caso se han usado distintas concentraciones de Rhodamina 101 (Rh101) para tener la absorción localizada en las inmediaciones de uno de los picos resonantes y se ha hecho un barrido angular para cada caso con un dispositivo *tipo 1*. En las figuras a) y b) se puede apreciar una caída en la intensidad del pico resonante de la izquierda al pasar por la zona de absorción del colorante. La figura c) muestra la diferencia de la posición de un pico resonante con respecto al otro y, mientras que para el caso del etanol la curva es monótona decreciente, conforme aumenta la concentración de colorante se produce una oscilación en la curva que sigue las variaciones del índice de refracción debida a la absorción en cada caso.

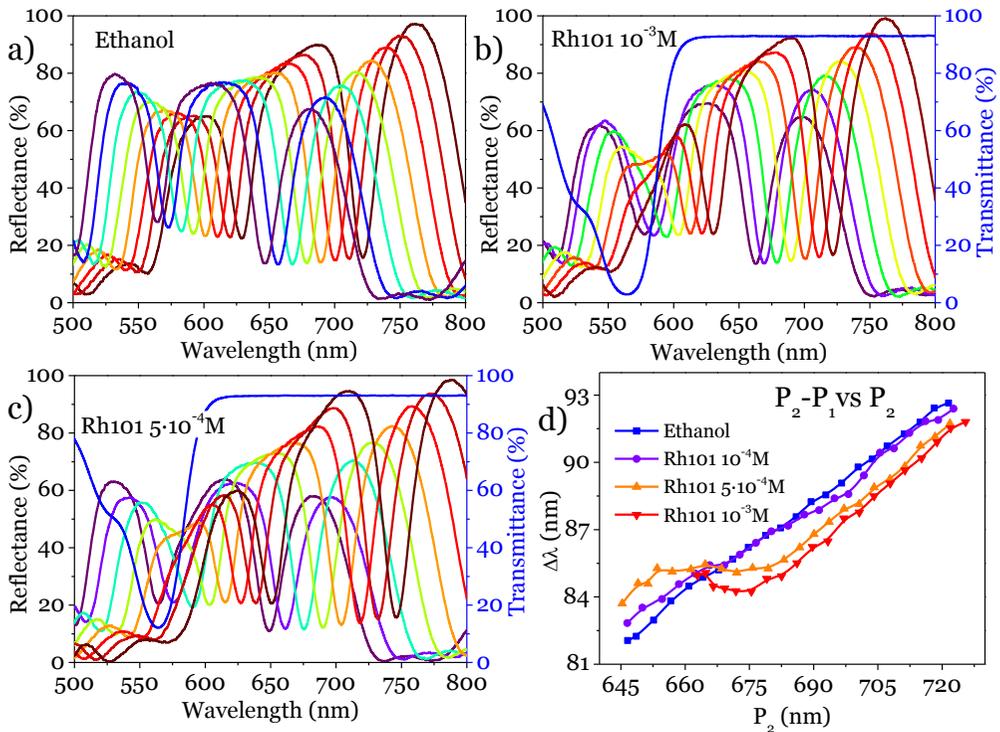


**Figura 7.15** a) Espectros de transmisión óptica registrados para la MB *zigzag* con respecto al ángulo de incidencia de la luz para una concentración de Rh101 de  $10^{-3}$  M. b) Análogo a a) pero para Rh101 de  $5 \cdot 10^{-4}$  M. c) Representación de  $P_2 - P_1$  para los casos estudiados. d) Espectro de transmisión óptica para disoluciones de Rh101 analizadas.

Otra forma de analizar el efecto del colorante consistió en usar la MB *inclinada* que gracias a su gradiente de crecimiento nos proporciona una posición de su espectro distinta en cada punto. De esta forma, un desplazamiento lateral en la posición de la muestra nos proporcionó un barrido con un pico resonante sobre la región con el colorante. Encapsulamos esta MB en un dispositivo *tipo 2* y realizamos su análisis tanto en transmitancia (omitida en este resumen) como en reflectancia, asegurándonos así de medir únicamente el colorante dentro de la estructura fotónica. **La figura 7.16** muestra los espectros de reflectancia de la MB *inclinada* para un barrido de posiciones y distintas concentraciones de Rh101. La figura d) muestra cómo la diferencia entre las posiciones de los picos resonantes siguen reproduciendo la oscilación en los índices de refracción detectada en el análisis angular con la MB *zigzag*.

Los resultados obtenidos mediante los dos métodos se simularon mediante el programa WVASE y se obtuvo que para justificar los desplazamientos de los

picos resonantes, la absorción del colorante tenía que verse exaltada dentro de la MB. Este efecto, que matemáticamente se reproduce como un aumento del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), se atribuye a que la concentración del campo eléctrico de la luz que se produce en la estructura fotónica<sup>8</sup>, provoca una mayor absorción por parte del colorante. El comportamiento del campo eléctrico en el interior de nuestras MB se simuló con el programa Filmstar y se obtuvo que, para las longitudes de onda del pico resonante, se producía una concentración del campo eléctrico que corrobora nuestra hipótesis experimental.



**Figura 5.2.** a)-c) Espectros de reflectancia óptica para varias posiciones de la MB inclinada. Cada espectro corresponde a una concentración distinta de Rh101 como se indica en cada caso. En b) y c) se presentan además los espectros de transmitancia de las concentraciones de Rh101 analizadas medidas en una cubeta de 125  $\mu m$ . d) Representación de  $P_2 - P_1$  frente  $P_2$  para las concentraciones de Rh101 estudiadas.

## 7.5. Referencias.

1. González-García, L., Lozano, G., Barranco, A., Míguez, H. & González-Elipe, A. R. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by glancing angle physical vapour deposition. *J. Mater. Chem.* **20**, 6408–6412 (2010).
2. Lola González-García, J. P.-B. Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO<sub>2</sub> thin films prepared by glancing angle deposition. *Nanotechnology* **23**, 205701 (2012).
3. Gonzalez-García, L. *et al.* Tuning Dichroic Plasmon Resonance Modes of Gold Nanoparticles in Optical Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1655–1663 (2013).
4. van Kranenburg, H. & Lodder, C. Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: a review and new experimental data. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **11**, 295–354 (1994).
5. Stagon, S. P., Huang, H., Baldwin, J. K. & Misra, A. Anomaly of film porosity dependence on deposition rate. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 061601 (2012).
6. Handbook of Optics, Volume I - Fundamentals, Techniques, and Design - Handbook of optics second edition Vol 1 - - Bass M.pdf. at <<http://iate.oac.uncor.edu/~manuel/libros/Optics/Handbook%20of%20Optics%20second%20edition%20Vol%201%20-%20-%20-%20Bass%20M.pdf>>
7. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research.* **110**, (Springer-Verlag, 2005).
8. Nishimura, S. *et al.* Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6306–6310 (2003).

