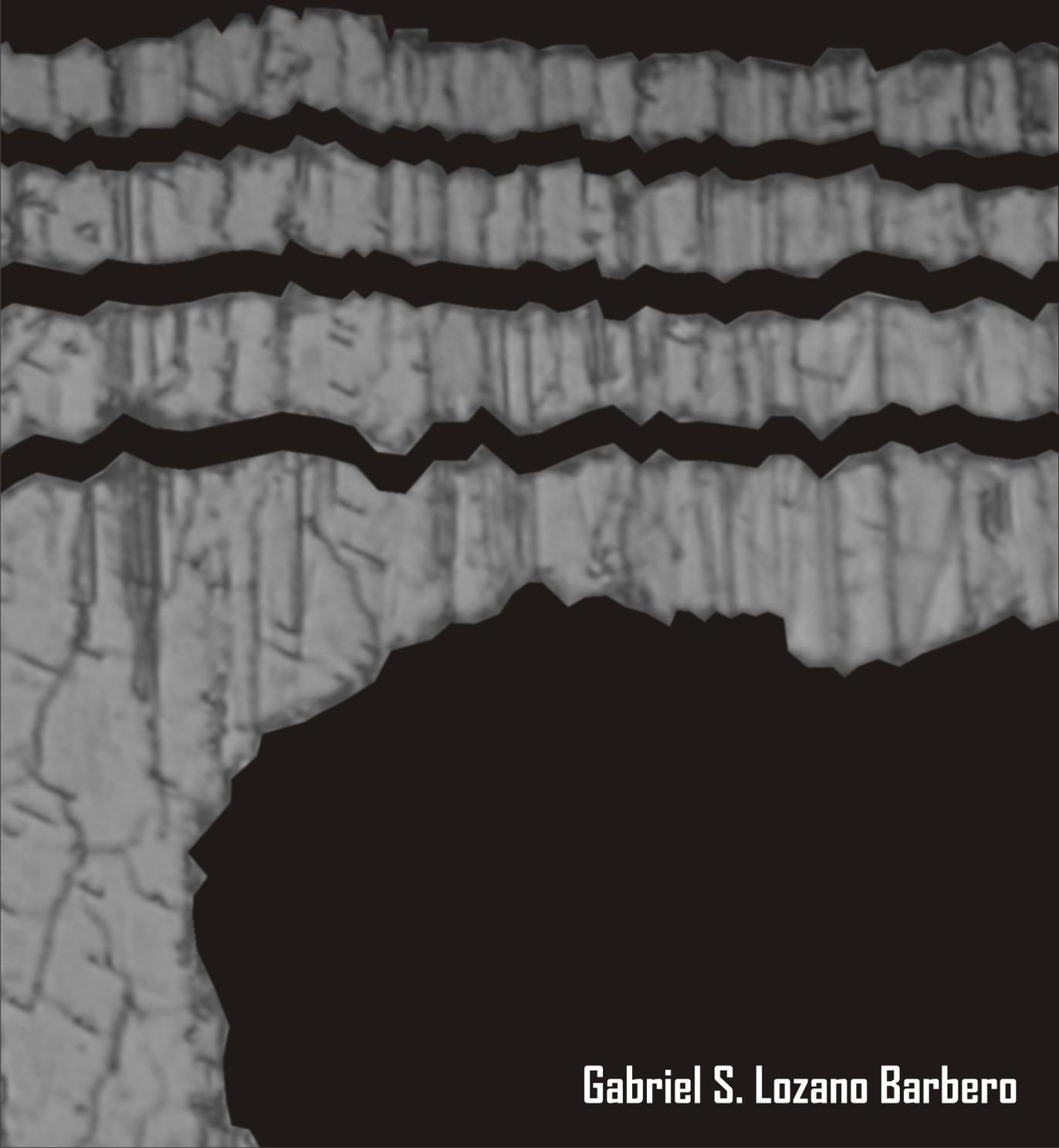


**Análisis del crecimiento y  
las propiedades ópticas en alta energía  
de cristales fotónicos coloidales**



**Gabriel S. Lozano Barbero**





# **Análisis del crecimiento y la respuesta óptica en alta energía de cristales fotónicos coloidales**





# **Análisis del crecimiento y la respuesta óptica en alta energía de cristales fotónicos coloidales**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por

**Gabriel S. Lozano Barbero**

dirigida por

**Dr. Hernán R. Míguez García**

tutelada por

**Dr. Diego Gómez García**

Departamento de Física de la Materia Condensada

Facultad de Física

Universidad de Sevilla

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Sevilla 2010

Tesis doctoral defendida el 17 de Diciembre de 2010 en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y evaluada por:

Luis Esquivias Fedriani  
Luisa E. Bausá López  
Francisco Yubero Valencia  
Antonio J. Sarsa Rubio  
Juan F. Galisteo López

Impreso en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US), Sevilla, España  
Encuadernado en Imprenta San Pablo, Córdoba, España

*A mi familia*  
*A María*



# Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincero y afectuoso agradecimiento a mi director de tesis, Hernán Míguez, por su apoyo, por contagiarme su ilusión, por su dedicación y exigencia, por lo mucho que me ha enseñado durante estos años; es un ejemplo para mí.

Gracias a Diego Gómez García, mi tutor en la Universidad de Sevilla, por su colaboración.

Gracias también a Manuel Ocaña del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), por su disponibilidad y su consejo.

El trabajo que en esta memoria se describe ha podido llevarse a cabo gracias a la colaboración de diferentes expertos. A todos ellos quiero mostrar mi gratitud a continuación.

Especialmente quiero agradecer a Ricardo Depine y a Luis Dorado de la Universidad de Buenos Aires (Argentina). Su contribución ha sido indispensable para llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas complejas de los ópalos artificiales que aquí se presenta. También agradezco a Ricardo por recibirme en su grupo durante mi estancia en la Universidad de Buenos Aires.

A Francisco Jaque, en la Universidad Autónoma de Madrid, porque en colaboración con su grupo hemos realizado los estudios de campo cercano.

A Silvia Ledesma y a Javier Mazzafferri, en la Universidad de Buenos Aires (Argentina), y a Daniel Shinca, en la Universidad Nacional de La Plata (Argentina), por ayudarme a caracterizar, respectivamente, la dependencia angular y espectral de la eficiencia de los modos difractados por cristales coloidales.

A Jordi Martorell, en el Institut de Ciències Fotòniques, y a Muriel Botey, en la Universitat Politècnica de Catalunya, con los que hemos llevado a cabo los estudios de propagación de luz en ópalos artificiales.

A Ángel Barranco y a Francisco Aparicio del ICMS, con los que hemos fabricado y caracterizado defectos orgánicos nanoestructurados y fluorescentes.

I also thank Diederik Wiersma and Geoffrey Ozin for their support and for hosting me in their groups during my stays at the European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy - LENS- (Italy) and the University of Toronto (Canada), respectively.

A todos los integrantes del grupo de Nanomateriales Ópticos. Agradezco especialmente a Agustín, a Silvia y a Mauricio, porque sin su ayuda no hubiera podido escribir esta memoria.

Este trabajo ha sido realizado en su mayor parte en el ICMS, por ello agradezco a quienes han sido sus directores, Asunción Fernández y Alfonso Caballero, por permitirme desarrollar mi actividad investigadora. Igualmente agradezco el apoyo recibido por parte de mis compañeros y del personal técnico y de administración de este centro de investigación.

Por último, mi agradecimiento al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por la concesión de una ayuda para la realización de esta tesis doctoral.

Sevilla, Diciembre de 2010

Gabriel

Los argumentos contra las ideas nuevas pasan en general por tres fases distintas: de No es cierto a Bien, quizá sea cierto, pero no es importante, y finalmente Es cierto y es importante, pero no es nuevo, siempre lo hemos sabido.

SABIDURÍA IMPOPULAR



# Índice

capítulo 1

## Introducción

	7
1 Cristales fotónicos	7
2 Cristales fotónicos autoensamblados	11
3 Propiedades ópticas	16
4 Modelado de la respuesta óptica	18
5 Aplicaciones	19
6 Enero de 2007	22
7 Esta tesis	23
8 Referencias	24

capítulo 2

## Crecimiento

	33
1 Introducción	33
2 Caracterización y modelo	35
3 Crecimiento y calidad estructural	47
4 Conclusiones	49
5 Referencias	50

capítulo 3

## Alta energía

	53
1 Introducción	53
2 Antecedentes del estudio de la respuesta óptica empleando KKR	54
3 Relación entre tamaño de cristal y extinción	63
4 Campo cercano	68
4 Conclusiones	74
5 Referencias	75

capítulo 4

## Difracción

	81
1 Introducción	81
2 Caracterización óptica	82

3	Análisis de la dependencia espectral de la eficiencia de los modos difractados	88
4	Análisis de la dependencia angular de la eficiencia de los modos difractados	94
	5 Conclusiones	99
	6 Referencias	100
capítulo 5		
	<b>Estructura</b>	103
	1 Introducción	103
	2 Análisis óptico de la estructura cristalina fina	104
3	Análisis de la respuesta óptica de los diferentes tipos de apilamiento	112
	4 Conclusiones	115
	5 Referencias	115
capítulo 6		
	<b>Emisión</b>	119
	1 Introducción	119
	2 Generación de luz en el rango de alta energía	120
3	Crecimiento conformal de defectos orgánicos y luminiscentes	123
	4 Conclusiones	129
	5 Referencias	130
anexo I		
	<b>La aproximación de ondas escalares</b>	135
	<b>Conclusiones</b> generales	143
	lista de <b>publicaciones</b>	145

# capítulo 1 **Introducción**

Los cristales fotónicos coloidales son materiales que destacan por la sencillez de fabricación, bajo coste y su potencial desde un punto de vista óptico. Quince años después de que se creara el primero de estos cristales, estas estructuras constituyen por sí solas una disciplina de la fotónica y la ciencia de materiales, empleándose para el estudio fundamental de la interacción de la luz con estructuras tridimensionalmente periódicas y para el desarrollo de innumerables aplicaciones.

En esta tesis se presenta un análisis detallado desde un punto de vista tanto experimental como teórico del mecanismo de autoensamblado por deposición vertical y de las propiedades ópticas que exhiben los materiales fotónicos fabricados mediante esta técnica. En primer lugar se examina la relación entre la dinámica de crecimiento de láminas delgadas de cristal coloidal y la presencia de defectos intrínsecos asociados al método de deposición vertical, el más ampliamente utilizado para fabricar ópalos artificiales. Posteriormente, se lleva a cabo un estudio fundamental de los fenómenos ópticos que tienen lugar cuando la longitud de onda incidente es del orden o menor que el parámetro de red de la estructura periódica, un rango electromagnético extremadamente interesante y complejo en el cual se produce una fuerte interacción entre efectos relacionados con la velocidad de la propagación de la luz, la difracción óptica, el tamaño del cristal, la estructura y las imperfecciones.

## 1 **Cristales fotónicos**

Muchos de los avances que se han producido en el desarrollo de nuestra tecnología han sido consecuencia de un conocimiento más detallado de las propiedades de los materiales. En las dos últimas décadas, ha surgido un profundo interés por controlar las propiedades ópticas de éstos. Si se pudieran fabricar materiales capaces de controlar o manipular el

flujo de luz o fuera posible localizarla en regiones espaciales específicas, sería posible desarrollar láseres sin pérdidas, superlentes, o circuitos integrados en los que fueran los fotones, en lugar de los electrones, los portadores de información.

¿Qué clase de material permitiría tener un control total sobre la propagación de la luz? Pese a que la propagación de fotones en medios periódicos había sido anteriormente descrita,[1] no fue hasta 1987 cuando E. Yablonovitch y S. John propusieron de forma independiente y simultánea, la fabricación de sistemas en los cuales ciertas frecuencias no tuvieran estados fotónicos accesibles.[2,3] La motivación de esta propuesta se encontraba, por un lado, en la posibilidad que ofrecían de inhibir la emisión espontánea de distintos centros emisores ubicados en su interior.[2] Por otro, en el interés que suscitaban los fenómenos de localización de luz, similares a los que tienen lugar para electrones en semiconductores ante la presencia de cierta cantidad de desorden.[3] Los materiales propuestos con este fin se llamaron cristales fotónicos. Cuando la radiación electromagnética incide sobre la superficie de este tipo de estructura o es emitida desde su interior, la interferencia entre las distintas ondas reflejadas en cada interfase entre los medios de diferente índice de refracción da lugar a que ciertos rangos de frecuencias no puedan transmitirse a través del cristal. Para estas energías no hay estados de propagación disponibles en el interior del material y son, por lo tanto, prohibidas.

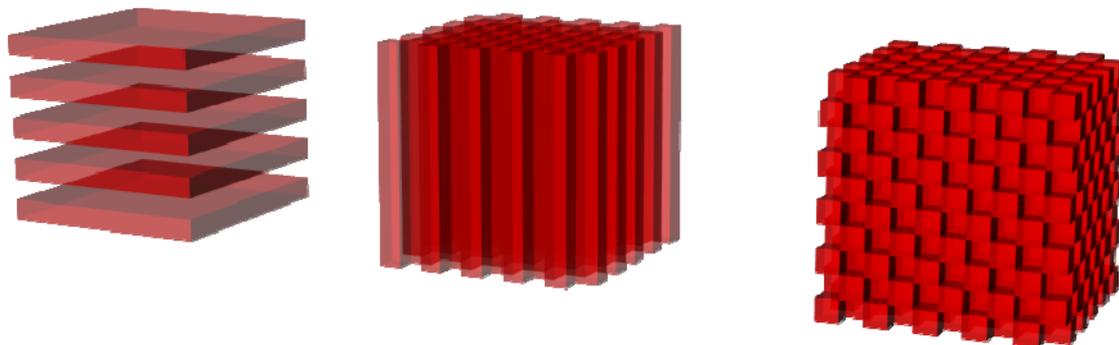


Fig 1. Esquemas de cristales fotónicos 1D, 2D y 3D.

Un cristal fotónico es, por tanto, un material en el que existe una modulación periódica del índice de refracción en una, dos o las tres direcciones del espacio; lo que clasifica los cristales fotónicos en unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D), respectivamente, tal y como se muestra en la Fig. 1. Al igual que los cristales electrónicos tradicionales, los cristales fotónicos se forman a partir de la repetición de un elemento en el espacio, dando lugar a una red cristalina. En estado sólido la periodicidad en el potencial atómico tiene como consecuencia la aparición de bandas electrónicas prohibidas; de manera que los electrones no pueden propagarse con cierta energía a lo largo de ciertas direcciones. La estructura de bandas determina muchas de las propiedades del material. En un cristal fotónico la periodicidad en el índice de refracción tiene un efecto similar: la interferencia que tiene lugar entre los haces reflejado y transmitido en cada interfase de los medios con diferente índice de refracción será constructiva sólo para algunas frecuencias y en algunas direcciones. En un diagrama de bandas fotónicas se

pueden indentificar bandas prohibidas y permitidas, igual que ocurre en un semiconductor para los electrones.

## II Métodos de fabricación

La puesta en práctica de las numerosas aplicaciones previstas para los cristales fotónicos que operan en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético implica la realización de una modulación periódica del índice de refracción en distancias del orden o por debajo de la micra. Con esta intención se han desarrollado distintos métodos de fabricación o se han tomado prestados de otras disciplinas en los últimos veinte años. En este apartado se presentarán algunas de las técnicas más empleadas en la fabricación de cristales fotónicos tridimensionales en el rango óptico. Muchas de éstas se presentan con detalle en varios artículos recientemente publicados.[4-8]

### *Métodos de autoensamblado*

Los cristales coloidales desempeñan un papel fundamental en el mundo de los cristales fotónicos. Esto es debido en gran parte a la calidad óptica que presentan y a la facilidad y bajo coste de su proceso de fabricación, sobre todo comparado con técnicas más sofisticadas como otras que se presentarán a continuación. Así, los métodos de autoensamblado constituyen la técnica más empleada de fabricación de cristales coloidales tridimensionales.[9] Basados en la tendencia natural de las partículas coloidales monodispersas a organizarse en estructuras ordenadas en las condiciones adecuadas, estos métodos representan la mejor opción en cuanto a sencillez de fabricación y coste económico del proceso. La dificultad para modificar la simetría de la estructura y la imposibilidad de controlar los defectos intrínsecos son las principales desventajas de estos métodos. Las láminas de cristal coloidal son también denominadas ópalos artificiales puesto que su estructura se asemeja a la de los ópalos naturales. En 1964, J.V. Sanders analizó la estructura interna de los ópalos naturales -Fig. 2 (a)- y descubrió que estas gemas semipreciosas iridiscentes estaban formados por partículas esféricas de sílice amorfa que mostraban una tendencia clara a ordenarse en una estructura cúbica centrada en las caras,[10] como se muestra en la Fig. 2 (b).

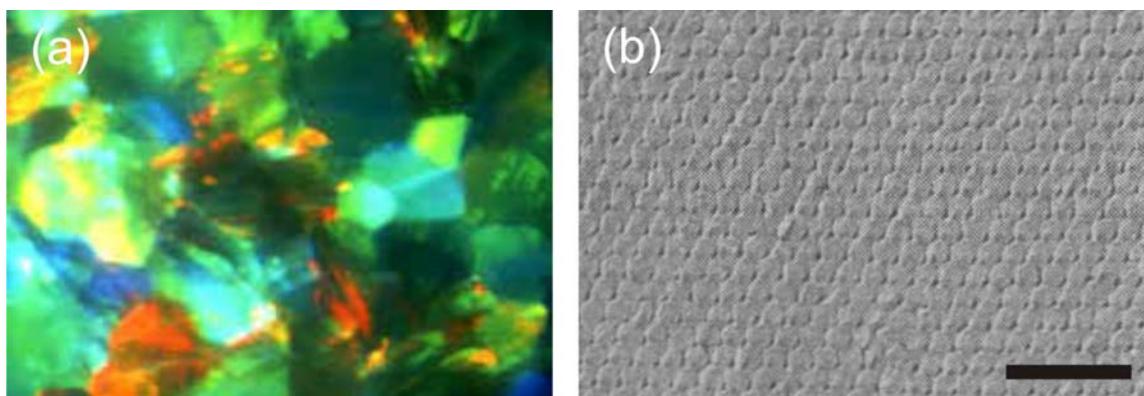


Fig. 2. Micrografías óptica (a) y electrónica (b) de un de un ópalo natural –extraída de la Ref.[10]–. La barra de escala indica 1  $\mu\text{m}$ .

### *Métodos litográficos*

La litografía es una técnica ampliamente desarrollada en el campo de la microelectrónica. Mediante técnicas litográficas se consiguió fabricar por primera vez una estructura, que se predijo debía tener un intervalo de energía prohibido en la región infrarroja cercana del espectro.[11] Estos métodos son bastante versátiles en términos de la simetría de la estructura que a partir de ellos se fabrica. Además, permiten introducir dopantes ópticos de forma controlada. Sus principales desventajas son el coste de la tecnología y el tiempo que se emplea en el proceso de fabricación.

### *Métodos holográficos*

Estos métodos han sido los penúltimos en introducirse y constituyen una técnica prometedora.[12] Mediante la exposición de una resina fotosensible al patrón de interferencia creado por varios haces láser no colineales, es posible crear una distribución periódica en las tres direcciones del espacio de cavidades poliméricas interconectadas. Las estructuras así fabricadas son muy versátiles ya que la simetría cristalina puede modificarse variando los ángulos relativos entre los diferentes haces láser y la forma de la celda unidad dependerá de sus amplitudes relativas y sus polarizaciones. Este método de fabricación permite crear muestras de buena calidad en un tiempo reducido y en principio sólo requiere de un láser, polímero y material óptico de uso común. Sin embargo, presenta problemas de escalabilidad y debido a los materiales empleados, el contraste de índice que presentan estos cristales nunca es demasiado alto. También se han desarrollado versiones simplificadas de esta técnica donde no se requiere que interfieran cuatro haces láser para lograr fabricar una estructura tridimensional.[13,14] Este hecho simplifica el montaje experimental sin desmedro del tiempo de fabricación.

### *Métodos de escritura directa*

Las técnicas descritas en el apartado anterior han posibilitado la aparición de otras donde la resina fotosensible es recorrida por un solo láser pulsado. Estos métodos se denominan de *escritura directa por láser*. Aunque esta técnica es mucho más lenta, con ella es posible fabricar cualquier estructura, periódica o no, y tiene además la ventaja de integrar defectos en la red al mismo tiempo en que se lleva a cabo la escritura. Para ello se focaliza en el interior del material fotosensible un haz láser de pulso ultrarrápido, de manera que la intensidad que se alcanza en el foco es suficientemente elevada como para polimerizar el material debido a la absorción de dos o más fotones, aunque el material sea completamente transparente para la frecuencia fundamental del láser.[7] Usando estos métodos se han fabricado las más diversas estructuras.[15,16]

Se han desarrollado muchos métodos alternativos para la fabricación de cristales fotónicos 3D, como por ejemplo las basadas en el bombardeo de iones,[17] en la escritura directa con tinta[18,19] o en la manipulación robótica.[20] Sin embargo, ninguno ha tenido la repercusión de los que se han mencionado anteriormente.

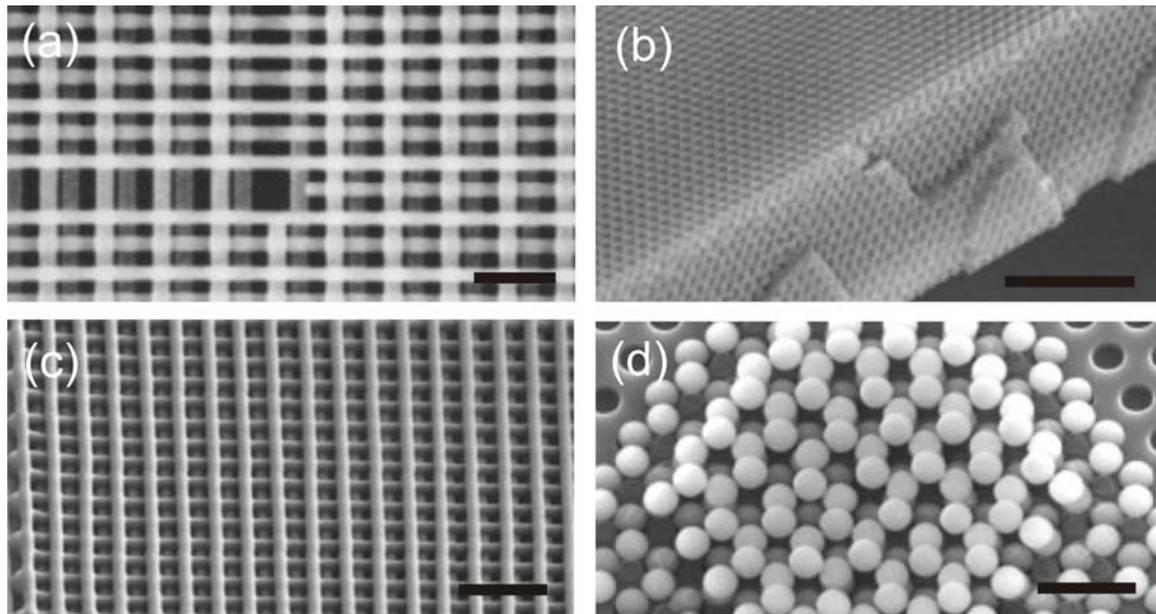


Fig. 3 Fotografías de SEM de cristales fotónicos 3D fabricados mediante (a) litografía electrónica, (b) holografía, (c) escritura directa con tinta y (d) manipulación robótica. Extraídas de las Refs. [11], [12], [18] y [20], respectivamente.

El objeto de esta tesis es estudiar el crecimiento, la estructura y las propiedades ópticas complejas de los ópalos artificiales preparados empleando el método de autoensamblado inducido por evaporación (EISA, del inglés *evaporation induced self-assembly*).[21] Estos materiales son un tipo particular de cristales fotónicos 3D formados a partir del autoensamblado de partículas esféricas. Por esto, a continuación, se dedicará un apartado a describir en profundidad el proceso de autoensamblado en general y el método EISA en particular.

## 2 Cristales fotónicos autoensamblados

El autoensamblado es el proceso de organización, reparación o fabricación de un sistema o estructura sin la intervención de ningún elemento externo. Este fenómeno afecta a sistemas muy diferentes y a distintas escalas,[22] principalmente en la reparación de tejidos orgánicos, la fabricación de nanosistemas orgánicos y la aparición de nuevos organismos.

Los materiales autoensamblados han atraído la atención de los científicos en los últimos años, especialmente en la nanoescala. El motivo principal tiene que ver con el hecho de que para ejercer control en la escala nanométrica son necesarias técnicas muy sofisticadas, siendo además la mayoría muy costosas. Los materiales nanoestructurados son en general difíciles de llevar a cabo y por esta razón el autoensamblado hace posible la fabricación de sistemas en los que la estructuración y el ordenamiento surgen sin necesidad de emplear técnicas sofisticadas. Apoyados en este mecanismo, los científicos de materiales se han puesto a trabajar de manera entusiasta en sistemas ordenados como los cristales fotónicos, un campo que ha ido creciendo paulatinamente durante los últimos

veinte años al mismo tiempo que nuevas técnicas de fabricación han posibilitado el diseño de materiales con propiedades ópticas específicas.[23]

## 2.1 Elementos constructivos

Las estructuras fotónicas autoensambladas fundamentalmente comprenden a los cristales fotónicos y a los recientemente propuestos vidrios fotónicos[24] y están compuestas por elementos de forma y tamaño idénticos. Por este motivo, el primer requerimiento para conseguir estructuras fotónicas autoensambladas de buena calidad es contar con elementos constructivos monodispersos.

Existen diversos métodos químicos para sintetizar materiales en forma de partículas uniformes en forma y tamaño.[25,26] Sin embargo, probablemente son esféricas las partículas monodispersas más ampliamente empleadas cuando se persigue fabricar una estructura ordenada.

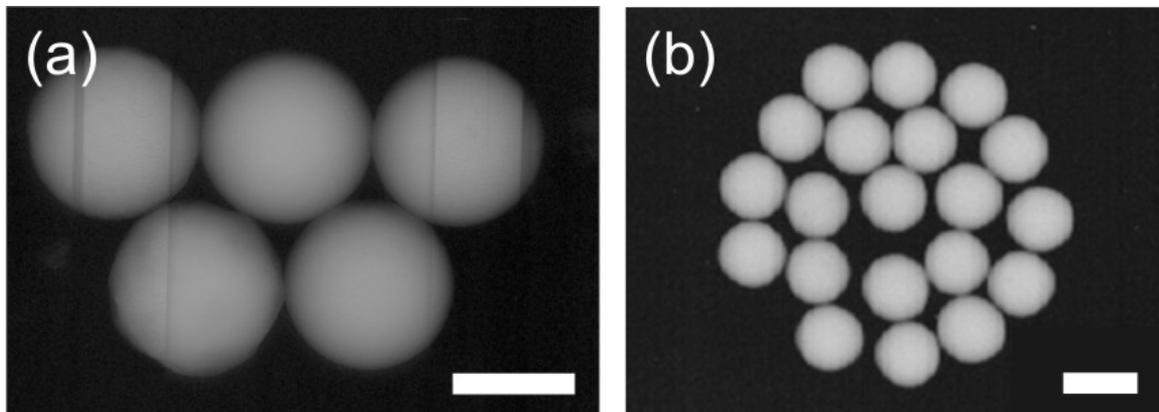


Fig. 4. Micrografías electrónicas de esferas monodispersas de (a) poliestireno de 745 nm y (b) sílice de 450 nm de diámetro. Las escalas representan 500 nm.

### *Esferas orgánicas*

De entre los materiales usados para fabricar ópalos artificiales, los más ampliamente empleados son los polímeros, principalmente el poliestireno -ver Fig. 4 (a)- y el polimetilmetacrilato. Para la preparación de estas esferas se han desarrollado una gran cantidad de técnicas basadas en la polimerización,[27] aunque desde diferentes enfoques.[28-31]

### *Esferas inorgánicas*

Aunque las esferas orgánicas han demostrado una alta versatilidad para muchas aplicaciones, en algunos casos son necesarios materiales inertes química y térmicamente. Para este cometido los compuestos inorgánicos son los más indicados ya que generalmente soportan altas temperaturas y poseen propiedades químicas muy diferentes a las de los compuestos orgánicos. De entre ellos el óxido de silicio o sílice ( $\text{SiO}_2$ ) es el más empleado. El método más conocido para sintetizar esferas monodispersas de  $\text{SiO}_2$  fue originalmente desarrollado por Stöber *et al.*[32] y consiste en la hidrólisis, catalizada básicamente y en un medio alcohólico, de un alcóxido de silicio  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en donde el radical OR es de la forma general  $\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ . La hidrólisis se produce mediante un ataque

nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio del alcóxido, lo cual da lugar a moléculas  $(RO)_nSi(OH)_{4-n}$ , que reaccionan con otras moléculas del mismo tipo, formándose enlaces siloxano y condensándose alcohol o agua en la disolución. El crecimiento de cadenas de sílice, como resultado de las reacciones de condensación, provocan la aparición de pequeños núcleos (de tamaño inferior a los 5 nm), que se agregan hasta formar partículas esféricas y altamente monodispersas de tamaños comprendidos entre los 200 nm y los 600 nm. En la Fig. 4 (b) se muestra una micrografía electrónica de algunas esferas crecidas empleando esta técnica. Para sintetizar esferas mayores se emplea una técnica basada en el recrecimiento de esferas pequeñas.[33]

## 2.2 Autoensamblado de estructuras ordenadas

Generalmente el proceso de autoensamblado se analiza desde la perspectiva de estructuras ordenadas como los cristales fotónicos. En este caso, el objetivo del procedimiento es la optimización de las condiciones de preparación para obtener un cristal de alta calidad, orientación controlada, buenas propiedades mecánicas, etc., donde minimizar el desorden residual es una misión de capital importancia. No obstante, nunca es posible eliminarlo por completo y siempre existen defectos intrínsecos en la estructura. Aunque los vidrios fotónicos no formen parte del objeto de esta tesis, cabe señalar, en contraposición, que para obtener estas estructuras completamente desordenadas, el desafío del método reside en eliminar el orden remanente.

El proceso de autoensamblado de partículas coloidales ha sido profusamente analizado durante las últimas dos décadas desde diferentes puntos de vista.[34] Los primeros trabajos fueron llevados a cabo por Okubo quien centró su estudio en los cristales coloidales (autoensamblado de partículas coloidales de tamaño micrométrico en solución).[35] Pusey estudió los conjuntos ordenados de partículas coloidales,[36] mientras que Nagayama se esforzó en el análisis de los sistemas bidimensionales (monocapas coloidales).[37,38] Por un lado este proceso sirve como modelo para estudiar la formación de cristales atómicos,[39] defectos[40] o propiedades mecánicas.[41] Por otro, las estructuras tridimensionales basadas en el autoensamblado de esferas coloidales (ópalos artificiales) fueron usadas por primera vez por Astratov *et al.*, a mediados de los años noventa, como método natural para fabricar cristales fotónicos tridimensionales que operasen en el rango óptico.[42]

Durante los últimos años se han desarrollado diversos métodos para realizar estructuras tridimensionales con propiedades de cristal fotónico. El primer método empleado para ordenar partículas coloidales fue la sedimentación natural de esferas de sílice dispersas en una suspensión coloidal diluida. Esta técnica consiste, básicamente, en la deposición por efecto de la gravedad de partículas coloidales monodispersas sobre un sustrato plano.[43] El sedimento depositado constituía el ópalo artificial; esferas de tamaño micrométrico ordenadas en una estructura cristalina cúbica centrada en las caras.[44] A grandes rasgos estos ópalos presentaban poca estabilidad mecánica, estaban formados por varias centenas de monocapas de esferas, la presencia de gran cantidad de defectos intrínsecos empeoraban sus propiedades ópticas y tardaban mucho en crecer, ya que era necesaria

una velocidad de sedimentación muy lenta para obtener un depósito ordenado. Sin embargo mediante esta técnica se consiguieron observar por primera vez las propiedades ópticas asociadas a un cristal fotónico[45] y sigue teniendo interés en otras disciplinas, como la cromatografía.[46,47] Más tarde se propusieron alternativas al método de sedimentación natural basadas en la electroforesis,[48] o el confinamiento donde los efectos de la gravedad se minimizan mejorando la calidad cristalina y haciendo posible el ordenamiento de esferas de hasta una micra.[49]

#### *Método de deposición inducida por evaporación*

El método más empleado hoy en día es el método EISA, también conocido como método de deposición vertical o de deposición convectiva, desarrollado en 1999 por Colvin *et al.*[21] Esta sencilla técnica consiste en la inmersión de un sustrato en una dispersión coloidal a temperatura y humedad controladas. De esta manera, la evaporación de la fase líquida impulsa a las esferas que se acumulan en el menisco de la suspensión. Este método proporciona un relativo control sobre el número de planos de esferas que componen un cristal fotónico. Con él es posible fabricar materiales que presentan una calidad estructural sin parangón si se compara con los métodos desarrollados con anterioridad, incluso para esferas mayores de 1 micra, si éstas son de polímero. La Fig. 5 (a) muestra una fotografía de un cristal fabricado por este método. En la Fig. 5 (b-c) se pueden observar micrografías electrónicas del corte transversal y la superficie, respectivamente, de uno de estos cristales. Para ordenar esferas mayores de sílice se han desarrollado mejoras de este método.[50]

Recientemente, empleando modelos cinéticos, se ha analizado en detalle el papel que desempeña el flujo de solvente en este proceso y se ha encontrado un comportamiento anisótropo de éste que contribuye a que las esferas se ordenen según una red FCC.[51] Anteriormente al comienzo de esta tesis, se llevaron estudios del grosor del cristal y se encontró que, empezando por un plano de esferas, éste aumenta constantemente con el tiempo conforme el solvente se va evaporando hasta alcanzar un grosor de equilibrio.[52] El valor de este grosor viene determinado por las propiedades del menisco, las cuales dependen de la temperatura, la tasa de evaporación (la humedad y la presión de vapor), la tensión superficial del líquido y la concentración del coloide. En las primeras etapas del proceso de autoensamblado, cuando sólo unas cuantas capas de esferas se han depositado, un trabajo muy reciente ha estudiado el crecimiento epitaxial de las monocapas coloidales y la formación de islas.[53] Bajo estas condiciones, también se han encontrado experimentalmente regiones ordenadas según una estructura hexagonal compacta, cúbica compacta o una mezcla de ambas. [54] Sin embargo, no es nada sencillo entender por qué esto ocurre. La presencia de tal desorden en el apilamiento también ha sido estudiada en ópalos compuestos por un mayor número de planos, analizando el efecto que estas imperfecciones ejercen sobre la respuesta óptica.[55] La comprensión de todos estos fenómenos es de vital importancia para optimizar el proceso de fabricación.

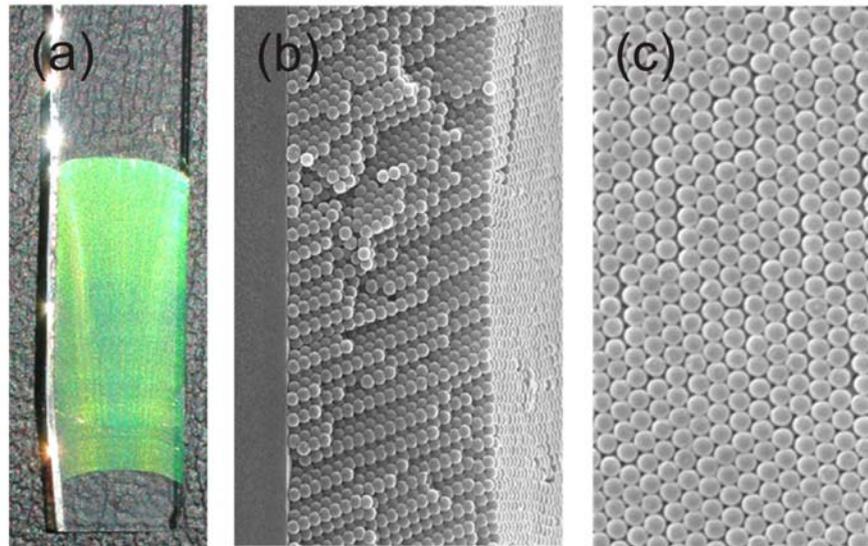


Fig. 5. (a) Fotografía de un ópalo artificial formado por esferas de 200 nm crecido por deposición vertical. Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal (b) y la superficie (c) del cristal mostrado en (a).

Los métodos basados en la técnica Langmuir-Blodget constituyen una ruta alternativa de preparación. En este caso, planos de esferas formados en la interfase aire-líquido[56] pueden ser transferidas a un sustrato para formar estructuras bidimensionales[57] o tridimensionales[58]. Por otra parte, Jiang *et al.* desarrollaron un método para preparar cristales fotónicos coloidales mediante *spin-coating*. [59] Esta nueva técnica permite el crecimiento de ópalos artificiales sobre grandes superficies en poco tiempo. En este caso, se empleaban partículas de sílice en solventes no volátiles fotopolimerizados después de la deposición para proporcionar estabilidad mecánica. La eliminación selectiva de las partículas o el polímero conduce a estructuras porosas que exhiben propiedades de cristal fotónico. Unos años más tarde, nuestro grupo desarrolló una variante de este método para ordenar esferas tanto de sílice como de polímero empleando solventes volátiles.[60] Aunque la calidad óptica de estas estructuras es menor que la de las obtenidas mediante deposición vertical, esta técnica ofrece otras ventajas en términos de fabricación. Este método es rápido y permite cubrir áreas grandes uniformemente. Se ha empleado para infiltrar estructuras fotónicas, fabricar ópalos inversos y se integra con sencillez en dispositivos como los fotovoltaicos.[61] En la Fig. 6 se muestran imágenes de cristales fabricados mediante esta técnica.

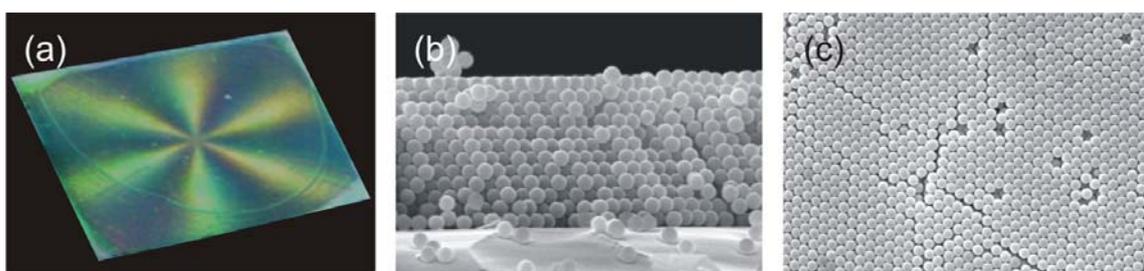


Fig. 6. (a) Fotografía de un ópalo artificial formado por esferas de 500 nm crecido por *spin-coating*. Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal (b) y la superficie (c) del cristal mostrado en (a).

En resumen, en los últimos años se han desarrollado un gran número de métodos diferentes para obtener estructuras autoensambladas que exhiban propiedades fotónicas. Sin embargo, la técnica más apropiada depende en gran medida del fin con el que se haya fabricado cada cristal en cuestión.[62,63] En general, el método de deposición vertical proporciona la más alta calidad óptica y por tanto es el más indicado cuando el objetivo analizar alguna propiedad óptica fundamental. Sin embargo, en algunos casos el método de *spin-coating* ha proporcionado mejores resultados. Por este motivo, es el método empleado para las estructuras cuyas propiedades se analizaron durante mi tesis doctoral y que en esta memoria se exponen.

## 3 Propiedades ópticas

La propagación de una onda a través de un medio se caracteriza por la relación de dispersión (*i.e.* relación entre la frecuencia y el vector de ondas). En un medio homogéneo, ésta es independiente de la dirección del vector de ondas. Los cristales fotónicos, en cambio, no presentan esta isotropía en la relación de dispersión. Algunas de las propiedades ópticas de un cristal fotónico están directamente relacionadas con su relación de dispersión.[64,65] La relación de dispersión o estructura de bandas fotónicas se calcula empleando conceptos de la física de estado sólido y se ha empleado generalmente para diseñar sistemas con unas propiedades ópticas determinadas, así como para interpretar la respuesta óptica de las estructuras fabricadas.

### 3.1 Propagación de la luz en cristales autoensamblados

Las bandas representan los estados permitidos para los fotones en el interior del cristal fotónico, a semejanza de las bandas electrónicas de un electrón en un semiconductor. Las ondas cuyas energías estén comprendidas en un determinado intervalo de energía prohibida o *gap* fotónico no podrán propagarse a través del cristal debido a la ausencia de estados accesibles en ese rango. Sin embargo, en general, la posición espectral de estos intervalos prohibidos en distintas direcciones no coincide. La posición y anchura de cada intervalo prohibido, dependen de numerosos factores:[44] el parámetro de red, la celda unidad y su geometría o los índices de refracción de los materiales que lo componen son algunos de ellos. Así, por ejemplo, modulaciones periódicas en distancias del orden del milímetro o la micra darán lugar a intervalos prohibidos en el rango de las microondas o el infrarrojo, respectivamente. La radiación de una determinada frecuencia que no puede atravesar el cristal fotónico en una cierta dirección, podrá hacerlo en otra. No obstante, a medida que aumenta el contraste de índices de refracción en un cristal fotónico, la anchura de estas bandas prohibidas aumenta. De manera que, si el contraste es suficientemente alto y la geometría de la estructura es la adecuada, puede producirse el solapamiento de los intervalos prohibidos de las distintas direcciones, dando lugar a otro intervalo prohibido cuyo rango de frecuencias no depende de la dirección de propagación en el cristal. Los cristales fotónicos que presentan esta característica poseen intervalo prohibido completo (PBG, del inglés *photonic band gap*);[66] en caso de que el solapamiento no se produzca, el material presenta intervalos pseudoprohibidos.

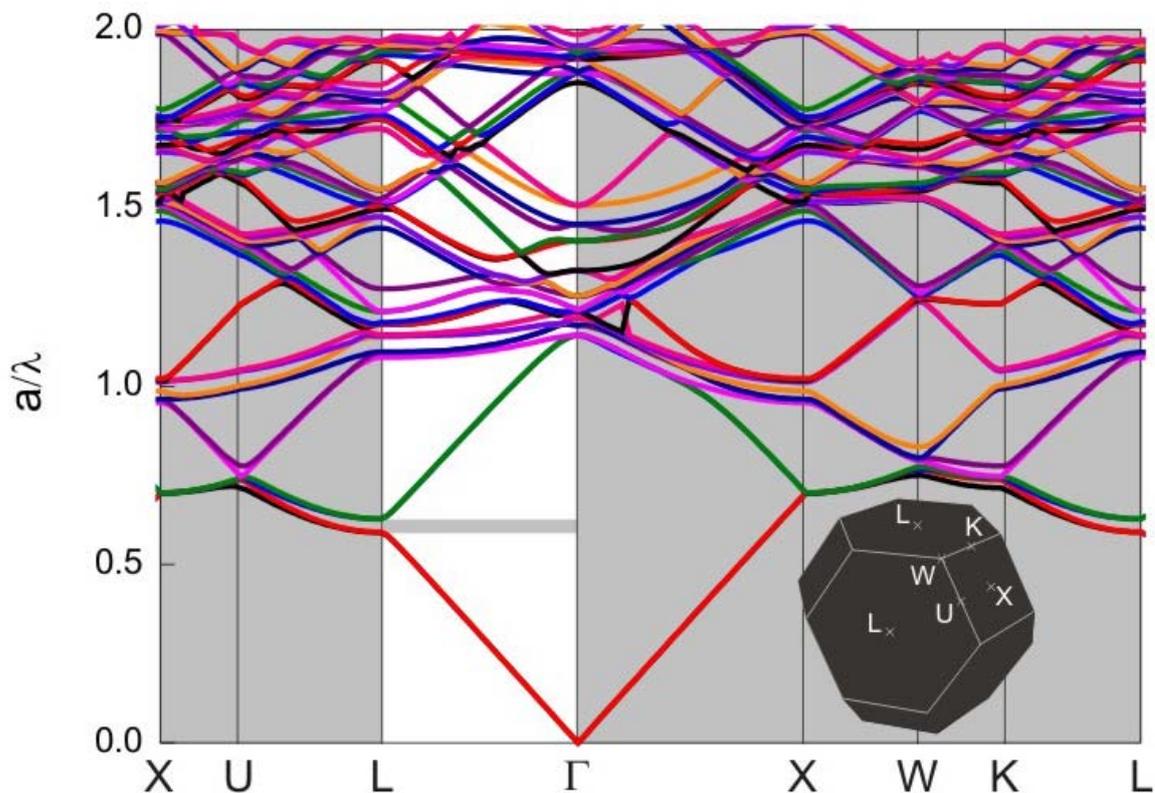


Fig. 7. Estructura de bandas calculada para un cristal fotónico tridimensional formado por esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5$  (como la del poliestireno), ordenadas según una red cúbica compacta y rodeadas de un medio de constante dieléctrica  $\epsilon_m=1$  (aire).

En la región de baja energía, la relación de dispersión del cristal es prácticamente lineal. Por tanto, en este rango energético el material se comporta como un medio homogéneo, siendo posible describir la respuesta óptica del material fotónico empleando un índice de refracción efectivo.[67] A frecuencias superiores aparece un intervalo de energía prohibida, tal y como se muestra en la Fig. 7. Para una estructura cúbica compacta, el primer intervalo prohibido se abre en la dirección  $\Gamma$ -L del espacio recíproco. En sistemas reales la transmisión para frecuencias comprendidas en este rango está fuertemente inhibida, lo cual da lugar a una caída en el espectro de transmisión y a un pico en el de reflexión. De esta manera, los espectros de transmisión y reflexión se emplean regularmente como herramienta para probar las propiedades ópticas de los cristales fotónicos. Los primeros trabajos sobre cristales coloidales,[68] ópalos artificiales[42] y ópalos inversos[69] utilizaban los espectros de transmisión y reflexión para localizar el intervalo prohibido en las inmediaciones del punto L en el espacio recíproco. Además, los espectros de reflectancia se han usado para identificar la región de alta energía[70] e incluso la presencia del PBG en ópalos inversos.[66,71]

Sin embargo, los cristales reales son estructuras finitas y presentan imperfecciones. Aunque la estructura de bandas del cristal proporciona elementos útiles para la descripción de la propagación de la luz a su través, debido a que para su cálculo se supone

el cristal infinitamente periódico y perfecto, se hace insuficiente para analizar las propiedades ópticas que las estructuras reales presentan. En concreto, el estudio pormenorizado de las propiedades ópticas que caracteriza a los ópalos artificiales cuando la longitud de onda incidente es del orden de la periodicidad de la red es todo un desafío y requiere de una descripción teórica más precisa.

## 4 Modelado de la respuesta óptica

Predecir la respuesta óptica de los materiales fotónicos es un aspecto de capital importancia. Las herramientas teóricas y los modelos simplificados obtenidos en los últimos años han permitido el desarrollo de nuevas técnicas numéricas capaces de satisfacer los requerimientos de estabilidad, velocidad y precisión necesarios para simular el comportamiento de la luz al interactuar con sistemas fotónicos complejos.

A continuación se describen algunas de las técnicas de cálculo empleadas para predecir el transporte de la luz a través de materiales fotónicos.[72] Generalmente, los métodos numéricos se dividen en dos categorías, en función de que se desarrollen en el dominio del tiempo o de la frecuencia. Los primeros consideran la evolución espacio-temporal de los campos electromagnéticos, mientras que los últimos determinan la distribución espacial de los campos a una frecuencia concreta.

Entre los métodos en el dominio del tiempo,[73] el más potente y ampliamente usado es el de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, del inglés *finite-difference time-domain*).[74] El método FDTD discretiza las ecuaciones de Maxwell dependientes del tiempo, utilizando aproximaciones de diferencias centrales en las derivadas parciales de espacio y tiempo. Las ecuaciones en diferencias finitas resultantes se resuelven de la siguiente manera: primero las componentes del vector del campo eléctrico en un volumen del espacio en un instante de tiempo dado y después las componentes del vector de campo magnético en el mismo volumen espacial para el siguiente instante de tiempo; el proceso se repite una y otra vez hasta que el comportamiento del campo electromagnético haya evolucionado completamente. El método es relativamente fácil de implementar y existen versiones del código comerciales y disponibles de manera gratuita. En principio, su precisión y aplicación sólo están limitadas por los recursos computacionales y el tiempo. Se ha usado para estudiar desde un punto de vista teórico, entre otros, fenómenos no lineales[75] y láser[76] en cristales fotónicos.[77] La mayor desventaja de este método reside en la necesidad de emplear enormes recursos computacionales para resolver de manera precisa problemas que involucran varias longitudes de onda. Por otro lado, es vital tener extremo cuidado en la imposición de condiciones de contorno *ad-hoc*, ya que por su naturaleza este método sólo puede resolver recintos acotados para obtener soluciones aceptables desde un punto de vista físico. MEEP (*MIT Electromagnetic Equation Propagation*) es un programa, basado en el método FDTD y los resultados presentados en la Ref.[78], disponible de manera gratuita y accesible en la web del MIT.[79] El código sirve para resolver problemas de emisión electromagnética y transporte en el dominio del tiempo. El mismo grupo ha desarrollado un código

complementario conocido como MPB,[80] útil para calcular estructuras de bandas de cristales fotónicos bidimensionales y tridimensionales.

La herramienta más útil para caracterizar estas estructuras fotónicas es la espectroscopía óptica, tanto en reflexión como en transmisión. El comportamiento óptico se puede entender del siguiente modo: una onda plana incide en el cristal y es difractada por la estructura periódica. Por tanto, es necesario desarrollar modelos de cálculo que tengan en cuenta el acoplamiento de la onda incidente con el cristal fotónico. Si los materiales presentan un comportamiento lineal, la relación entre los diferentes campos incidentes y la respuesta del sistema también es lineal. Dependiendo de la descripción del estímulo y la respuesta, se han desarrollado diferentes elementos de enlace que han sido empleados con éxito en una enorme variedad de cálculos numéricos.[81-83]. Estas técnicas pueden considerar campos propagantes y evanescentes y además permiten incluir efectos no lineales como aquellos que aparecen en muchos problemas de emisión de luz o de campo cercano.[84] Una ventaja de estos métodos es su velocidad y eficiencia. Sin embargo, si el sistema simulado posee una estructura espacial compleja en la escala de la longitud de onda de interés, el número de elementos de la base de funciones necesarios para alcanzar la precisión requerida ha de ser necesariamente muy grande. Por otra parte, introducir efectos no lineales, siendo posible,[85] no es en ningún caso sencillo y lleva asociado inconvenientes que reducen la potencia del método.

En el caso de cristales fotónicos perfectos, es posible resolver las ecuaciones de Maxwell en el dominio de la frecuencia como solución de un problema de autovalores empleando el teorema de Bloch-Floquet.[86] Este método permite obtener la relación de dispersión del cristal así como sus autofunciones asociadas. También es posible llevar a cabo cálculos exhaustivos y precisos de cristales fotónicos finitos, empleando el método de la matriz de dispersión y el teorema de Bloch-Floquet. Este método, conocido como de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR),[87] se ha usado para resolver una amplia variedad de problemas relacionados con las propiedades de transporte en láminas de cristal fotónico. Recientemente, Depine *et al* desarrollaron una variante de este método para modelar desorden en cristales fotónicos introduciendo de manera estadística imperfecciones en forma de dispersión en el tamaño de las esferas y vacantes.[88] Este último es el método escogido en esta tesis para estudiar las propiedades ópticas que los ópalos artificiales presentan en el rango de alta energía, *i.e.* cuando la longitud de onda incidente es del orden de la periodicidad de la red.

## 5 Aplicaciones

La forma tan peculiar en la que los materiales nanoestructurados interactúan con la luz los convierte en una plataforma prometedora para un gran número de aplicaciones en el campo de la fotónica como señalan algunos trabajos recientemente publicados.[89-91] Aunque en muchos casos la calidad óptica de los sistemas aún no han alcanzado el nivel que requiere la tecnología actual, para muchas aplicaciones se han demostrado pruebas de concepto válidas.

Se han diseñado numerosos prototipos que incorporan cristales coloidales. En ellos se hace uso de las variaciones en la respuesta óptica del ópalo ante modificaciones en su estructura y que son perceptibles por el ojo humano. De esta manera se han fabricado sensores de glucosa implementados en lentillas –ver Fig. 8 (a)-,[92] sensores de PH,[93] papeles –ver Fig. 8 (b)- [94] y tintas fotónicas,[95] sensores de huellas dactilares –ver Fig. 8 (c)- [96] o displays –ver Fig. 8 (d)-.[97] Partiendo de la tecnología desarrollada para la fabricación de estas últimas y con el objetivo de acelerar la comercialización de nuevas tecnologías y aplicaciones basadas en el color estructural hace unos años se creó la empresa canadiense Opalux Inc.[98] También se han llevado pruebas de concepto empleando cristales coloidales en los que se ha roto la periodicidad de la red introduciendo un defecto. En este caso, se hace uso de la estrecha ventana de transmisión asociada a dicha alteración de la red para fabricar dispositivos tales como cavidades láser,[99] o sensores.[100,101]



Fig. 8. Imágenes de algunos de los dispositivos basados en cristales coloidales. (a) sensores de glucosa implementados en lentillas, (b) papel, (c) sensor de huellas dactilar y (d) pantalla fotónicos. Extraídas de las Refs. [92], [94], [96] y [97], respectivamente.

En este apartado se presentan con más detalle algunas de las aplicaciones que están siendo exploradas empleando estructuras autoensambladas.

## 5.1 Diseño

Para convertir a los cristales fotónicos autoensamblados en dispositivos sintonizables (*i.e.* que las propiedades ópticas se modifiquen en respuesta a un estímulo externo), puede modificarse la geometría de la red o el índice de refracción de sus componentes, ya que ambos factores determinan su relación de dispersión y por tanto sus propiedades ópticas. La aplicabilidad de tal proceso de sintonización dependerá de si la modificación de la respuesta óptica es reversible o no. Durante los últimos años se han propuesto un gran

número de estrategias para fabricar dispositivos sintonizables explorando diferentes tipos de materiales y estímulos externos.

Una de los primeros intentos fue presentado por Asher *et al.*[102] que investigaron los cristales fotónicos mecanocrómicos cuya respuesta espectral podía ser modificada mediante la aplicación de una fuerza externa. Para ello, construyeron una estructura periódica de partículas coloidales encerrada en una matriz de hidrogel. Aplicando una fuerza en la dirección en que se apilan los planos (111) que constituyen el cristal coloidal, se consigue modificar la distancia que separa estos planos y por tanto desplazar la posición espectral del intervalo prohibido de manera reversible. Estudios posteriores realizados sobre este tipo de materiales,[103] han conseguido ir más lejos logrando un desplazamiento del intervalo prohibido mayor[104] empleando ópalo inversos.[105] Además, es conveniente señalar que modificando la geometría de la muestra bajo una fuerza externa no sólo se consigue alterar la respuesta óptica del material, sino que también es posible controlar la emisión de fuentes de luz situadas en el interior de la estructura,[106] obteniendo así láseres sintonizables.[107] Aprovechando también la respuesta mecanocrómica de estructuras inversas de elastómero, se ha desarrollado un dispositivo biométrico cuya respuesta óptica cambia localmente bajo la presión de una huella digital.[96]

## 5.2 Control de la interacción luz-materia

La relación de dispersión de un cristal fotónico presenta regiones espectrales donde las bandas fotónicas presentan una pendiente casi plana, principalmente para aquellos vectores de onda que se encuentran próximos a los límites de la primera zona de Brillouin y en algunas regiones de alta energía. En estas regiones se produce una interacción más acusada entre la radiación incidente y el cristal fotónico debido a una reducción de la velocidad de grupo asociada a la propagación de la luz a través de la estructura.

Haciendo uso de esta propiedad, Vlasov *et al.* estudiaron la emisión en ópalo artificiales infiltrados con puntos cuánticos y observaron una modificación direccional del espectro de ganancia de los puntos cuánticos relacionada con la estructura de bandas fotónicas.[108] Más tarde, Maskaly *et al.* midieron un aumento en la ganancia óptica espectralmente localizado en los límites del intervalo prohibido asociado al punto L de la red recíproca de una red cúbica compacta.[109] En este rango espectral también se han reportado evidencias de efectos láser.[110,99,111] Recientemente, López *et al.* han logrado modificar drásticamente la emisión de un colorante debido al efecto plasmónico-fotónico asociado al acoplamiento de una lámina de esferas luminiscentes a una superficie metálica.[112] Además de las aplicaciones relacionadas con la generación de luz en medios activos, las regiones de velocidad de grupo reducida también se han empleado para aumentar la generación de segundo armónico en ópalo compuestos por esferas de sílice y silicio[113] y esferas de sílice y granate de hierro e itrio.[114]

Desde su aparición, la mejora de la eficiencia de las celdas solares fue una de las principales aplicaciones potenciales de los cristales fotónicos.[115] En el año 2003 se

integró por primera vez un cristal coloidal en el seno de una celda solar.[116] Unos años después, nuestro grupo de investigación analizó primero teóricamente y después experimentalmente el origen del incremento en la fotocorriente generada reportada en la Ref.[116]. Como resultado del acoplamiento óptico entre una lámina dieléctrica sensibilizada con un colorante y un ópalo artificial surgen modos resonantes parcialmente localizados en la lámina absorbente que aumentan la probabilidad de que los fotones sean absorbidos.[117,61]

## ¶ Enero de 2007

En esta sección se presenta el contexto que da sentido a esta tesis doctoral, se plantean los problemas que se identificaron y que sirvieron como motivación del trabajo de investigación que en esta memoria se expone.

El método EISA se propuso hace más de diez años como alternativa para crecer cristales coloidales de alta calidad.[21] Empleando un método sencillo era posible obtener estructuras monocristalinas de calidad óptica sin precedente, siendo además posible a priori controlar mediante la concentración de las dispersiones de partida y el tamaño de las esferas, el grosor (*i.e.* el número de planos de esferas) del cristal autoensamblado. Desde entonces, un enorme número de grupos de investigación comenzó a fabricar los ópalos artificiales siguiendo este método. Sin embargo, a la par no se desarrolló un modelo exhaustivo que analizara el mecanismo por el cual un cristal coloidal se forma. La ausencia de una herramienta así, impedía el diseño racional de experimentos y debido a este motivo, durante todos estos años los intentos por mejorar la calidad cristalina y por tanto las propiedades ópticas de estos materiales se han basado en el método de ensayo y error. Por esto, uno de los objetivos de esta tesis era llevar a cabo un estudio del proceso de formación de los ópalos artificiales preparados por EISA, con el objeto de descubrir cómo afecta el crecimiento a la estructura y la calidad óptica de estas redes. Con el fin de analizar la dinámica de crecimiento de láminas delgadas de cristal coloidal crecidas por EISA, adaptamos modelos de deposición previamente desarrollados para entender las propiedades estructurales de láminas formadas a partir del secado de una gota de suspensión coloidal sobre un sustrato plano.

A medida que las técnicas de fabricación permitieron mejorar la calidad óptica de los cristales coloidales, fue posible llevar a cabo un análisis espectral fino de la respuesta óptica compleja que estos materiales presentaban a longitudes de onda menores que el parámetro de red, caracterizado por un comportamiento fluctuante de la intensidad de la luz reflejada y transmitida por los ópalos artificiales. Sin embargo, la mera observación de las fluctuaciones que la respuesta óptica presentaba en este rango espectral fue considerada por muchos científicos del campo como una señal inequívoca de la alta calidad óptica de estos materiales. El origen de las fluctuaciones que la respuesta óptica presenta en un rango espectral en el que la propagación de fotones a través del cristal viene determinada por una estructura de bandas fotónica extremadamente compleja suscitó un intensísimo debate que tuvo lugar en los años previos al comienzo de esta tesis doctoral. Así, el otro objetivo primordial de mi trabajo de investigación consistió en llevar

a cabo un estudio fundamental de los fenómenos ópticos que tienen lugar en este rango electromagnético interesante y complejo. Para ello empleamos una herramienta teórica rigurosa, desarrollada por nuestros colaboradores en la Universidad de Buenos Aires, adecuada para describir las propiedades ópticas en este rango de energía.

En mi opinión, encontrar la relación entre el proceso de fabricación y el efecto que los diferentes tipos de imperfecciones ejercen sobre la calidad estructural y las propiedades ópticas es el mayor desafío al que se enfrentan los científicos del campo con objeto de explotar la estructura tridimensional que las redes coloidales presentan y cuyo signo principal y más característico es una respuesta óptica compleja para longitudes de onda menores que el parámetro de red. Esta tesis versa sobre la relación entre crecimiento y estructura y las propiedades ópticas de ópalo artificial fabricados mediante el método EISA. Encontrar solución a estas cuestiones tal vez permita el análisis detallado y la explotación tecnológica de las propiedades ópticas complejas asociadas al orden tridimensional que presentan los cristales coloidales.

## 7 Esta tesis

El trabajo descrito en esta memoria es el resultado de cuatro años de investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla bajo la dirección de Hernán Míguez y versa sobre el crecimiento y las propiedades ópticas de las láminas delgadas de ópalo artificial obtenidas mediante deposición vertical.

En el Capítulo 2 se presenta el primer modelo analítico que describe la dinámica de crecimiento de una lámina delgada de cristal coloidal y se describe la relación entre el crecimiento de estas estructuras autoensambladas y los defectos intrínsecos inherentes al proceso de fabricación.

En el Capítulo 3 se analiza la respuesta espectral de los ópalo artificial cuando la longitud de onda de la radiación incidente es del orden de la periodicidad de la red y se estudia la interacción en este rango energético entre el desorden y el tamaño finito de las estructuras.

En el Capítulo 4 se presenta un análisis de los haces difractados por los ópalo artificial, identificando cada orden de acuerdo con su vector de la red recíproca asociado y midiendo la dependencia espectral y angular de su eficiencia.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados de un análisis óptico de la estructura según la cual se ordenan los ópalo artificial.

En el Capítulo 6 se describe tanto la propagación lenta de fotones y la generación de luz en el rango de alta energía como la modificación de la luminiscencia de un material activo incluido como defecto en un cristal fotónico tridimensional.

## 8 Referencias

- 
- [1] K. Ohtaka, “Energy-band of photons and low-energy photon diffraction”, *Physical Review B* **19**, 5057 (1979).
- [2] E. Yablonovitch, “Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics”, *Physical Review Letters* **58**, 2059 (1987).
- [3] S. John, “Strong localization of photons in certain dielectric superlattices”, *Physical Review Letters* **58**, 2486 (1987).
- [4] C. López, “Materials aspects of photonic crystals”, *Advanced Materials* **15**, 1679 (2003).
- [5] P. V. Braun, S. A. Rinne, F. García-Santamaría, “Introducing Defects in 3D Photonic Crystals: State of the Art”, *Advanced Materials* **18**, 2665 (2006).
- [6] K. Busch, G. von Freymann, S. Linden, S. F. Mingaleev, L. Tkeshelashvili, M. Wegener, “Periodic nanostructures for photonics”, *Physics Reports* **444**, 101 (2007).
- [7] S. Maruo, J. T. Fourkas, “Recent progress in multiphoton microfabrication”, *Laser and Photonic Reviews* **2**, 100 (2008)
- [8] G. von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, I. Staude, S. Essig, K. Busch, M. Wegener, “Three-Dimensional Nanostructures for Photonics” *Advanced Functional Materials* **20**, 1 (2010).
- [9] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, “Opaline photonic crystals: How does self-assembly work?”, *Advanced Materials* **16**, 1393 (2004).
- [10] J. V. Sanders, “Colour of precious opal”, *Nature* **204**, 1151 (1964).
- [11] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan, “Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths”, *Science* **89**, 604 (2000).
- [12] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, “Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography”, *Nature* **404**, 53 (2000).
- [13] N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, C. C. Hsu, C. H. Lin, “Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two beam interference technique”, *Optics Express* **13**, 9605 (2005).
- [14] D. Shir, E. C. Nelson, Y. C. Chen, A. Brzezinski, H. Liao, P. V. Braun, P. Wiltzius, K. H. A. Bogart, J. A. Rogers, “Three dimensional silicon photonic crystals fabricated by two photon phase mask lithography”, *Applied Physics Letters* **94**, 011101 (2009).
- [15] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis, “Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications”, *Nature Materials* **3** 444 (2004).
- [16] K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Joudkazis, H. Misawa, “Three-dimensional spiral-architecture photonic crystals obtained by direct laser writing”, *Advanced Materials* **17**, 541 (2005).

- [17] A. Chelnokov, K. Wang, S. Rowson, P. Garoche, J. M. Lourtioz, "Near-infrared yablonovite-like photonic crystals by focused-ion-beam etching of macroporous silicon", *Applied Physics Letters* **77**, 2943 (2000).
- [18] G. M. Gratson, M. J. Xu, J. A. Lewis, "Microperiodic structures – Direct writing of three dimensional webs", *Nature* **428**, 6981 (2004).
- [19] J. E. Smay, J. Cesarano III, J. A. Lewis, "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures", *Langmuir* **18**, 5429-5437 (2002).
- [20] F. García-Santamaría, H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. López, "Nanorobotic manipulation of microspheres for on-chip diamond architectures", *Advanced Materials* **14**, 1144 (2002).
- [21] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, "Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness", *Chemistry of Materials* **11**, 2132 (1999).
- [22] M. Mastrangeli, S. Abbasi, C. Varel, C. Van Hoof, J. P. Celis, K. F. Bohringer," ", *Journal of Micromech. Microeng.***19**, 083001 (2009).
- [23] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, "Self-assembled photonic structures", *Advanced Materials* **10.1002/adma.201000356**.
- [24] P. D. García, R. Sapienza, C. López, "Photonic Glass: A Novel Random Material for Light", *Advanced Materials* **22**, 12 (2009).
- [25] E. Matijević, "Preparation and properties of uniform size colloids", *Chemistry of Materials* **5**, 412 (1993).
- [26] E. Matijević, "Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges", *Langmuir* **10**, 8 (1994).
- [27] R. Arshady, "Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey", *Colloid and Polymer Science* **270**, 717 (1992)
- [28] T. Suwa, T. Watanabe, T. Seguchi, J. Okamoto, S. Machi, "Emulsifier-free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. II. Effects of reaction conditions on polymer particle size and number", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **17**, 111 (1979).
- [29] I. Piirma, *Emulsion Polymerization*. Academic Press, New York (1982).
- [30] K. E. J. Barret, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, John Wiley, London(1975).
- [31] E. A. Grulke, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **19**, 443 (1989).
- [32] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62 (1968).
- [33] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, "Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction", *Journal of Non-Crystalline Solids* **104**, 95 (1988).
- [34] U. Gasser, "Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions", *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 203101 (2009).
- [35] T. Okubo, "Giant Colloidal Single Crystals of Polystyrene and Silica Spheres in Deionized Suspension", *Langmuir* **10**, 1695 (1994).

- 
- [36] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz, “Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization”, *Science* **292**, 258 (2001).
- [37] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, “Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates”, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- [38] C. D. Dushkin, K. Nagayama, T. Miwa, P. A. Kralchevsky, “Colored multilayers from transparent submicrometer spheres”, *Langmuir* **9**, 3695 (1993).
- [39] R. C. Salvarezza, L. Vázquez, H. Míguez, R. Mayoral, C. López, F. Meseguer, “Edward-Wilkinson Behavior of Crystal Surfaces Grown By Sedimentation of SiO<sub>2</sub> Nanospheres”, *Physical Review Letters* **77**, 4572 (1996).
- [40] P. Lipowsky, M. J. Bowick, J. H. Meinke, D. R. Nelson, A. R. Bausch, “Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scars”, *Nature Materials* **4**, 407 (2005).
- [41] P. Schall, I. Cohen, D. A. Weitz, F. Spaepen, “Visualizing dislocation nucleation by indenting colloidal crystals”, *Nature* **440**, 319 (2006).
- [42] V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii, A. V. Prokofiev, L. A. Samoilovich, S. M. Samoilovich, Y. A. Vlasov, “Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects”, *Nuovo Cimento* **17 D**, 1349 (1995).
- [43] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, Á. Blanco, “3D long-range ordering in a SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure”, *Advanced Materials* **9**, 257 (1997).
- [44] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vázquez, “Evidence of FCC crystallization of SiO<sub>2</sub> nanospheres”, *Langmuir* **13**, 6009 (1997).
- [45] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, A. Mifsud, “Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO<sub>2</sub> spheres”, *Applied Physics Letters* **71**, 1148 (1997).
- [46] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, “Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites”, *Chemistry of Materials* **11**, 795 (1999).
- [47] U. Kamp, V. Kitaev, G. von Freymann, G. A. Ozin, S. A. Mabury, “Colloidal crystal capillary columns— Towards optical chromatography”, *Advanced Materials* **17**, 438 (2005).
- [48] M. Holgado, F. García-Santamaría, Á. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. López, “Electrophoretic Deposition to Control Artificial Opal Growth”, *Langmuir* **15**, 4701 (1999).
- [49] S. H. Park, D. Qin, Y. Xia, “Crystallization of Mesoscale Particles over Large Areas”, *Advanced Materials* **10**, 1028 (1998).

- [50] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Direct Measurements of Island Growth and Step-Edge Barriers in Colloidal Epitaxy”, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 15589 (2003).
- [51] D. Gasperino, L. L. Meng, D. J. Norris, J. J. Derby, “The role of fluid flow and convective steering during the assembly of colloidal crystals”, *Journal of Crystal Growth* **310**, 131 (2008).
- [52] R. G. Shimmin, A. J. DiMauro, P. V. Braun, “Slow vertical deposition of colloidal crystals: A langmuir-blodgett process?” *Langmuir* **22**, 6507 (2006).
- [53] R. Ganapathy, M. R. Buckley, S. J. Gerbode, I. Cohen, “Direct Measurements of Island Growth and Step-Edge Barriers in Colloidal Epitaxy”, *Science* **327**, 445 (2010).
- [54] X. Checoury, S. Enoch, C. López, Á. Blanco, “Stacking patterns in self-assembly opal photonic crystals”, *Applied Physics Letters* **90**, (2007).
- [55] Yu. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov, “Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”, *Physical Review E* **61**, 5784 (2000).
- [56] K. U. Fulda, B. Tieke, “Langmuir Films of Monodisperse 0.5  $\mu\text{m}$  Spherical Polymer Particles with a Hydrophobic Core and a Hydrophilic Shell”, *Advanced Materials* **6**, 288, (1994).
- [57] B. van Duffel, R. H. A. Ras, F. C. De Schryver, R. A. Schoonheydt, “Langmuir–Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal”, *Journal of Materials Chemistry* **11**, 3333 (2001).
- [58] S. Reculosa, S. Ravaine, “Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir–Blodgett Technique”, *Chemistry of Materials* **15**, 598 (2003).
- [59] P. Jiang, M. J. McFarland, “Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating”, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13778 (2004).
- [60] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, “Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media”, *Advanced Materials* **18**, 2244 (2006).
- [61] A. Mihi, M. E. Calvo, J. A. Anta, H. Míguez, “Spectral response of opal-based dye-sensitized solar cells”, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 1150 (2009).
- [62] O. D. Velev, S. Gupta, “Materials Fabricated by Micro- and Nanoparticle Assembly – The Challenging Path from Science to Engineering”, *Advanced Materials* **21**, 1897 (2009).
- [63] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, “Opals: Status and Prospects”, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 6212 (2009).
- [64] K. Sakoda, “Optical properties of photonic crystals”, *Springer Series in Optical Sciences*, Vol. 80, Springer, Berlin (2001).
- [65] J. D Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R.D. Meade, “Photonic Crystals: Molding the flow of light”, *Princeton University Press*, 2nd edition, Princeton (2008).

- 
- [66] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtczak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, “Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres”, *Nature* **405**, 437 (2000).
- [67] J. F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L. C. Andreani, C. López, “Effective refractive index and group velocity determination of three-dimensional photonic crystals by means of white light interferometry”, *Physical Review B* **73**, 125103 (2006).
- [68] Í. Í. Tarhan, G. H. Watson, “Photonic Band Structure of fcc Colloidal Crystals”, *Physical Review Letters* **76**, 315 (1996).
- [69] M. S. Thijssen, R. Sprik, J. E. G. J. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, A. Lagendijk, W. L. Vos, “Inhibited Light Propagation and Broadband Reflection in Photonic Air-Sphere Crystals”, *Physical Review Letters* **83**, 2730 (1998).
- [70] W. L. Vos, H. M. van Driel, “Higher order Bragg diffraction by strongly photonic fcc crystals: onset of a photonic bandgap”, *Physics Letters A* **272**, 106 (2000).
- [71] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, “On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals”, *Nature* **414**, 289 (2001).
- [72] Tsang, J. A. Kong, K-H Ding, C. O. Ao, “*Scattering of Electromagnetic Waves: Numerical Simulations*”. John Wiley & Sons, inc (2001).
- [73] K. S. Yee, “The finite-difference time-domain (FDTD) and the finite-volume time-domain (FVTD) methods in solving Maxwell's equations”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **45**, 354 (1997).
- [74] K. S. Yee, “Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems involving Maxwell's Equations in Isotropic Media”, *IEEE Trans. On Antennas and prop.* **AP-14**, 302 (1966).
- [75] M. Soljacic, J. D. Joannopoulos, “Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals”, *Nature Materials* **3**, 211 (2004).
- [76] C. Conti, A. Fratilocchi, “Dynamic light diffusion, three-dimensional Anderson localization and lasing in inverted opals”, *Nature Physics* **4**, 794 (2008).
- [77] J. Bravo-Abad, S. Fan, S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, M. Soljacic, “Modeling Nonlinear Optical Phenomena in Nanophotonics”, *Journal of Lightwave Technology* **25**, 2539 (2007).
- [78] A. Farjadpour, D. Roundy, A. Rodríguez, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, G. Burr, “Improving accuracy by subpixel smoothing in the finite-difference time domain”, *Optics Letters* **31**, 2972 (2006).
- [79] <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>
- [80] [http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT\\_Photonic\\_Bands](http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MIT_Photonic_Bands)
- [81] N. Stefanou, V. Karathanos, A. Modinos, “Scattering of electromagnetic waves by periodic structures”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7389 (1992).
- [82] J. W. Hovenier, K. Lumme, M. I. Mishchenko, N. V. Voshchinnikov, D. W. Mackowski, J. Rahola, “Computations of scattering matrices of four types of non-spherical particles using diverse methods”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **55**, 695 (1996).

- 
- [83] P. M. Bell, J. B. Pendry, L. Martín Moreno and A. J. Ward, “A program for calculating photonic band structures and transmission coefficients of complex structures”, *Computer Physics Communications* **85**, 396 (1995).
- [84] R. Carminati, J. J. Saenz, J.-J. Greffet and M. Nieto-Vesperinas, “Reciprocity, unitarity and time-reversal symmetry of the S-matrix of fields containing evanescent components”, *Physical Review A* **62**, 012712 (2000).
- [85] B. Maes, P. Bienstman, R. Baets, “Modeling second-harmonic generation by use of mode expansion”, *Journal of the Optical Society of America B* **22**, 1378 (2005).
- [86] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, “Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis”, *Optics Express* **8**, 173 (2001).
- [87] A. Modinos, N. Stefanou, V. Yannopoulos, “Applications of the layer-KKR method to photonic crystals”, *Optics Express* **8**, 197 (2001).
- [88] L. A. Dorado, R. A. Depine, “Modeling of disorder effects and optical extinction in three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review B* **79**, 045124 (2009).
- [89] J. Zhang, Z. Sun, B. Yang, “Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **14**, 103 (2009).
- [90] O. Sato, S. Kubo, Z.-Z. Gu, “Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands”, *Accounts of Chemical Research* **42**, 1 (2009).
- [91] S. Furumi, H. Fudouzi, T. Sawada, “Self-organized colloidal crystals for photonics and laser applications”, *Laser and Photonics Reviews* **4**, 205 (2009).
- [92] V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold, S. A. Asher, “Photonic crystal glucose-sensing material for noninvasive monitoring of glucose in tear fluid”, *Clinical Chemistry* **50**, 2353 (2004).
- [93] K. Lee, S. A. Asher, “Photonic crystal chemical sensors: Ph and ionic strength”, *Journal of the American Chemical Society* **122**, 39 (2000).
- [94] H. Fudouzi, Y. N. Xia, “Photonic papers and inks: Color writing with colorless materials”, *Advanced Materials* **15**, 11 (2003).
- [95] A. C. Arsenault, H. Míguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners, “A polychromic, fast response metallo-polymer gel photonic crystal with solvent and redox tenability: A step towards photonic ink”, *Advanced Materials* **15**, 503 (2003).
- [96] A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. S. Wiersma, G. A. Ozin, “From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals”, *Nature Materials* **5**, 179 (2006).
- [97] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, “Photonic-crystal full-colour displays”, *Nature Photonics* **1**, 468 (2007).
- [98] <http://opalux.com>
- [99] M. N. Shkunov, Z. V. Vardeny, M. C. DeLong, R. C. Polson, A. A. Zakhidov, R. H. Vaughman, “Tunable, Gap-State Lasing in Switchable Directions for Opal Photonic Crystals”, *Advanced Functional Materials* **12**, 21 (2002).

- 
- [100] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, Z. Wang, V. Kitaev, F. C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, Geoffrey A. Ozin, "Redox-Tunable Defects in Colloidal Photonic Crystals", *Advanced Materials* **17**, 2455 (2005).
- [101] N. Tetrault, A. C. Arsenault, A. Mihi, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, H. Míguez, G. A. Ozin, "Building tunable planar defects into photonic crystals using polyelectrolyte multilayers", *Advanced Materials* **17**, 1912 (2005).
- [102] S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu, "Self-Assembly Motif for Creating Submicron Periodic Materials. Polymerized Crystalline Colloidal Arrays", *Journal of the American Chemical Society* **116**, 4997 (1994).
- [103] J. M. Jethmalani, W. T. Ford, "Reversible Deformation of Opal Elastomers", *Chemistry of Materials* **8**, 2138 (1996).
- [104] S. H. Foulger, P. Jiang, Y. Ying, A. C. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, "Photonic Bandgap Composites", *Advanced Materials* **13**, 1898 (2001).
- [105] K. Sumioka, H. Kayashima, T. Tsutsui, "Tuning the Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals by Deformation", *Advanced Materials* **14**, 1284 (2002).
- [106] J. R. Lawrence, G. H. Shim, M. G. Han, Y. Ying, P. Jiang, S. H. Foulger, "Dynamic Tuning of Photoluminescent Dyes in Crystalline Colloidal Arrays", *Advanced Materials* **17**, 2344 (2005).
- [107] J. R. Lawrence, Y. Ying, P. Jiang, S. H. Foulger, "", *Advanced Materials* **18**, 300 (2006).
- [108] Y. A. Vlasov, K. Luterova, I. Pelant, B. Hönerlage, V. N. Astratov, "Enhancement of optical gain of semiconductors embedded in three-dimensional photonic crystals", *Applied Physics Letters* **71**, 1616 (1997).
- [109] G. R. Maskali, M. A. Petruska, J. Nanda, I. V. Bezel, R. D. Schaller, H. Htoon, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, "Amplified Spontaneous Emission in Semiconductor-Nanocrystal/ Synthetic-Opal Composites: Optical-Gain Enhancement via a Photonic Crystal Pseudogap", *Advanced Materials* **18**, 343 (2006).
- [110] K. Yoshino, S. Tatsuhara, Y. Kawagishi, M. Ozaki, A. A. Zakhidov, Z. V. Vardeny, "Amplified spontaneous emission and lasing in conducting polymers and fluorescent dyes in opals as photonic crystals", *Applied Physics Letters* **74**, 2590 (1999).
- [111] Y. Nishijima, K. Ueno, S. Joudkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, M. Maeda, M. Minaki, "Tunable single-mode photonic lasing from zirconia inverse opal photonic crystals", *Optics Express* **16**, 13676 (2007).
- [112] M. López-García, J. F. Galisteo-López, Á. Blanco, J. Sánchez-Marcos, C. López, A. García-Martín, "Enhancement and Directionality of Spontaneous Emission in Hybrid Self-Assembled Photonic-Plasmonic Crystals", *Small* **6**, 1757 (2010).
- [113] A. A. Fedyanin, O. Aktsipetrov, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev, "Nonlinear diffraction and second-harmonic generation enhancement in silicon-opal photonic crystals", *Applied Physics Letters* **87**, 151111 (2005).
- [114] T. V. Murzina, E. M. Kim, R. V. Kapra, I. V. Moshnina, O. Aktsipetrov, D. A. Kurdyukov, S. F. Kaplan, V. G. Golubev, M. A. Bader, G. Marowsky, "Magnetophotonic crystals based on yttrium-iron-garnet infiltrated opals:

- 
- Magnetization-induced second-harmonic generation”, *Applied Physics Letters* **88**, 022501 (2006).
- [115] H. W. Deckman, C. R. Wronski, H. Witzke, and E. Yablonovitch, "Optically enhanced amorphous silicon solar cells", *Applied Physics Letters* **42**, 968 (1983).
- [116] S. Nishimura, N. Abrams, B. A. Lewis, L. I. Halaoui, T. E. Mallouk, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, "Standing wave enhancement of red absorbance and photocurrent in Dye-Sensitized titanium dioxide photoelectrodes coupled to photonic crystals", *Journal of the American Chemical Society* **125**, 20 (2003).
- [117] A. Mihi, H. Míguez, "Origin of light-harvesting enhancement in colloidal-photonic-crystal-based dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 15968 (2005).

---

# capítulo 2 Crecimiento

En este capítulo se propone un modelo analítico que describe la dinámica de crecimiento de cristales coloidales crecidos por auto-ensamblado inducido por evaporación. Éste permite derivar una expresión para la velocidad de crecimiento cristalino y otra que describe la evolución del grosor del cristal con el tiempo, así como establecer una relación entre los parámetros que rigen la dinámica de crecimiento de estos materiales y su calidad estructural.

## 1 Introducción

Como ya se ha mencionado, de entre los muchos métodos que existen para crecer cristales fotónicos coloidales sólidos, también llamados ópalos artificiales, el más desarrollado y extendido es el EISA.[1] Esta técnica de fabricación de estructuras tridimensionalmente periódicas sobre sustratos planos fue originalmente desarrollada a partir del exhaustivo trabajo de Dimitrov *et al.*[2] acerca del ensamblado por convección de partículas pequeñas en una estructura bidimensional sobre superficies sólidas horizontales, cuyos mecanismos han sido profusamente estudiados.[3] El método consiste en colocar sustratos (normalmente vidrios de sílice u obleas de silicio) verticalmente o ligeramente inclinados dentro de una dispersión diluida de partículas monodispersa (habitualmente de sílice o poliestireno). Conforme la dispersión se evapora, una lámina ordenada se deposita sobre el sustrato en la línea de contacto con el menisco. Aunque originalmente se propuso como un método en el que el grosor de las láminas de cristal coloidal se podía controlar con precisión,[1] estudios posteriores más detallados revelaron que las variaciones de grosor se producen y son inherentes al mecanismo de crecimiento.[4,5] Schimmin *et al.* demostraron que el grosor de las láminas aumenta de forma lineal con la dirección de crecimiento como resultado del aumento de la concentración de las partículas con el tiempo en el menisco, conforme el líquido en el que

las esferas están dispersas se evapora. Desde una perspectiva diferente, Teh *et al.* explicaron cualitativamente las variaciones de grosor que observaban, de acuerdo a la competencia entre las tensiones superficiales que se ejercen sobre el menisco como consecuencia de la variación del ángulo de contacto con el tiempo, según un proceso de pegado y deslizamiento. Aunque la aparición del método EISA ha posibilitado la realización experimental de cristales coloidales sólidos provistos de una calidad estructural sin precedentes,[6] estos presentan una gran cantidad de defectos intrínsecos que se forman, aparentemente de forma ineludible, durante el proceso de crecimiento. La presencia de estas imperfecciones (defectos puntuales, dislocaciones, fallos de apilamiento, etc.) afecta en gran medida a las propiedades ópticas de estas estructuras periódicas, estando en algunos casos su respuesta completamente determinada por ellas.[7,8] Aunque el efecto de los diferentes tipos de defectos intrínsecos ha sido estudiado tanto teórica[9-11] como experimentalmente,[12-16] nunca se ha encontrado ninguna correlación expresa entre el proceso de cristalización en sí mismo y la presencia de imperfecciones. Esto es principalmente debido a la ausencia de un modelo teórico que describa la formación de cristales coloidales.

En este capítulo se presenta el primer modelo analítico que describe la dinámica de crecimiento de una lámina delgada de cristal coloidal formado mediante EISA sobre sustratos verticales. Se lleva a cabo un estudio óptico con una resolución espacial sin precedentes y se observa tanto el comportamiento descrito por Schimmin como otro no reportado anteriormente que tiene lugar a una escala menor. Para el desarrollo del modelo teórico, se considerará el límite del conjunto ordenado de esferas como una línea recta que avanza al ritmo que determina la velocidad a la que se mueve la línea de contacto, definida como el perímetro de la triple interfase aire- líquido-sólido, que depende a su vez del flujo de partículas coloidales que llegan al menisco. Como resultado se obtiene una ecuación de crecimiento en la que se pueden identificar una fuerza de fricción dependiente del tiempo y que predice fluctuaciones de grosor a corto alcance. Esta ecuación puede usarse para ajustar los distintos tipos de perfiles de grosor experimentalmente observados (oscilatorios y de tipo escalón), obtenidos a partir del análisis de la respuesta óptica de cristales coloidales crecidos bajo diferentes condiciones. Este modelo permite también establecer una relación entre los parámetros que controlan la dinámica de crecimiento y la calidad estructural de estos materiales. Llevando a cabo un análisis óptico de la distribución espacial de defectos intrínsecos presentes en estas estructuras, se encuentra que la cantidad de defectos varía periódicamente y decrece a lo largo de la dirección de crecimiento de la estructura. De esta manera, las variaciones espaciales de la densidad de defectos intrínsecos se presentan como una consecuencia directa del hecho de que la velocidad de crecimiento del cristal varíe periódicamente con el tiempo. Por tanto, estas fluctuaciones resultan ser inherentes al proceso de deposición, viniendo su periodo y amplitud determinados por las condiciones experimentales en las que se produce la formación de un depósito cristalino.

### 1.1 Análisis previo del grosor de un cristal coloidal

El grosor ( $H$ ) de las láminas coloidales depositadas mediante EISA se estima de manera habitual usando la expresión originalmente deducida por Dimitrov *et al.*[2] En ese trabajo se utilizaba una aproximación basada en el balance de flujo de materia en el límite del conjunto ordenado de esferas para estimar la velocidad de crecimiento del cristal. Retirando el sustrato a la velocidad estimada para el crecimiento de la estructura ordenada, se intentaba asegurar la homogeneidad en el espesor de la película depositada. En el estado estacionario, la evaporación (caracterizada por el flujo  $J_e$ ) debe compensarse exactamente con el flujo de agua ( $J_w$ ) que va desde la dispersión hasta la red de esferas; estas consideraciones conducen a la expresión

$$H = \frac{\varphi\beta Lv_e}{(1-f)(1-\varphi)v_{g,t \rightarrow \infty}} \quad (1)$$

donde  $\varphi$  es la fracción de volumen que ocupan las partículas,  $\beta$  es el cociente entre la velocidad media de las partículas suspendidas en un fluido que se mueve y la velocidad media de este fluido,  $L$  es la altura del menisco,  $f$  es la porosidad de la estructura formada por esferas empaquetadas,  $v_e$  es la velocidad de evaporación y  $v_{g,t \rightarrow \infty}$  coincide con la velocidad de crecimiento cristalino cuando se alcanza el estado estacionario. Recientemente, Shimmin *et al.*[4] señalaron que cuando la velocidad de evaporación supera a la de sedimentación ( $v_s$ ), las partículas se acumulan en la interfase que forman la dispersión de esferas y el aire. Además encontraron evidencias experimentales de que el grosor de los cristales crecidos mediante este método aumenta linealmente con el tiempo, o lo que es lo mismo, con la distancia medida a lo largo de la dirección de crecimiento. Además, proporcionaron una expresión más detallada que la Ec 1 en la que este efecto es tenido en cuenta

$$H(t) = \frac{\varphi v_e}{(1-f)} \left[ \frac{\beta L}{(1-\varphi)v_{g,t \rightarrow \infty}} + t \left( 1 - \frac{v_s}{v_e} \right) \right] \quad (2)$$

siendo  $t$  el tiempo transcurrido. En este trabajo, se ajustaron usando la Ec. 2 los perfiles de grosor correspondientes a cristales crecidos a 45°C a partir de dispersiones de esferas de poliestireno de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro con valores de concentración correspondientes a 0.8%, 0.4% y 0.2% en fracción de volumen ocupado por las partículas en el coloide. Es importante señalar también que cada conjunto de datos presentados en la Ref. [4] es la superposición de los perfiles de grosor extraídos de tres muestras iguales medidas a lo largo de 15 mm sobre una línea paralela a la dirección de crecimiento usando un objetivo de microscopio con un factor de aumento de 4. A partir de estas medidas, obtienen perfiles que muestran un aumento lineal del grosor con el tiempo de deposición que va desde pocas micras a varias decenas de ellas.

## 2 Caracterización y modelo

Los cristales coloidales fabricados para este estudio se crecieron empleando una variación del método de deposición vertical desarrollado por Jiang *et al.*[1] Éstos se forman como resultado de la evaporación de la fase líquida de una dispersión de esferas en la línea de contacto con el menisco de la suspensión. Como resultado, una lámina de material

coloidal se deposita sobre un sustrato colocado verticalmente dentro de un vaso de precipitados que contiene una dispersión de esferas de poliestireno comercial (IKERLAT, tamaño promedio obtenido a partir de un análisis de micrografías de transmisión 750 nm y polidispersidad inferior al 3%). Se emplearon, como sustratos para los cristales coloidales, portaobjetos de microscopio (12 mm × 76 mm). Se limpiaron con agua doblemente destilada, acetona, tetracloruro de carbono, y una solución 4:1 (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se secaron empleando un flujo de nitrógeno. Una vez limpios y secos, los sustratos se sumergen en un vial de vidrio cilíndrico (diámetro interior 25 mm y volumen 25 ml) que contiene 15 ml de la dispersión coloidal de esferas en agua a una concentración comprendida entre el 0.01% y el 0.2% en volumen. A continuación, el vial se coloca en una estufa a humedad controlada y temperatura constante y comprendida entre 35° y 65°C. En condiciones muy específicas, conforme se evapora el agua, las esferas que se depositan tienden a auto-ordenarse y formar un cristal coloidal de alta calidad sobre un área aproximada de 12 mm × 20 mm del sustrato. La Fig. 1 muestra imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido de la superficie externa - Fig. 1(a)- y de una sección transversal de una de estas láminas de cristal coloidal -Fig. 1(b)-.

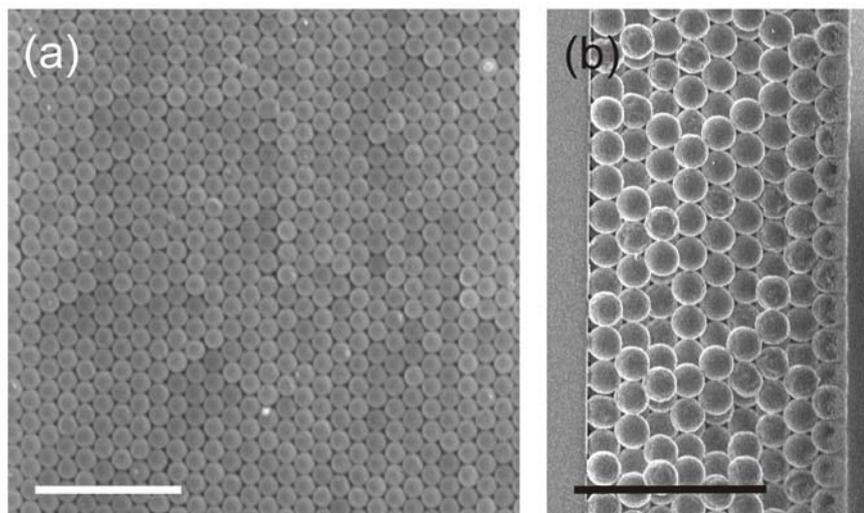


Fig. 1. Imágenes de microscopio electrónico de barrido de la superficie (a) y la sección transversal (b) de una lámina delgada de cristal coloidal crecido por EISA. Las escalas representan 5 μm (a) y 4 μm (b).

## 2.1 Análisis óptico. Perfiles experimentales

Cuando se observan los cristales coloidales al microscopio óptico, éstos muestran una serie de terrazas normalmente orientadas perpendicularmente a la dirección de crecimiento y cuyas anchuras varían desde 100 μm hasta 1 mm. Un ejemplo de esto se muestra en la fig. 2 (a), en la cual se presentan un conjunto de imágenes tomadas en reflexión, con un objetivo de microscopio con un factor de aumento de 4 y apertura numérica de 0.1. Esta serie de micrografías está extraída de una lámina crecida mediante EISA a partir de una dispersión de esferas de 750 nm preparada al 0.2% en volumen en la que se dejó evaporar el solvente a la temperatura constante de 35°C. La línea de trazos está dibujada en la dirección de crecimiento cristalino y, para que resulte más claro

visualmente, se ha sombreado artificialmente cada terraza aparente de un color, como se observa en la Fig. 2 (b). Esto sirvió para establecer el área máxima que debía ser analizada, cada vez que se recogiera un espectro, con objeto de obtener un perfil de grosor preciso de la lámina de cristal coloidal.

En nuestro caso, los perfiles de grosor se han obtenido aprovechando que la información acerca de la estructura de la lámina que puede extraerse del análisis de sus propiedades como cristal fotónico, a partir de la espectroscopía en reflexión, es muy precisa. Estas medidas se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro de transformada rápida de Fourier (Bruker IFS-66) acoplado a un microscopio. Se empleó un objetivo de 10 aumentos para iluminar la red y recoger después la luz reflejada en la dirección casi normal respecto de la superficie. También se empleó un filtro espacial para recoger luz procedente de áreas de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de muestra. En la Fig. 3 (a) se muestra una serie de espectros de reflectancia tomados de esta manera cada  $100 \mu\text{m}$  a lo largo de la dirección de crecimiento según la línea de puntos pintada en la Fig. 2. En cada espectro se observa un máximo a las frecuencias correspondientes al pseudogap fotónico que se abre en la dirección  $\Gamma$ -L entre las bandas fotónicas de menor energía de una red cúbica centrada en las caras (FCC, del inglés *face centred cubic*). También es posible identificar fluctuaciones de la reflectancia de mucha menor intensidad. Estas oscilaciones secundarias, también llamadas de Fabry-Perot, están relacionadas con la interferencia de los haces reflejados en las superficies superior e inferior del cristal y por esto su número y separación espectral vienen determinados, en primera aproximación, por el índice de refracción efectivo y el espesor de la lámina de cristal coloidal.

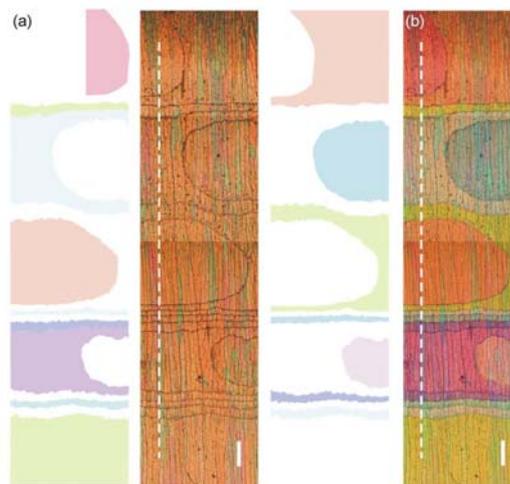


Fig. 2. (a) Imágenes tomadas a lo largo de 4 mm en la dirección de crecimiento de un cristal coloidal crecido a  $35^\circ\text{C}$  a partir de una dispersión de esferas de látex de 750 nm de diámetro que ocupan una fracción de volumen del 0.2%. Las zonas correspondientes a regiones del mismo grosor en (a) han sido sombreadas con el mismo color en (b). La línea de puntos señala la dirección de crecimiento y la escala indica 0.3 mm.

Los espectros de reflectancia obtenidos se ajustaron teóricamente utilizando un código basado en la aproximación de ondas escalares (SWA, del inglés *scalar wave approximation*)[17-20] y el método de la matriz de transferencia (descritos en detalle en el Anexo 1). Los ópalos artificiales presentan imperfecciones que dispersan la luz incidente de manera difusa, de forma que es eliminada de los haces especularmente reflejado y

balísticamente transmitido. El efecto que provoca el desorden en la respuesta óptica es el de una extinción y se incluye en el modelo considerando una parte imaginaria mayor que cero de la constante dieléctrica de las esferas ( $\varepsilon_i$ ) que constituyen el cristal coloidal.[21,19] Por tanto, la estructura considerada en el modelo del cristal coloidal es una red de esferas dieléctricas ( $\varepsilon = \varepsilon_r + i \varepsilon_i$ ) en aire ( $\varepsilon = 1$ ) cuyos centros se encuentran ordenados según una red FCC. Empleando el método de mínimos cuadrados para llevar a cabo el ajuste, se determinan la cantidad de desorden ( $\varepsilon_i$ ) y el número de planos de esferas ( $H$ ) que componen el cristal en cada área de muestra medida. En la Fig. 3 (b) se muestra uno de los ajustes como ejemplo y en la Fig. 3 (c) el cuadrado de la diferencia entre los espectros experimental y teórico. Debe resaltarse que la introducción de desorden en el cálculo es absolutamente necesaria para reproducir con precisión la forma de los picos experimentales. Un empaquetamiento compacto de esferas cuya constante dieléctrica sea puramente real, de ninguna manera da lugar a la intensidad y anchura del máximo de reflectancia medido experimentalmente. Para ilustrar la magnitud del efecto que la parte imaginaria de la constante dieléctrica ejerce sobre la respuesta óptica, en la Fig. 3 (b) se representa también la reflectancia calculada usando las constantes y los parámetros extraídos del ajuste (línea gris) considerando  $\varepsilon_i=0$ . La curva así obtenida presenta una forma similar y el mismo número de oscilaciones secundarias pero picos mucho más intensos.

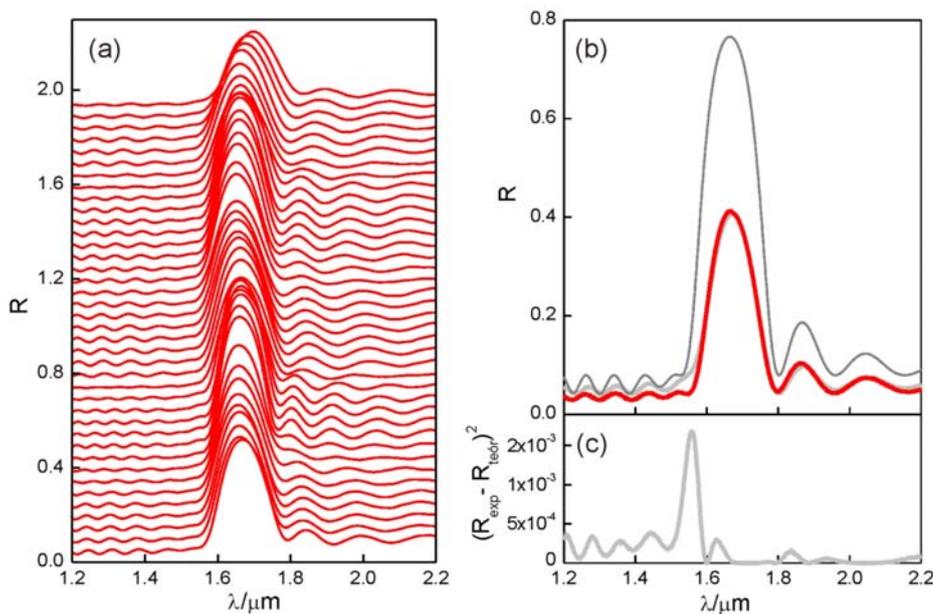


Fig. 3. (a) Espectros de reflectancia especular a incidencia normal tomados cada  $100 \mu\text{m}$  a lo largo de la dirección de crecimiento. Estas curvas han sido desplazadas verticalmente para mayor claridad. (b) Espectros de reflectancia especular medido (roja) y calculados (gris). La línea gris coincide con el ajuste obtenido empleando una constante dieléctrica  $\varepsilon=2.5+i 0.045$ , mientras que la gris oscuro es el espectro que se obtendría si  $\varepsilon_i=0$ . (c) Cuadrado de la diferencia entre la curva experimental y la teórica obtenida de su ajuste.

De esta manera fue posible construir un perfil de grosor tan detallado como el que se muestra en la Fig. 4 (a) en unidades de monocapas de esferas. Es interesante observar

cómo, en este ejemplo, se pone de manifiesto que el grosor de la lámina muestra un comportamiento oscilatorio superpuesto a un fondo linealmente creciente. Perfiles oscilatorios muy similares se obtienen midiendo a lo largo de diferentes líneas paralelas a la dirección de crecimiento, comprobándose que las zonas sombreadas con un mismo color en la Fig. 2 (b) corresponden a terrazas de igual grosor.

El comportamiento señalado en la Fig. 4 (a) resultó confirmarse para películas crecidas bajo diferentes condiciones sobre sustratos de vidrio siguiendo el método EISA descrito en detalle en la Ref. [22]. La Fig. 4 (a-f) muestra los perfiles de grosor obtenidos correspondientes a láminas de cristal coloidal depositadas a partir de dispersiones de esferas de látex de 750 nm de diámetro (Ikerlat, diámetro medio de 750 nm; polidispersidad inferior al 3%; densidad  $1.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; índice de refracción 1.59) a las concentraciones en fracción de volumen ocupado por partículas de 0.2, 0.15 y 0.10% evaporadas a  $35^\circ\text{C}$  -Fig. 4 (a-c)- y a  $40^\circ\text{C}$  -Fig. 4 (d-f)-. En todos los casos, el grosor presenta un fondo lineal creciente con la distancia en la dirección de crecimiento, siendo las respectivas pendientes directamente proporcionales a la fracción de volumen, como previamente publicaron Shimmin *et al.*[4]. Sin embargo, en el corto alcance, se observan fluctuaciones abruptas en el grosor. De manera que, conforme la fracción de volumen que ocupan las esferas disminuye y la temperatura aumenta, es más habitual observar variaciones de grosor en el corto alcance de tipo escalón que de tipo oscilatorio.

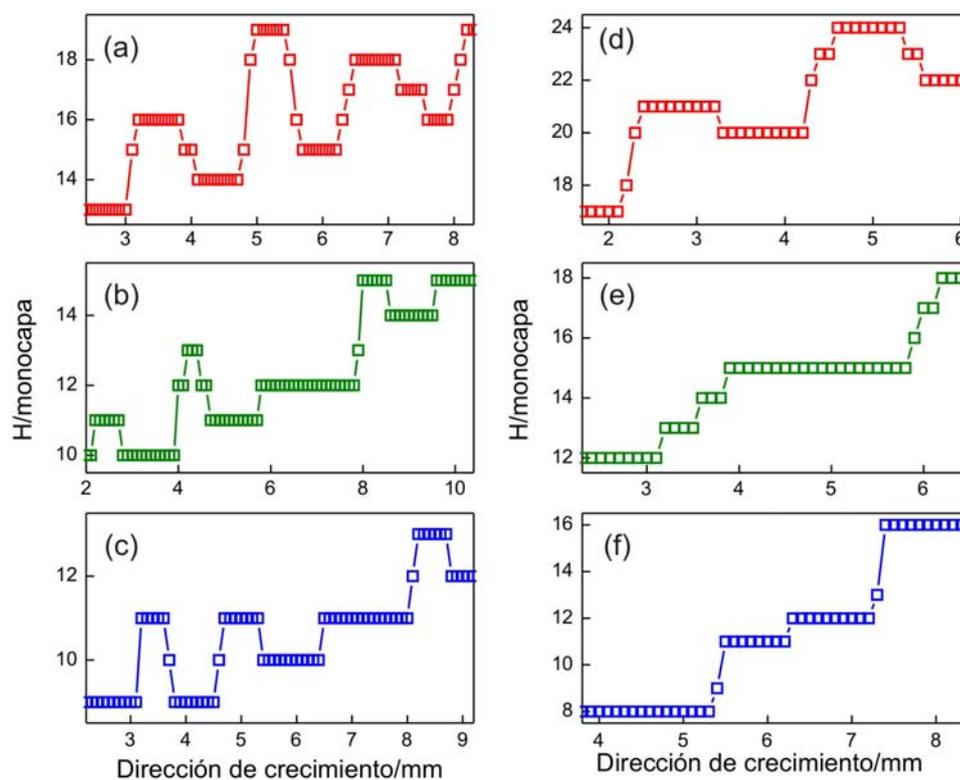


Fig. 4. Perfiles de grosor extraídos de cristales coloidales verticalmente depositados a  $35^\circ\text{C}$  (a-c) y a  $40^\circ\text{C}$  (d-f), a partir de dispersiones de esferas de látex de 750 nm de diámetro que ocupan una fracción de volumen de 0.2% (rojo), 0.15% (verde) y 0.1% (azul).

En cualquier caso, las fluctuaciones observadas en el corto alcance, sean oscilatorias o de tipo escalón, no pueden explicarse usando la Ec. 2. Para desarrollar un modelo de crecimiento de láminas de cristal coloidal en el que estas variaciones de grosor surjan de manera natural, se hizo uso de anteriores descripciones teóricas. Se analizaron los modelos desarrollados para comprender la estructura de láminas depositadas sobre superficies sólidas y horizontales, como resultado del secado de una gota que contiene partículas coloidales en suspensión.[23] Al igual que en el proceso de auto-ensamblado convectivo que se pretende describir, conforme el líquido se evapora, las partículas se acumulan en la zona donde coexisten las tres interfases, en las proximidades de la línea de contacto, formando una lámina. Aunque son mucho más sutiles que en este caso, las fluctuaciones estructurales que se observan recuerdan a aquellas observadas para estas deposiciones, con la diferencia de que en la Ref. [23] las partículas forman una lámina desordenada. De hecho, nuestro análisis no tendrá en cuenta el mecanismo por el que los coloides tienden a ordenarse según una red cúbica compacta, sino únicamente las variaciones de grosor y la velocidad de formación del depósito, independientemente de que esté formado por esferas ordenadas o no.

## 2.2 Dinámica de crecimiento de cristales coloidales y su efecto sobre el grosor

Cuando un líquido moja una superficie, el perímetro en contacto con la superficie y el aire se conoce como la línea de la triple interfase aire-líquido-sólido o línea de contacto. La principal suposición que se hace en este modelo es que el cristal crece a la velocidad a la que se desplaza la triple interfase. Para calcular la evolución de la posición de ésta con el tiempo se ha adaptado el modelo desarrollado por Adachi *et al.*[23] La Fig. 5 muestra un esquema de la lámina de cristal coloidal en formación. Para establecer la dinámica de la línea de contacto es necesario identificar con claridad las fuerzas que actúan sobre ella; éstas se indican en la Fig. 5. Se supone un flujo de líquido ( $J_w$ ) inducido por su evaporación ( $J_e$ ) a través de la superficie del cristal, que lleva a las partículas desde la dispersión al borde de la red que se está formando en el menisco. Esta fuerza, unida a la resistencia viscosa sobre las partículas, es responsable del movimiento de las partículas en el menisco, que puede ser descrito como un flujo neto ( $J_p$ ). Por tanto, puede considerarse que el flujo de evaporación ( $J_e$ ) induce otros de agua y partículas ( $J_w$  y  $J_p$ ). Debido a que el flujo que asciende de la dispersión (una mezcla de  $J_w$  y  $J_p$ ) es viscoso, una fuerza de fricción ( $\sigma$ ) actúa sobre la superficie de la lámina húmeda, cerca de la línea de contacto, y se opone a la bajada del menisco. La tensión superficial en la interfase que forman la lámina húmeda y el aire ( $\gamma_f$ ) también dificulta que el menisco descienda. Por el contrario, la tensión superficial en la interfase que forman el líquido y el aire ( $\gamma_l$ ) lo impulsa. En resumen,  $\gamma_l$  compite con  $\gamma_f$  y  $\sigma$  en el menisco tal y como se representa en la Fig. 5. Cuando la dispersión se trata como un fluido continuo, los flujos  $J_w$  y  $J_p$  se definen como  $J_w = (1 - \phi)v_w / V_w$  donde  $\phi$  es la fracción de volumen que ocupan las partículas en la lámina húmeda; mientras que  $V_p$  ( $v_p$ ) y  $V_w$  ( $v_w$ ) son los volúmenes (velocidades medias) de una partícula y una molécula de agua, respectivamente.

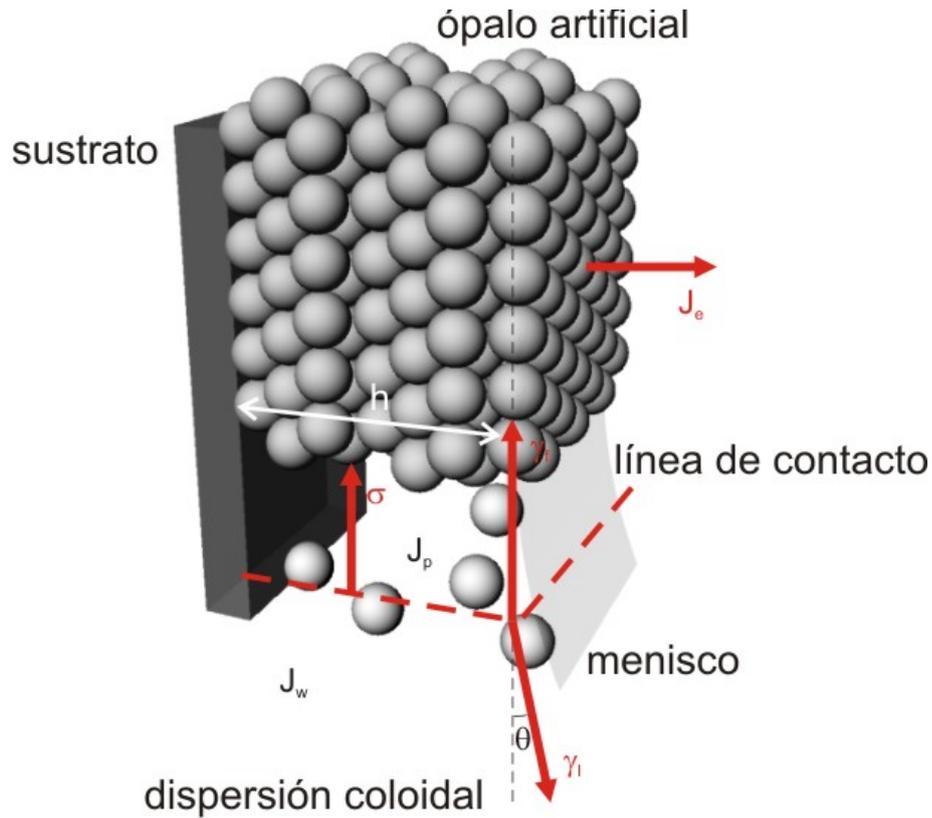


Fig. 5. Esquema de las fuerzas que actúan sobre la línea de contacto y de los flujos de agua y partículas en las proximidades de la red que se está formando en el menisco.

La ecuación que rige el movimiento de la línea de contacto y por tanto la velocidad de formación de la lámina de cristal fotónico es

$$\rho^* \frac{d^2 R}{dt^2} = \gamma_l \cos \theta - \gamma_f - \sigma(t) \quad (3)$$

donde  $\rho^*$  es la masa efectiva de la línea de contacto,  $R$  es la posición de la línea de contacto respecto del origen de un sistema arbitrario de coordenadas que se sitúa en la parte superior del sustrato vertical y  $\theta$  es el ángulo de contacto efectivo que se forma cuando la superficie del menisco entra en contacto con la superficie de la lámina húmeda. Por simplicidad, la fuerza de gravedad se ha despreciado. Esto hace que el modelo sea válido para partículas cuya densidad sea similar a la de la fase líquida que constituye la dispersión, como es el caso de las esferas de poliestireno suspendidas en agua. La fuerza de fricción es proporcional al flujo de partículas en la línea de contacto y se define como[23]

$$\sigma(t) = \frac{2\eta}{h} \frac{\beta\phi + \alpha(1-\phi)}{\beta\phi[\phi + \alpha(1-\phi)]} V_p J_p(t) \quad (4)$$

siendo  $\eta$  la viscosidad,  $h$  el grosor de la lámina húmeda y  $\alpha$  el cociente entre la densidad de las partículas suspendidas en el fluido con la densidad de ese fluido. Para resolver la Ec. 3, es necesario encontrar otra relación entre  $J_p = J_p(t)$  y  $R = R(t)$ . Ésta se obtiene considerando dos leyes de conservación: una para el número de partículas y otra para el

volumen total de partículas y de moléculas de agua durante la formación de la lámina; estas relaciones se corresponden con las siguientes ecuaciones

$$\int_{R_0}^R drlh\phi_p = \int_0^t dtlhV_pJ_p \quad (5)$$

$$\int_{R_0}^R drl(1-\phi_p)J_eV_w = lh(V_pJ_p + V_wJ_w) + lh\frac{dR}{dt}$$

Se ha introducido  $R_0$  como la posición de la línea de contacto en  $t=0$ ,  $\phi_p$  es la fracción de volumen que ocupan las partículas en el cristal y en la lámina húmeda y  $l$  es la longitud de la lámina en la dirección perpendicular a la de crecimiento. Combinando estas dos leyes de conservación se obtiene

$$\int_{R_0}^R drl(1-\phi_p)J_eV_w = lh(V_pJ_p + V_wJ_w)\frac{dJ_p}{dt} = -\frac{J_eV_w}{hV_p}\left[V_pJ_p - \frac{dR}{dt} + \frac{h}{J_eV_w}\frac{d^2R}{dt^2}\right] \quad (6)$$

Las Ecs. 4 y 6 determinan completamente el movimiento de la línea de contacto. Combinando estas dos expresiones, se llega a la siguiente ecuación diferencial lineal de tercer orden

$$\frac{d^3R}{dt^3} + 2\lambda\frac{d^2R}{dt^2} + (\lambda^2 + \mu^2)\frac{dR}{dt} - V_s(\lambda^2 + \mu^2) = 0 \quad (7)$$

Al comparar esta ecuación con la obtenida de manera análoga en la Ref. [23] para geometría cilíndrica, puede apreciarse que la ecuación principal, Ec. 7, es mucho más simple, ya que haber llevado a cabo esta descripción empleando un sistema de referencia cartesiano ha suprimido el término no lineal. Se ha mantenido una notación similar a la que utilizaron Adachi *et al.* para designar a los coeficientes constantes que aparecen en la Ec. 7 debido a que, como se comprobará más adelante, permite comprender más fácilmente su significado físico. Las expresiones que definen a estos coeficientes de acuerdo al modelo que aquí se plantea son

$$V_s = \frac{h}{2\eta} \frac{\beta\phi[\phi + \alpha(1-\phi)]}{\beta\phi + \alpha(1-\phi)} \quad (8)$$

$$\lambda = \frac{1}{2h} \left[ J_eV_w - \frac{2\eta}{\rho^*} \frac{\beta\phi + \alpha(1-\phi)}{\beta\phi[\phi + \alpha(1-\phi)]} \right] \quad (9)$$

$$\mu^2 = \frac{2\eta J_eV_w}{h^2 \rho^*} \frac{\beta\phi + \alpha(1-\phi)}{\beta\phi[\phi + \alpha(1-\phi)]} - \lambda^2 \quad (10)$$

Para encontrar una solución a la Ec. 7, es necesario hacer algunas suposiciones. En primer

lugar, como condiciones iniciales se toman que  $\left.\frac{dR}{dt}\right|_{t=0} = 0$  y  $\left.\frac{dR^2}{dt^2}\right|_{t=0} = 0$ , luego tanto la

velocidad como la aceleración de la línea de contacto se suponen nulas en el instante inicial. En segundo lugar, se considerará que el ángulo de contacto ( $\theta$ ) no varía con el tiempo. La fracción de volumen que ocupan las partículas en la lámina húmeda ( $\phi$ ) se supone que depende débilmente con el tiempo. Por último, se considerará que el grosor de la lámina húmeda ( $h$ ) es constante, tal y como se hace implícitamente en la Ref. [23]. A

partir de estas hipótesis, se obtiene una solución de la ecuación diferencial, Ec. 7, que muestra explícitamente una dependencia oscilatoria de la posición de la línea de contacto con el tiempo

$$R(t) = R_0 + V_s \left[ t - \frac{1}{\mu} e^{-\lambda t} \sin(\mu t) \right] \quad (11)$$

Simultáneamente, la velocidad media con que las partículas llegan al conjunto ordenado de esferas y por tanto el flujo de partículas y la fuerza de fricción que se ejerce sobre la línea de contacto, oscilan según se obtiene de sustituir la Ec. 11 en la Ec. 4

$$v_p(t) = \frac{h}{2\eta} \frac{\beta\phi[\phi + \alpha(1-\phi)]}{\beta\phi + \alpha(1-\phi)} \left\{ \gamma_l \cos\theta - \gamma_f - \rho^* \left[ \frac{V_s}{\mu} e^{-\lambda t} \left( (\mu^2 - \lambda^2) \sin(\mu t) + 2\lambda\mu \cos(\mu t) \right) \right] \right\} \quad (12)$$

Suponiendo que la lámina de cristal coloidal crece a la misma velocidad con la que la línea de contacto se desplaza según  $R$  crece, a partir de la expresión para  $R(t)$ , es posible obtener una ecuación para la velocidad de crecimiento del cristal  $v_g(t)$

$$v_g(t) = \frac{dR}{dt} = V_s \left\{ 1 + e^{-\lambda t} \left[ \frac{\lambda}{\mu} \sin(\mu t) - \cos(\mu t) \right] \right\} \quad (13)$$

Esta expresión muestra explícitamente que el crecimiento de láminas de partículas coloidales se produce a una velocidad que varía con el tiempo según el producto de una exponencial decreciente con el tiempo con otra función que depende periódicamente también con el tiempo. El parámetro  $V_s$  coincide con la velocidad de crecimiento límite cuando se alcanza el estado estacionario ( $t \rightarrow \infty$ ),  $\mu$  es el periodo y  $\lambda$  es un parámetro relacionado con la extinción de esas fluctuaciones con el tiempo, que opera a través del factor  $e^{-\lambda t}$ .

El grosor  $H(t)$  de la lámina coloidal formada mediante EISA puede obtenerse por tanto sustituyendo la velocidad  $v_g(t)$ , deducida en la Ec. 13, en una expresión general de la forma

$$H(t) = H_s(t) + H_l(t) \quad (14)$$

donde se han separado las funciones que describen los comportamientos a corto alcance ( $H_s$ ) y a largo alcance ( $H_l$ ); esto es

$$H_s(t) = \frac{\varphi\beta Lv_e}{(1-f)(1-\varphi)V_s} \left[ 1 + e^{-\lambda t} \left( \frac{\lambda}{\mu} \sin(\mu t) - \cos(\mu t) \right) \right]^{-1} \quad (15)$$

$$H_l(t) = \frac{\varphi}{(1-f)} (v_e - v_s) t \quad (16)$$

Es importante destacar que la dependencia con el tiempo a corto alcance es de la forma general  $H_s(t) = C/v_g$ . La expresión para la constante  $C$  se ha deducido imponiendo que, transcurrido suficiente tiempo,  $v_{g,t \rightarrow \infty} = V_s$  y entonces las Ecs. (14) y (2) han de ser iguales. En la Ec. 15 se muestra explícitamente que en el corto alcance, la variación periódica del grosor de láminas crecidas a partir de partículas coloidales, tiene un periodo dado por la Ec. 10 y un incremento lineal a largo alcance con la pendiente deducida en la Ref. [4]. Es importante señalar que las fluctuaciones en el grosor del cristal depositado resultan del modelo, a pesar de mantenerse constante el grosor de la lámina húmeda

dentro de la cual están confinadas las partículas que pasan a formar parte de la estructura ordenada. Esto está en consonancia con los resultados que han presentado recientemente Popa *et al.*,[24] donde explican los diferentes procesos que tienen lugar durante el secado del ópalo. El comportamiento a corto alcance es consecuencia directa de que la velocidad de crecimiento cristalino  $v_g(t)$  dependa periódicamente con el tiempo, lo que resulta a su vez de la fluctuación periódica de la fuerza de fricción originada por el carácter oscilatorio del flujo de partículas en el menisco. Por tanto, se ha conseguido deducir una expresión que explica cualitativamente la presencia de fluctuaciones periódicas del grosor cristalino observado experimentalmente y presentado en la Fig. 4.

### 2.3 Comparación entre perfiles teóricos y experimentales

Se ha usado la Ec. 14 para ajustar los perfiles de grosor mostrados en la Fig. 4. Para llevar a cabo los ajustes, el grosor de la lámina húmeda se considera constante e igual al grosor máximo medido experimentalmente para el perfil que se pretende ajustar. Las Figs. 6 (a) y 6 (c) muestra los ajustes de dos perfiles de grosor correspondientes a cristales coloidales depositados a 35°C y 40°C a partir de dispersiones en que las esferas de látex de 750 nm de diámetro ocupan una fracción de volumen de 0.20% y 0.15%, respectivamente. Se han escogido estos dos ejemplos debido a que ambos representan bien los tipos de perfiles observados experimentalmente: oscilatorio y de tipo escalón. Las unidades de distancia empleadas en la Fig. 4 han sido transformadas a unidades de tiempo en la Fig. 6, sabiendo el tiempo requerido para cubrir la longitud total de cristal analizado en la dirección de crecimiento y suponiendo un valor razonable para el instante inicial del proceso ( $t_0$ ). Los cuadrados rojos y verdes de las Figs. 6 (a) y 6 (c) corresponden a datos experimentales y la línea que los conecta es sólo una ayuda visual. Las líneas grises superpuestas se corresponden con el mejor ajuste encontrado usando la Ec. 14 teniendo en cuenta la naturaleza discreta de la sustancia que se está depositando: el mínimo aumento de grosor del cristal coincide con la distancia interplanar a lo largo de la dirección [111] de la red FCC, que coincide con la dirección cristalina perpendicular al sustrato.[18] Una vez que se considera esto, los perfiles oscilatorio y de tipo escalón surgen de manera natural como consecuencia de las diferentes amplitudes de las oscilaciones de grosor, descritas en la Ec. 16, para las distintas redes sometidas a estudio. Sólo cuando el incremento del grosor de la red sobre cierta distancia es mayor que la distancia entre dos planos de esferas se produce un aumento en el grosor del cristal. Las oscilaciones predichas sólo tendrán lugar en la red real si la diferencia entre el grosor alcanzado en la parte alta de la oscilación y el grosor después de que la oscilación se haya completado, es al menos igual a la distancia entre dos planos en dicha dirección cristalina, como se observa en las tres oscilaciones representadas por una línea gris en la Fig. 6 (a). De lo contrario se obtendrá una meseta, como puede verse en la Fig. 6 (c). Por tanto, ambos tipos de perfiles de grosor se explican utilizando el mismo modelo analítico y pueden reproducirse mediante la elección adecuada de los parámetros de ajuste.

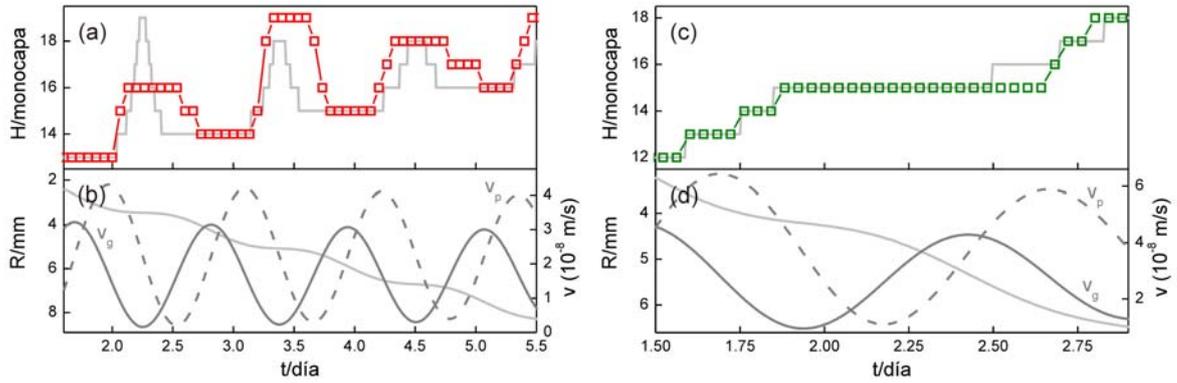


Fig. 6. (a)-(c) Perfiles de grosor experimental (cuadrados de color) y teórico (gris).(b)-(d) Movimiento oscilatorio de la línea de contacto (línea gris claro) y evolución de la velocidad de crecimiento cristalino (línea gris) y velocidad media de las partículas cuando llegan a la estructura ordenada (línea gris de trazos) con el tiempo para cristales coloidales depositados a partir de dispersiones de esferas de látex de 750 nm de diámetro que ocupan una fracción de volumen del 0.2% a 35°C y del 0.15% a 40°C, respectivamente. Las curvas mostradas en los gráficos (a) y (b) han sido calculadas usando los parámetros  $t_0=0$  s,  $R_0=0.2086$  mm,  $V_s=1.670\times 10^{-8}$  m·s<sup>-1</sup>,  $\lambda=5.134\times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup> y  $\mu=6.452\times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>; mientras que las que se presentan en (c) y (d) han sido obtenidas usando  $t_0=27840$  s,  $R_0=-0.3317$  mm,  $V_s=2.705\times 10^{-8}$  m·s<sup>-1</sup>,  $\lambda=2.565\times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> y  $\mu=7.464\times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>.

#### 2.4 Relación entre los parámetros del modelo y el grosor cristalino

Con objeto de explicar la relación entre los procesos que tienen lugar en el menisco y el grosor del cristal que se forma, se representan las curvas correspondientes a diferentes magnitudes relevantes frente al tiempo en las Figs. 6 (b) y 6 (d) para los casos concretos considerados. De esta manera se muestran la evolución de la posición de la línea de contacto con el tiempo ( $R$ ), representada por una línea gris claro en las Figs 6 (b) y 6 (d) según la Ec. 11, la velocidad de la línea de contacto, la cual se considera igual a la velocidad de crecimiento cristalino ( $v_g$ ), representada por una línea gris en las Figs. 6 (b) y 6 (d) según la Ec. 13 y la velocidad media con que las partículas llegan al cristal que se está formando ( $v_p$ ), representada por una línea gris de trazos en las Figs. 6 (b) y 6 (d) según la Ec. 12. Conforme  $v_p$  aumenta, la fuerza de fricción dada por la Ec. 4 también aumenta. Entonces  $v_g$  disminuye mientras que la línea de contacto mantiene su posición prácticamente constante con el tiempo. Las partículas siguen llegando a una velocidad alta al menisco, lo que favorece el aumento del grosor de la lámina. En consecuencia, el grosor del cristal alcanza un máximo de acuerdo con la Ec. 15. En algún momento,  $v_p$  comienza a disminuir y la fuerza de fricción se reduce proporcionalmente, permitiendo al menisco bajar más rápidamente. Esto provoca que la lámina que se forma sea más delgada, ya que las partículas llegan al cristal más lentamente, su flujo es menor y no se acumulan, ya que la línea de contacto se desplaza más rápidamente, lo que implica que la velocidad de crecimiento de la lámina es alta. Por tanto, el borde de crecimiento de la estructura ordenada sigue un movimiento de pegado y deslizamiento que afecta de manera determinante al espesor de la lámina que crece. Es interesante señalar que en esta aproximación no es necesario tener en cuenta el proceso de cristalización en sí mismo para explicar cualitativamente las variaciones de grosor que se observan, salvo por las implicaciones geométricas consideradas por la presencia de apilamientos en capas de

esferas empaquetadas de forma compacta de acuerdo a la discretización de los perfiles calculados. Tampoco se supone variación alguna del ángulo de contacto con el tiempo; aunque esta hipótesis había sido propuesta para tratar de explicar cualitativamente la presencia de bandas de diferente grosor cristalino, no se acompañó de ninguna descripción matemática detallada del proceso.[25]

Considerando los valores de los parámetros extraídos de los ajustes ( $t_0$ ,  $R_0$ ,  $V_s$ ,  $\mu$  y  $\lambda$ ) que se señalan en el pie de la Fig. 6, puede aproximarse la velocidad de crecimiento de la siguiente forma

$$v_g(t) \approx V_s [1 - e^{-\lambda t} \cos(\mu t)] \quad (17)$$

y por lo tanto

$$H_s(t) = \frac{\varphi \beta L v_e}{(1 - \varepsilon)(1 - \varphi) V_s} \frac{1}{1 - e^{-\lambda t} \cos(\mu t)} \quad (18)$$

Estas expresiones simplificadas permiten identificar con facilidad los parámetros que determinan las características de las fluctuaciones a corto alcance observadas: el parámetro  $\lambda$ , que puede considerarse el coeficiente de extinción de las fluctuaciones de grosor, y el parámetro  $\mu$ , que representa el periodo de esas fluctuaciones. Con estos dos parámetros, se comprenden las tendencias observadas experimentalmente y mostradas en la Fig. 4. De acuerdo con la Ec. 9, la extinción de las oscilaciones es proporcional al flujo de evaporación e inversamente proporcional al grosor de la lámina húmeda. Por tanto, cuanto más alta sea la temperatura a la que se produce el proceso EISA, más alto será  $J_e$  y más atenuadas se esperan que estén las fluctuaciones de grosor. Esto se observa en la Fig. 4, cuando se comparan los perfiles correspondientes a cristales depositados a diferentes temperaturas pero crecidos a partir de dispersiones cuyas concentraciones de partículas son similares. Al mismo tiempo, para concentraciones altas se espera un grosor promedio mayor y por tanto un grosor de la lámina húmeda más alto. Esto significa que para una temperatura determinada, las oscilaciones tendrán amplitudes más altas conforme aumente la concentración de las partículas, como de hecho puede observarse en la Fig. 4. El hecho de que en el único estudio previo de perfiles de grosor publicado,[4] no se detectara ninguna fluctuación se debe por un lado a que los perfiles que se presentaban eran un promedio extraído de diferentes muestras y por otro a la baja resolución espacial que se empleó para adquirir los espectros de reflectancia. También es interesante destacar que en la Ec. 14 existe una competencia implícita e inevitable entre la uniformidad a corto y largo alcance. Si se aumenta el flujo de evaporación, por ejemplo aumentando la temperatura de deposición, sería posible eliminar las fluctuaciones de grosor a corto alcance; sin embargo, al mismo tiempo estaría aumentando la pendiente del perfil lineal observado a largo alcance.

Proporcionando una explicación satisfactoria a todos los perfiles de grosor observados en cristales crecidos bajo diferentes condiciones experimentales, se ha probado la validez y la generalidad del modelo anteriormente propuesto.

### 3 Crecimiento y calidad estructural

Como el material del que están hechas las esferas es ópticamente transparente en el rango de frecuencias estudiadas,[26] el factor de extinción ( $\varepsilon_i$ ), que se extrae del modelo descrito en la sección anterior, debe dar cuenta exclusivamente de las pérdidas en forma de luz incoherentemente dispersada debido a la presencia de imperfecciones en la red, siendo posible establecer una relación entre su magnitud y la densidad de defectos intrínsecos presentes en la estructura. Es necesario tener en cuenta que usando esta aproximación, no se encontrará una explicación cualitativa sobre la naturaleza del desorden, ya que se condensa el efecto de todos los tipos de defectos de manera conjunta en el parámetro  $\varepsilon_i$ .

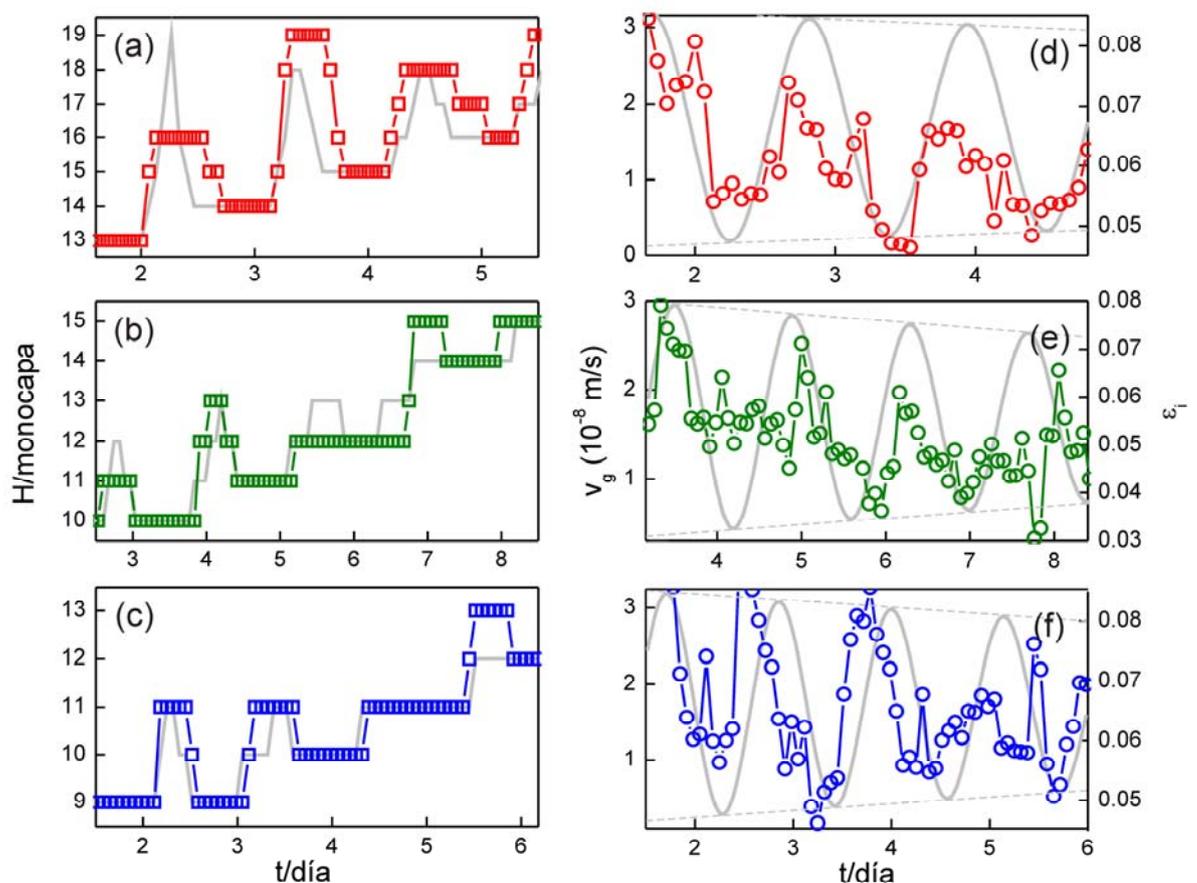


Fig. 7. Perfiles extraídos de cristales coloidales crecidos a 35°C a partir de dispersiones de esferas de látex de 750 nm de diámetro y de concentración en fracción de volumen ocupado por partículas de 0.2% (símbolos rojos), 0.15% (símbolos verdes) y 0.10% (símbolos azules). (a-c) Perfiles de grosor experimentales (cuadrados de color) y teóricos (líneas grises). (d-f) Evolución temporal de la velocidad de crecimiento cristalino (línea gris) y la parte imaginaria de la constante dieléctrica extraída del ajuste de la reflectancia. Las líneas a trazos muestran explícitamente el decaimiento que sufren las oscilaciones de  $v_g$ .

En la Fig. 7 se muestran los perfiles de  $H$  y  $\varepsilon_i$  extraídos de tres cristales de los que se presentan resultados en la Fig. 4 (a-c). Cabe destacar que a pesar de ser una variable completamente independiente, el factor de extinción ( $\varepsilon_i$ ) también muestra sistemáticamente fluctuaciones de periodo bien definido. Si se observa con detenimiento, se comprueba que la amplitud de estas oscilaciones decrece con el tiempo (o lo que es lo

mismo, a lo largo de la dirección de crecimiento). Acompañando a cada uno de estos perfiles, se muestra la correspondiente variación temporal de la velocidad de crecimiento de la película que se obtuvo del ajuste y que viene dada por la Ec. 17. Esta comparación pone expresamente de manifiesto la existencia de una fuerte correlación entre la evolución temporal de ambos parámetros. De esta manera se comprueba que la atenuación en la amplitud de las oscilaciones del factor de extinción se observa igualmente para la amplitud de las fluctuaciones de la velocidad y que aquellas partes de la lámina delgada que se formaron a la velocidad más lenta presentan el menor número de imperfecciones, mientras que aquellas que se depositaron más rápido contienen más defectos.

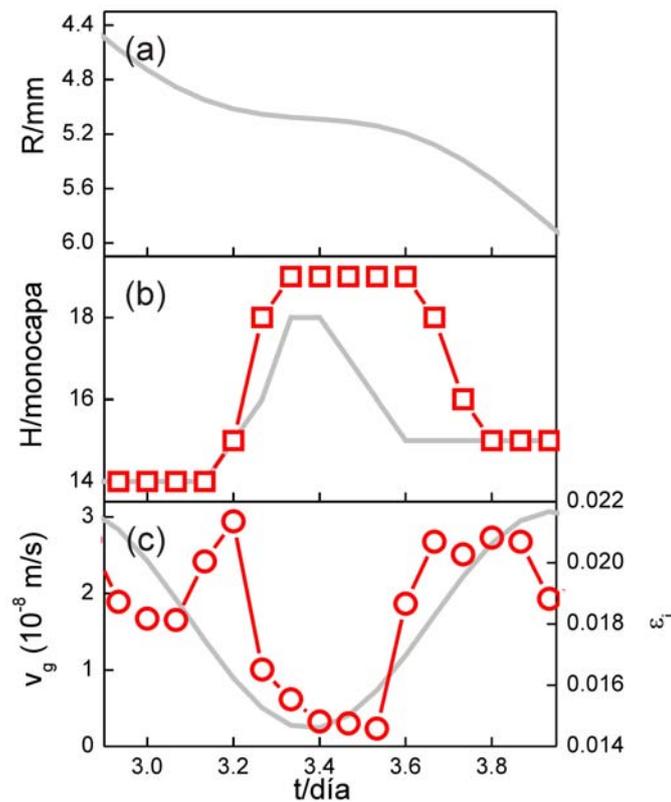


Fig. 8. Evolución temporal de (a) la posición de la línea de contacto, (b) el grosor experimental (cuadrados rojos) y teórico (línea gris), (c) la velocidad de crecimiento calculada (línea gris) y la parte imaginaria de la constante dieléctrica estimada del ajuste de la reflectancia de un cristal coloidal. Las líneas rojas que conectan los datos experimentales son únicamente guías visuales.

Es posible analizar más detalladamente la relación entre los parámetros que controlan la dinámica de crecimiento de los cristales coloidales y su calidad estructural. En la Fig. 8, se muestra la posición de la línea de contacto  $R(t)$ , Fig. 8 (a), el grosor del cristal  $H(t)$ , Fig. 8 (b), la velocidad de crecimiento  $v_g(t)$  y el factor de extinción  $\epsilon_i$ , Fig. 8 (c), frente al tiempo para una oscilación completa. Puede observarse que, mientras que la posición de la línea de contacto permanece prácticamente constante con el tiempo, la velocidad de crecimiento cristalino se va reduciendo paulatinamente hasta alcanzar un mínimo. Como consecuencia de esto, el grosor de la lámina aumenta hasta llegar a un máximo. Nótese que las zonas de cristal que presentan menor grado de desorden son aquellas que

crecieron a menor velocidad, es decir que se formaron cuando el borde de crecimiento de la estructura avanzaba más lentamente. Además, puede observarse que cuanto mayor es el cambio que sufre la velocidad a la que avanza la línea de contacto, más defectos presenta la lámina que se forma, tal y como ocurre en las regiones comprendidas entre máximos y mínimos adyacentes de grosor. Por tanto, el movimiento de pegado y deslizamiento que sigue la línea de contacto afecta en gran medida a la estructura y calidad óptica del cristal coloidal en formación. Debe recordarse que la cantidad de desorden presente en el cristal coloidal ha sido estimada anteriormente usando un factor de extinción que da cuenta de las imperfecciones de la red; [27,28] lo más destacado de estos dos precedentes es que en ambos se encuentra que la cantidad de desorden es menor cuanto mayor es el grosor de los cristales analizados. El trabajo que aquí se presenta revela que las regiones más gruesas deben efectivamente presentar menos defectos porque crecieron más lentamente. En este aspecto, este análisis permite proponer un origen físico para observaciones presentadas con anterioridad. La velocidad de crecimiento determina el grosor del cristal y se postula como uno de los factores decisivos que determinan la calidad estructural de los cristales coloidales crecidos mediante EISA.

## 4 Conclusiones

Se han analizado experimental y teóricamente perfiles de grosor extraídos a partir de láminas delgadas de cristal coloidal. De acuerdo a lo observado, se ha propuesto un modelo que describe la dinámica de crecimiento de láminas formadas por partículas coloidales depositadas mediante EISA. Se ha demostrado que los resultados experimentales pueden explicarse teniendo en cuenta dos conceptos básicos. En primer lugar, si en una suspensión coloidal que se está evaporando la velocidad de evaporación supera a la velocidad de sedimentación, las partículas se acumularán en la interfase que forman la dispersión y el aire, lo cual produce un aumento lineal en el grosor cuando éste se analiza sobre distancias largas en la dirección de crecimiento, tal y como se propone en la Ref. [4]. En segundo lugar, durante la evaporación, el movimiento de la línea de contacto es característico de un proceso de pegado y deslizamiento y se desplaza hacia abajo a lo largo de la dirección de crecimiento siguiendo una dependencia ondulatoria con el tiempo. Este último fenómeno causa fluctuaciones de grosor a corto alcance. A partir de nuestra aproximación, los diferentes tipos de fluctuaciones de grosor con el tiempo observados experimentalmente (oscilaciones periódicas y de tipo escalón) surgen como casos particulares del mismo modelo analítico, siendo además posible ajustarlos mediante simulación teórica. Este análisis presenta, además, la posibilidad de encontrar las condiciones experimentales bajo las cuales sea posible preparar cristales fotónicos coloidales más uniformes y de mayor calidad óptica. Se ha establecido por primera vez una correlación directa entre los parámetros que rigen la dinámica de crecimiento y la calidad estructural de las láminas de cristal coloidal. Se ha demostrado que la cantidad de defectos intrínsecos presentes en este tipo de estructuras varía periódicamente con la dirección de crecimiento como resultado de las fluctuaciones de la velocidad de crecimiento de la red, siendo este un fenómeno inherente al proceso EISA. De esta manera, las partes del cristal que se formaron a la velocidad más lenta son las más gruesas

y presentan el menor número de imperfecciones. Por este motivo, mediante el control de la velocidad de deposición, nuestro trabajo abre la puerta al diseño de experimentos que conduzcan a la mejora de la calidad óptica de los cristales coloidales crecidos mediante EISA.

## 5 Referencias

- 
- [1] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, “Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness”, *Chemistry of Materials* **11**, 2132 (1999).
  - [2] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, “Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces”, *Langmuir* **12**, 1303 (1996).
  - [3] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, “Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays” *Chemical Physics Letters* **243**, 462, (1995).
  - [4] R. G. Shimmin, A. J. DiMauro, P. V. Braun, “Slow Vertical Deposition of Colloidal Crystals: A Langmuir-Blodgett Process?”, *Langmuir*, **22**, 6507 (2006).
  - [5] L. K. Teh, N. K. Tan, C. C. Wong, S. Li, “Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **7**, 1399 (2005).
  - [6] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection” *Journal of the American Chemical Society* **125**, 15589 (2003).
  - [7] E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical and morphological study of disorder in opals”, *Journal of Applied Physics* **97**, 063502 (2005).
  - [8] L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “Effect of extinction on the high-energy optical response of photonic crystals”, *Phys. Rev. B* **75**, 241101(R) (2007).
  - [9] V. Yannopapas, N. Stefanou, A. Modinos, “Effect of Stacking Faults on the Optical Properties of Inverted Opals” *Physical Review Letters* **86**, 4811 (2001).
  - [10] A. F. Koenderink, A. Lagendijk, W. L. Vos, “Optical extinction due to intrinsic structural variations of photonic crystals” *Physical Review B* **72**, 153102 (2005)
  - [11] L. A. Dorado, R. A. Depine, “Modeling of disorder effects and optical extinction in three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review B* **79**, 045124 (2009).
  - [12] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanski, O. Z. Karimov, M. F. Limonov, “Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”, *Physical Review E* **61**, 5784 (2000).
  - [13] B. Gates and Y. Xia, “Photonic band-gap properties of opaline lattices of spherical colloids doped with various concentrations of smaller colloids”, *Applied Physics Letters* **78**, 3178 (2001).
  - [14] J. F. Galisteo-Lopez, E. Palacios-Lidon, E. Castillo-Martinez, C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals”, *Physical Review B* **68**, 115109 (2003).
  - [15] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin, “Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals”, *Physical Review E* **71**, 016615 (2005).

- 
- [16] X. Checoury, S. Enoch, C. López, Á. Blanco, “Stacking patterns in self-assembly opal photonic crystals”, *Applied Physics Letters* **90**, 161131 (2007).
- [17] D. M. Middleman, J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, V. L. Colvin, “Optical properties of planar colloidal crystals: Dynamical diffraction and the scalar wave approximation”, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 345 (1999).
- [18] P. Jiang, J. F. Bertone, V. L. Colvin, “A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals”, *Science* **291**, 453 (2001).
- [19] G. von Freymann, S. John, S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Measurement of group velocity dispersion for finite size three-dimensional photonic crystals in the near-infrared spectral region”, *Applied Physics Letters* **86**, 053108 (2005).
- [20] A. Mihi, H. Míguez, “Origin of light-harvesting enhancement in colloidal-photonic-crystal-based dye-sensitized solar cells”, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 15968 (2005).
- [21] J. F. Galisteo-López, W. L. Vos, “Angle-resolved reflectivity of single-domain photonic crystals: Effect of disorder”, *Physical Review E* **66**, 036616 (2002).
- [22] R. Pozas, A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, “Building nanocrystalline planar defects within self-assembled photonic crystals by spin-coating”, *Advanced Materials* **18**, 1183 (2006).
- [23] E. Adachi, A. S. Dimitrov, K. Nagayama, “Stripe Patterns Formed on a Glass Surface during Droplet Evaporation”, *Langmuir* **11**, 1057 (1995).
- [24] I. Popa, F. Marlow, “Post-Deposition opal evolution”, *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **9**, 1541, (2008).
- [25] L. K. Teh, N. K. Tan, C. C. Wong, S. Li, “Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly”, *Applied Physics A* **81**, 1399 (2005).
- [26] T. Inagaki, E.T. Arakawa, R. N. Hamm, M. W. Williams, “Optical properties of polystyrene from the near-infrared to the x-ray region and convergence of optical sum rules”, *Physical Review B* **15**, 3243 (1977).
- [27] J. F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L. C. Andreani, C. López, “Effective refractive index and group velocity determination of three-dimensional photonic crystals by means of white light interferometry”, *Physical Review B* **73**, 125103 (2006).
- [28] L. A. Dorado, G. Lozano, H. Míguez, R. A. Depine, “Interplay between crystal-size and disorder effects in the high-energy optical response of photonic crystal slabs”, *Physical Review B* **76**, 245103 (2007).

---

# capítulo 3 Alta energía

En este capítulo se analiza experimental y teóricamente la respuesta óptica de los ópales artificiales en el rango espectral correspondiente a las bandas fotónicas de mayor energía. Para ello se utilizará la modificación desarrollada por el Prof. Depine del método vectorial Korringa-Kohn-Rostoker como una herramienta útil para analizar la respuesta óptica de estas estructuras en este preciso rango energético. El desarrollo de este código es el resultado de una colaboración establecida entre nuestro grupo y el del Prof. Depine en la Universidad de Buenos Aires. Haciendo uso de él se determina la reflectancia y la transmitancia que se espera de un material fotónico tridimensionalmente periódico y perfecto y se demuestra que los defectos intrínsecos influyen decisivamente en la forma de los espectros que caracterizan a las estructuras medidas experimentalmente. Esto permite analizar la relación entre el tamaño de cristal, el desorden y la energía. Por último, se estudia la respuesta óptica que estos materiales presentan en el campo cercano.

## 1 Introducción

La respuesta óptica de los cristales fotónicos tridimensionales en el rango espectral de alta energía, donde la constante de red es del orden o mayor que la longitud de onda de la radiación incidente, presenta una multitud de potenciales aplicaciones tecnológicas cuya exploración acaba de comenzar.[1,2] La llegada y subsiguiente mejora de las técnicas de fabricación que aprovechan la tendencia que las esferas dieléctricas poseen para auto-ensamblarse y formar estructuras ordenadas[3] ha permitido obtener cristales coloidales sólidos [4] cuyas propiedades ópticas han sido minuciosamente estudiadas en el rango de baja energía, es decir aquél en el que la longitud de onda de la radiación incidente es mayor que la periodicidad de la red.[5,6]. Como se ha explicado en el Capítulo 2, la presencia de defectos afecta en gran medida a las propiedades ópticas de estas estructuras

periódicas, estando en algunos casos su respuesta determinada por ellas.[7] Sin embargo, para evaluar el efecto que las imperfecciones ejercen sobre la luz a longitudes de onda correspondientes al rango de alta energía es imprescindible contar con un modelo teórico riguroso que permita calcular la respuesta óptica de estos materiales fotónicos en este rango concreto, sirva como guía experimental y proporcione además una explicación satisfactoria a propiedades ópticas anteriormente reportadas.[8-11].

Como ya se ha mencionado, los cristales fotónicos tridimensionales son estructuras extremadamente complejas desde el punto de vista de su interacción con la luz. Para llevar a cabo un análisis completo de sus propiedades ópticas en el rango de alta energía es necesario estudiar la respuesta de estas estructuras no sólo en la región de campo lejano sino también en la de campo cercano.[12] El desarrollo durante los últimos años de la técnica de microscopía óptica de campo cercano (SNOM, del inglés *scanning near field optical microscopy*) ha posibilitado el estudio experimental del patrón de campo eléctrico obtenido tanto de estructuras metálicas unidimensionales y bidimensionales,[13-15] como de cristales fotónicos en el rango de campo cercano.[16,17,18,19,20,21].

En este capítulo se presenta una descripción experimental, empleando la espectroscopía óptica, tanto en reflexión como en transmisión, y la técnica SNOM en los modos transmisión y colección, y teórica del efecto que los defectos intrínsecos ejercen sobre la luz que incide sobre láminas de cristal coloidal en el rango de alta energía, donde la interacción de múltiples vectores de onda propagándose según diferentes direcciones cristalinas tiene lugar. Sólo procediendo de esta manera es posible identificar los retos que deben afrontarse para realizar experimentalmente y analizar teóricamente la respuesta óptica de cristales fotónicos tridimensionales de alta calidad óptica.

## 2 Antecedentes del estudio de la respuesta óptica empleando el método Korringa-Kohn-Rostoker

Todos los resultados que se expondrán en este capítulo fueron desarrollados en estrecha colaboración con el grupo de electromagnetismo aplicado de la Universidad de Buenos Aires que lidera el Prof. Ricardo A. Depine.[22-26] Aunque algunos de ellos se obtuvieron fuera del contexto de este trabajo de tesis doctoral,[22,23] debido a su relevancia se mostrará aquí un resumen de los mismos para una mejor comprensión de los que se presentarán después.

### 2.1 Propiedades ópticas en el rango de alta energía

La observación de las características que la respuesta espectral de los ópalos artificiales presenta a longitudes de onda menores que el parámetro de red fue posible por primera vez cuando el método EISA[3] se empleó para crecer cristales formados por esferas de diámetro superior a los 350 nm.[8,27] En este rango espectral, una estructura de bandas extremadamente compleja describe los estados accesibles para el fotón en su propagación por el cristal y los espectros de reflectancia y transmitancia que exhiben estos materiales muestran un conjunto de fluctuaciones espectrales que no se corresponde con la presencia de bandas prohibidas. Sin embargo, en la región de alta energía no existe ninguna banda

prohibida a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -L, como se observa en la Fig. 1. Del análisis de los espectros experimentales se había concluido que estas extrañas variaciones de intensidad debían ser una característica intrínseca del cristal, relacionada de alguna manera con la estructura de bandas del cristal infinito.[27-29] Sin embargo, esto no ha podido ser comprobado ni experimental ni teóricamente. En el intento de hallar una explicación satisfactoria a este fenómeno se han propuesto diferentes explicaciones sin que ninguna haya sido definitivamente aceptada. Descartada la ausencia de estados permitidos, posibles causas de estos efectos podrían ser una disminución de la densidad de estados fotónicos accesibles, la presencia de imperfecciones, la existencia de modos ciegos o la difracción. No obstante, en este rango energético existe un número considerable de estados fotónicos accesibles, siendo la densidad de estados grande y no presentando en ningún caso fluctuaciones abruptas o mínimos nulos. Los defectos, por su parte, provocan luz difusa e incoherente que induce un fondo en los espectros y que reduce la altura de los picos de manera gradual. Sin embargo, cuando la longitud de onda es del orden de la periodicidad de la red, el desorden también puede producir dispersión Rayleigh y fenómenos de interferencia coherente.[30] Por este motivo, en la región de alta energía la cantidad de luz difusa aumenta drásticamente, reduciendo profusamente la amplitud de las características observadas en los espectros de reflexión y transmisión para  $a/\lambda > 1$ . No obstante, no es posible atribuir a este hecho las estrechas variaciones espectrales de intensidad observadas en el rango de alta energía. Por otro lado, se ha probado que siempre existe un modo que posibilita la propagación de la luz a través del cristal en la dirección  $\Gamma$ -L, no siendo factible argumentar que las fluctuaciones observadas provengan de la presencia de bandas no acopladas por motivos de simetría o modos ciegos.[31] Por ser una superficie ordenada lo primero con lo que se encuentra la luz a su paso por el cristal, se propuso la difracción como explicación.[10] Sin embargo, un cálculo sencillo demuestra que los primeros órdenes difractados se levantan en el aire para  $a/\lambda > 1.63$ , encontrándose este rango de frecuencias por encima de donde comienza a observarse el comportamiento anómalo ( $a/\lambda \sim 1.1$ ).

En cualquier caso, la observación de este comportamiento anómalo se identificaba como un signo inequívoco de la mejora alcanzada en la calidad óptica de las estructuras obtenidas empleando la técnica EISA, ya que en redes de menor calidad estructural eran difícilmente detectables. De hecho, el efecto que las imperfecciones ejercen sobre la respuesta óptica se espera que sea mucho más dramático para longitudes de onda del orden o menores que el tamaño de tales defectos. Los resultados presentados en el Capítulo 2 demuestran que este efecto debe ser considerado en el cálculo para reproducir con precisión la respuesta experimental a las longitudes de onda a las que aparece el intervalo fotónico pseudo-prohibido de menor energía. Sin embargo, hasta hace muy poco, la falta de un modelo teórico adecuado que describiera las propiedades fotónicas en el rango de alta energía hacía imposible establecer una comparación rigurosa entre las medidas experimentales y la respuesta predicha para estructuras perfectamente ordenadas.

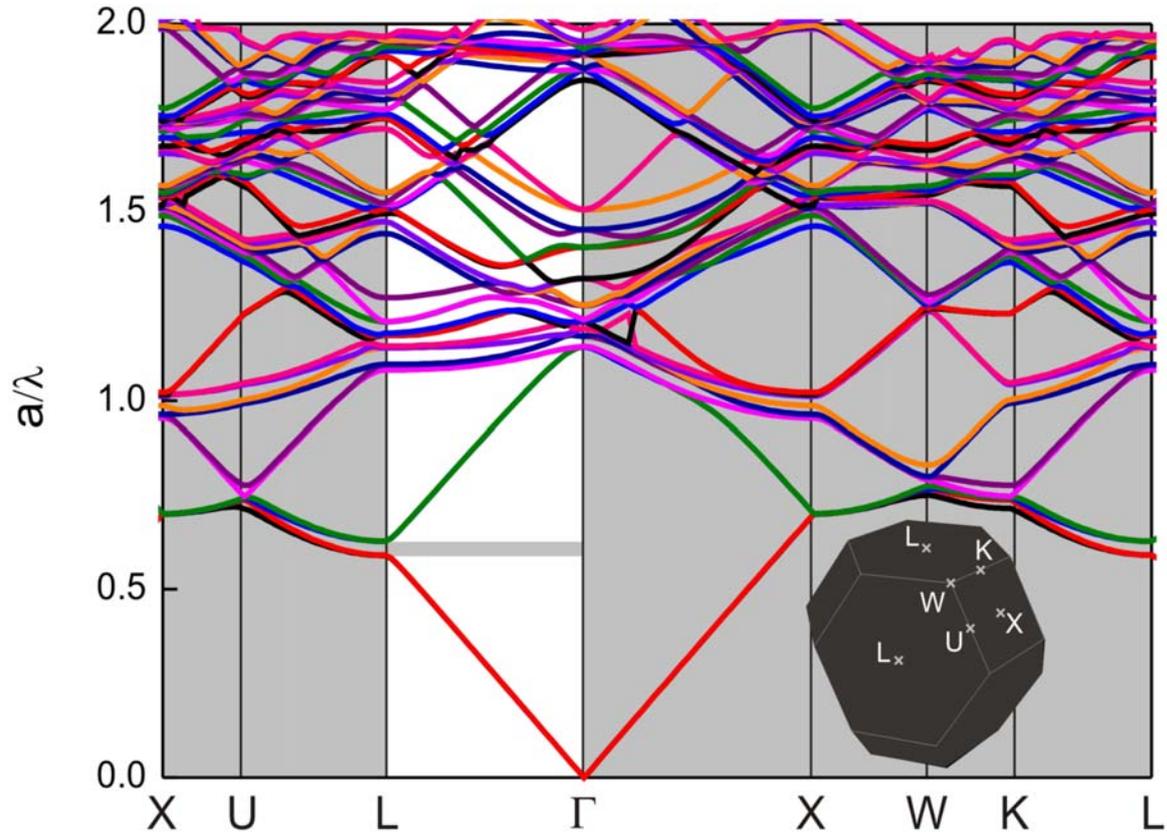


Fig. 1. Estructura de bandas calculada para una estructura FCC de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5$  en aire.  $\Gamma$  es el centro de la zona de Brillouin.

## 2.2 Método Korringa-Kohn-Rostoker

En el año 2007 Dorado *et al.*[22] modificaron el método vectorial Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)[32,33] para simular las propiedades ópticas de una red cúbica compacta de esferas a longitudes de onda menores que la periodicidad de la red. Esta aproximación permitió mostrar, explicando su origen físico, la respuesta de un cristal finito y perfecto en este rango por primera vez. Se observó que los espectros de reflectancia y transmitancia exhiben una dependencia con la longitud de onda enormemente fluctuante en el rango de alta energía y posteriormente se demostró además que cada una de esas fluctuaciones puede atribuirse de manera rigurosa a un modo electromagnético resonante de la red finita de esferas.[23] Este trabajo arrojaba luz en medio del intenso debate que estaba teniendo lugar en la comunidad científica desde el año 2004 acerca del origen de la respuesta óptica observada.[9-11,22, 27,34-38]

El problema de calcular la estructura de bandas y los coeficientes de reflexión y transmisión para luz que incide sobre un plano de esferas paralelo a una dirección cristalográfica concreta de un material fotónico fue objeto de estudio para muchos grupos de investigación hace algunos años. Esto llevó a Stefanou a adaptar un modelo desarrollado a mitad del siglo XX para calcular estructuras de bandas electrónicas en semiconductores. Este método clásico de estado sólido, propuesto de manera independiente por J. Korringa[39] y por W. Kohn y N. Rostoker,[40] se basa en la integración directa de la ecuación de ondas empleando funciones de Green. Su versión

óptica se basa fundamentalmente en la inclusión en el cálculo de la naturaleza vectorial de los campos electromagnéticos. Para llevar a cabo esto, es necesario suponer primero que el campo puede desarrollarse como suma finita de armónicos esféricos. Este desarrollo presenta una ventaja y una limitación al mismo tiempo, ya que la efectividad del método está íntimamente ligada a la esfericidad de los elementos dispersores de luz. Para sistemas formados por esferas, la convergencia es muy rápida y las discontinuidades de la constante dieléctrica se representan con precisión. Por todo esto, este método es óptimo para aplicarlo a cristales coloidales donde las esferas no solapan. Una descripción completa del formalismo KKR que se empleará en esta tesis puede encontrarse en los trabajos publicados por Ohtaka,[41] Stefanou *et al.*[42] o Wang *et al.*[43] Concretamente, para abordar el cálculo de la respuesta óptica de cristales fotónicos finitos en la dirección de propagación, Stefanou *et al.*[32,33,44] desarrollaron una variante del método KKR. Según ésta, el cristal se divide en capas paralelas a un plano cristalográfico de manera que cada una contiene una red bidimensional de esferas idénticas. Un desarrollo multipolar se emplea para calcular el resultado de las interferencias que tienen lugar en cada plano. Cada multipolo eléctrico del desarrollo produce modos transverso-magnéticos (TM) del campo, mientras que cada multipolo magnético produce modos transverso-eléctricos (TE). Así, este desarrollo multipolar puede interpretarse como una combinación lineal de ondas esféricas TM y TE. El campo total dispersado por cada esfera se obtiene sumando las contribuciones TM y TE de todos los infinitos multipolos. De esta manera, el método KKR aproxima cada esfera por una combinación lineal de multipolos y la dispersión múltiple de todas ellas dentro de cada plano se calcula usando armónicos esféricos. Después, un desarrollo en ondas planas sirve para determinar la interferencia entre planos. En el cálculo numérico, debe establecerse un valor máximo del momento angular  $L_{MAX}$  para retener un número finito  $-L_{MAX} \cdot (L_{MAX} + 2) -$  de términos en la suma infinita de armónicos esféricos y un número máximo de vectores de la red recíproca para hacer lo mismo en el desarrollo en ondas planas. De la elección adecuada de estos valores dependerá la convergencia del método para  $a > \lambda$ .

Tanto los espectros de reflectancia y transmitancia como las estructuras de bandas que se presentarán a continuación se calcularon usando el código basado en el método KKR reportado por Stefanou *et al.*[33] y modificado por Dorado *et al.*[22] para asegurar su convergencia en el rango de alta energía. Por este motivo, aumentaron los valores de los parámetros que determinan el número de términos que constituyen las series de armónicos esféricos y de ondas planas desde 7 y 21 hasta 19 y 99, respectivamente. Es importante resaltar que, hasta donde sabemos, antes de la aparición de este trabajo, no existía ningún método para calcular la respuesta óptica de láminas delgadas de cristal coloidal que convergiese en el rango de alta energía. Todos los cálculos que se presentan en esta tesis en el rango de alta energía se han llevado cabo empleando la versión modificada del código[22], utilizando 41 vectores de la red recíproca para los desarrollos en ondas planas y un valor máximo del momento angular  $L_{MAX}=9$  para la suma de armónicos esféricos. Éstos son los mínimos valores con los que se consigue la convergencia del método en el rango  $2.3 > a/\lambda > 1.2$ . Llevar a cabo el cálculo empleando un valor más pequeño del momento angular o menos ondas planas es posible en el rango de

baja energía y es suficiente para describir la respuesta óptica en torno a las frecuencias correspondientes a la primera banda prohibida, pero no conduce a resultados válidos en el rango energético en el que la longitud de onda de la luz incidente es del orden de la periodicidad de la constante dieléctrica que caracteriza al material.

Para reproducir las propiedades fotónicas de los ópalos artificiales, se modela una estructura tridimensional formada por planos compactos apilados sobre un sustrato de vidrio según la dirección [111][3] de una red cúbica centrada en las caras[5,45] de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_{esfera}$ , caracterizadas por  $\epsilon_s = \epsilon_{esfera} + i\epsilon_i$  en un medio de  $\epsilon_m = 1$  soportadas sobre un medio homogéneo e infinito de constante dieléctrica 2.34. Estos parámetros permiten simular un empaquetamiento FCC de esferas dieléctricas en aire, una estructura que ha sido repetidamente fabricada en el campo de los cristales fotónicos tridimensionales.[46]

La parte imaginaria de la permitividad de las esferas se introduce en el modelo para dar cuenta de la luz que es dispersada de manera difusa por el cristal y por tanto eliminada de los órdenes especular y balístico. Así, la potencia absorbida en el modelo por las esferas tendrá en cuenta todas las posibles fuentes de pérdidas que existen en un experimento real.[22,47] Los resultados obtenidos empleando este modelo indican que la introducción de pérdidas para simular la respuesta de ópalos artificiales constituye una herramienta teórica práctica para dar cuenta de desorden e imperfecciones. Sin embargo, aunque esta aproximación es útil para reproducir los resultados experimentales, no resulta ser completamente satisfactoria desde un punto de vista físico y deja sin respuesta algunas preguntas fundamentales. Por ejemplo, cómo afectan los diferentes tipos de defectos a la respuesta óptica de los ópalos artificiales. Con el objetivo de resolver esta limitación, Dorado *et al.*[48] desarrollaron una variante del método KKR empleado el método ATA (del inglés *average T-matrix approximation*) para modelar desorden de manera estadística. Para ello calculan la matriz de dispersión asociada a un elemento dispersor que presenta cierta incertidumbre en su tamaño, forma, posición en la red o constante dieléctrica. De esta manera es posible obtener un elemento dispersor promedio que contiene información sobre las diferentes fuentes de desorden. Una vez hecho esto, la respuesta de la estructura real que presenta imperfecciones es calculada como la que corresponde a una red perfecta en la que los elementos dispersores son imperfectos en promedio. De entre todos los defectos intrínsecos, estos autores analizaron el efecto de aquellas imperfecciones que tienen su origen en la variación de tamaño del diámetro de las esferas y en la densidad de vacantes presente en la estructura. Este modelo es válido cuando el número de imperfecciones es pequeño. En la Fig. 2 se comparan los espectros de reflectancia y transmitancia calculados para una red cúbica compacta de esferas de constante dieléctrica 2.5 rodeadas por un medio de constante dieléctrica 1. Para simular el efecto del desorden empleando el método basado en la extinción se añade una parte imaginaria a la constante dieléctrica de las esferas ( $\epsilon_s = 2.5 + 0.04i$ ), mientras que usando ATA se considera un 2.5% de dispersión en el diámetro de las esferas y un 5% de vacantes. El método de extinción y el ATA proporcionan resultados similares tal y como se muestra en la Fig. 2. Sin embargo, debido a que el método de extinción es más

sencillo, depende de un solo parámetro, y consume menos tiempo de cálculo, ha sido el elegido para llevar a cabo el análisis de la respuesta óptica en alta energía que se presenta en esta memoria.

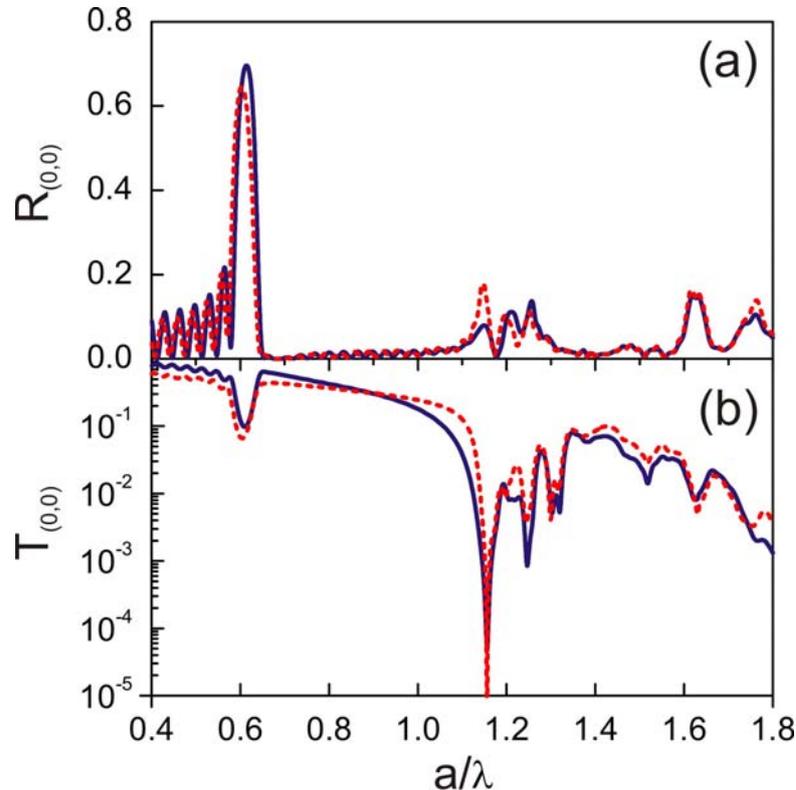


Fig. 2. Extraída de la Ref. [48]. Comparación entre los espectros de reflectancia (a) y transmitancia (b) calculados usando el método basado en la extinción (línea roja a trazos) y el ATA (línea continua azul). En el primer caso la constante dieléctrica es  $\epsilon_s=2.5+0.04i$ , mientras que en el segundo  $\epsilon_s=2.5$ , la dispersión en el diámetro de las esferas es 2.5% y la densidad de vacantes 5%.

Usando estructuras ideales como punto de partida, se ha logrado estudiar el efecto que las imperfecciones ejercen sobre las propiedades ópticas introduciendo desorden en la estructura de manera gradual y, de esta forma, reproducir teóricamente los espectros medidos experimentalmente en los laboratorios de tres grupos diferentes,[4,9,27] probando así la utilidad de esta aproximación teórica.[22]

### 2.3 Efecto de la extinción

La estructura de bandas calculada a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -L para una red cúbica compacta perfecta de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.4964$  y su espectro de reflectancia empleando  $\epsilon_s=2.4964+0.0001i$  se muestran en la Fig. 3. En el rango de interés, este espectro difiere muy poco del calculado empleando una permitividad puramente real ya que la parte imaginaria usada en el cálculo es casi despreciable. Aunque el método KKR converge para  $\epsilon_i=0$ , cuando se simula la respuesta óptica de la red perfecta en el rango de alta energía, ésta presenta fluctuaciones tan abruptas espectralmente que su análisis se hace inabordable en la práctica. En la Fig. 3 (c) se presenta la reflectancia calculada para un cristal de 21 capas, observándose un espectro fuertemente fluctuante tal y como se espera para redes FCC de bajo contraste dieléctrico

en las cuales la extinción pueda despreciarse para energías por encima de la primera banda prohibida. Además, se comprueba que en rangos de frecuencia muy estrechos la reflectancia alcanza valores muy altos en ausencia de intervalo prohibido alguno, mientras que en otros se observan zonas en las que toda la luz que incide se transmite a través del cristal. Los resultados de Dorado *et al.*[22] reproducen los cambios abruptos en la reflectancia especular anteriormente predichos para redes perfectas sin absorción en el único precedente teórico de este estudio.[44] Sin embargo, ninguno de los espectros experimentales presentados en la bibliografía hasta el momento muestra las características que exhibe el espectro de la Fig. 3 para energías mayores que  $a/\lambda > 1$ . Esto es debido a que las estructuras reales presentan imperfecciones que provocan que parte de la luz incidente sea dispersada incoherentemente.[49-51] Como ya se ha descrito, esta extinción se introduce en el modelo añadiendo una pequeña parte imaginaria a la constante dieléctrica de las esferas y da cuenta de todas las imperfecciones y fuentes de pérdidas de la red.

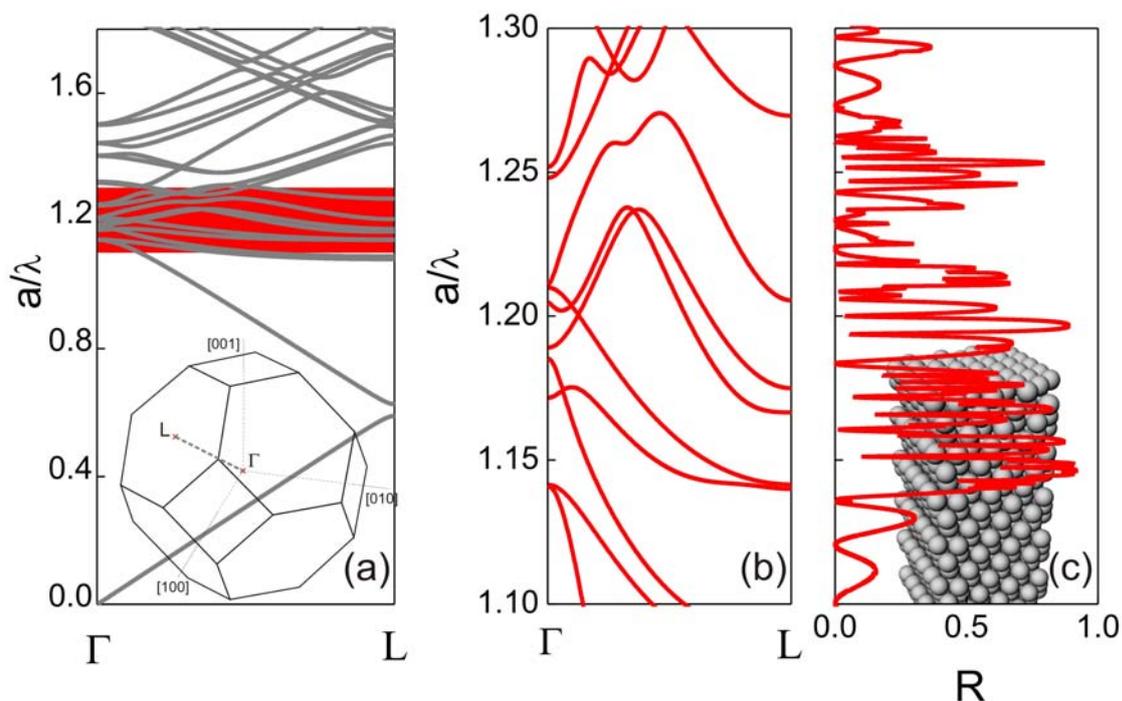


Fig. 3. (a) Estructura de bandas calculada a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -L para una red cúbica compacta de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.4964$  en aire. (b) Detalle de la estructura en el rango  $1.1 \leq a/\lambda \leq 1.3$ . (c) Espectro de reflectancia especular a incidencia normal que exhibe la misma estructura ordenada en el mismo rango energético añadiendo una pequeña parte imaginaria  $\epsilon_i=0.0001i$ .

Para analizar el efecto que diferentes cantidades de desorden tienen sobre las propiedades fotónicas se varió el parámetro  $\epsilon_i$ , mostrándose los resultados de la reflectancia especular y la transmitancia balística para un cristal de 21 capas en la Fig. 4. Para valores pequeños del parámetro  $\epsilon_i$  se distinguen dos grupos de picos en reflectancia (caídas en transmitancia): uno para  $1.1 \leq a/\lambda \leq 1.3$  y otro para  $1.55 \leq a/\lambda \leq 1.8$ . Conforme se aumenta el valor de  $\epsilon_i$  los picos en reflectancia se atenúan y las caídas en transmitancia se hacen menos pronunciadas. Debido a que el material del que están hechas las esferas dieléctricas es ópticamente transparente,[52] este efecto sólo puede ser debido a las

imperfecciones de la red (vacantes, variaciones en el tamaño o la composición de las esferas, dislocaciones, fallos en el apilamiento, etc.).

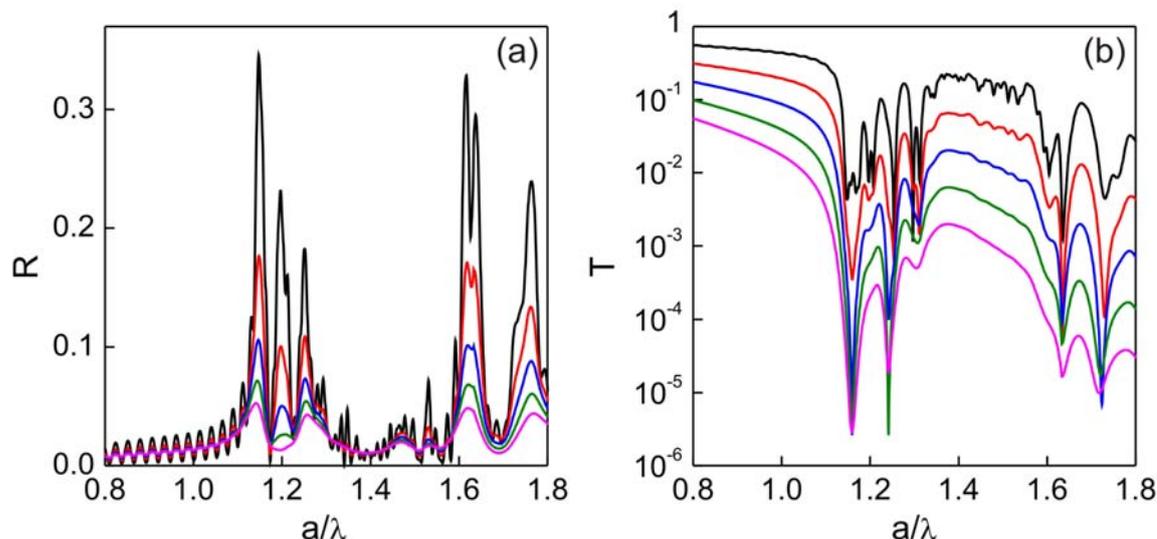


Fig. 4. Reflectancia especular y transmitancia balística a incidencia normal calculada para esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+i\epsilon_i$ , con  $\epsilon_i=0.02$  (negro),  $\epsilon_i=0.04$  (rojo),  $\epsilon_i=0.06$  (azul),  $\epsilon_i=0.08$  (verde) y  $\epsilon_i=0.1$  (magenta).

#### 2.4 Ajuste de espectros experimentales

Empleando esta aproximación y variando la cantidad de desorden introducido en el modelo, Dorado *et al.*[22] consiguieron por vez primera reproducir teóricamente espectros medidos experimentalmente en el rango de alta energía[4,9,27]. Estos excelentes resultados se muestran en la Fig. 5 y fueron obtenidos empleando una parte imaginaria de la constante dieléctrica del orden de 0.04.[53] Es importante señalar que para ajustar las alturas y las posiciones espectrales de todos los picos observados experimentalmente en todo el rango de frecuencias, los autores necesitaron por un lado sobreestimar la dispersión de la parte real de la constante dieléctrica y por otro emplear valores de extinción diferentes en cada región energética. La necesidad de introducir una permitividad dependiente de la frecuencia nos llevó a reconsiderar la validez del modelo de estructura cúbica compacta y revisar la estructura fina de los ópalos artificiales. Este asunto se expone con detalle en el Capítulo 5 de esta tesis doctoral. El diferente efecto que la extinción ejerce con la energía es objeto de estudio al final de este capítulo.

Analizando los espectros de reflectancia y transmitancia extraídos de cristales coloidales fabricados por diferentes técnicas, Dorado *et al.* encontraron que los menores valores de extinción se utilizaron para ajustar la respuesta óptica de aquellos crecidos mediante el método EISA. Del análisis de los cristales reales se deduce que sólo las resonancias más robustas sobreviven para ser medidas y se concluye inequívocamente que los defectos provocan el suavizado de las intensas variaciones espectrales de la intensidad observadas al analizar la respuesta óptica de estructuras ideales.

La suma de la reflectancia y la transmitancia ( $R+T$ ) también se ha empleado como una medida del orden estructural.[54-56] Por debajo del umbral de difracción, es posible determinar de manera simple la cantidad de luz dispersada incoherentemente por el cristal empleando la relación  $1-R-T$ , ya que la respuesta de un cristal coloidal perfecto debería mostrar  $R+T=1$ . Sin embargo, incluso los materiales considerados de más alta calidad óptica, como aquellos cuya respuesta a incidencia normal se presenta en la Fig. 5, no muestran  $R=1$  ( $T=0$ ) para frecuencias comprendidas dentro del intervalo pseudo-prohibido. Por ejemplo, para  $a/\lambda=0.6$  en la Fig. 5 (a-b) se tiene  $R+T=0.73$  mientras que en la Fig. 5 (c-d)  $R+T=0.86$ . Más dramático es el efecto en el rango de alta energía ya que para  $a/\lambda=1.1$  en la Fig. 5 (a-b) se tiene  $R+T=0.19$ , mientras que en la Fig. 5 (c-d)  $R+T=0.16$ . Esto indica que más del 80% de la luz incidente está siendo dispersada por el cristal de manera difusa. Nótese que este estudio demuestra que la presencia de picos en el rango espectral  $\lambda > a$  es indicativo de una mejor calidad óptica, como se ha señalado en la literatura anteriormente, pero que, lejos de corresponder a la respuesta de una estructura perfecta, es el resultado del fuerte efecto de las imperfecciones.

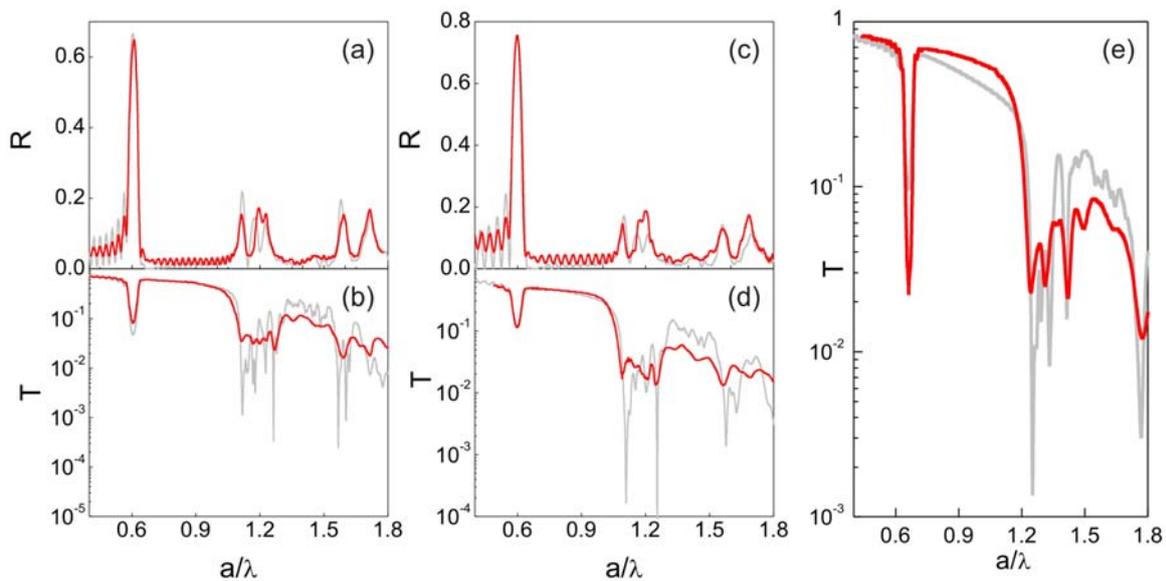


Fig. 5. Extraída de la Ref. [22]. Respuesta óptica calculada (línea gris) y medida (línea roja) de ópalos artificiales fabricados con esferas de poliestireno (a-d) y sílice (e). Reflectancia especular y transmitancia balística a incidencia normal extraídas de la Ref. [9] (a-b) y Ref. [27] (c-d) y calculadas usando una constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.50+0.04i$ . Transmitancia extraída de la Ref. [4] (e) y calculada empleando una constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.02+0.02i$ .

## 2.5 Origen físico de la respuesta en alta energía

Muestra del potencial de esta aproximación teórica es que este modelo permitió además proponer la primera explicación general y rigurosa del origen físico de la respuesta óptica de los cristales fotónicos coloidales en el rango de alta energía.[23] El desarrollo multipolar que el método KKR utiliza permite el análisis de las resonancias asociadas a la estructura de esferas dieléctricas, separando e identificando las contribuciones de cada modo TM o TE a la respuesta óptica en el rango de alta energía, tal y como se muestra en la Fig. 6. El espectro de reflectancia especular medido (rojo) y calculado (gris) correspondiente a un cristal formado por 6 planos se muestra en la Fig. 6 (a). Los

primeros dos picos situados alrededor de  $a/\lambda=1.08$  y  $a/\lambda=1.2$  son originalmente  $TM_1$ , mientras que los picos pequeños que se encuentran a  $a/\lambda=1.25$  y  $a/\lambda=1.5$  (imperceptibles en el espectro experimental), son principalmente modos  $TM$  relacionados con interacciones cuadrupolares u octupolares. Otro pico aparece en torno a  $a/\lambda=1.54$  como resultado de la resonancia hexadecapolar de un modo transverso-magnético ( $TM_4$ ). Los hexadecapolos magnéticos originan un pico de reflectancia a  $a/\lambda=1.68$  que corresponde a un modo  $TE_4$ . Debido al efecto de la extinción, la adición de más de seis planos de esferas no produce ningún cambio significativo en el espectro de reflectancia, como se observa en la Fig. 6 (b) para un cristal de 18 capas.

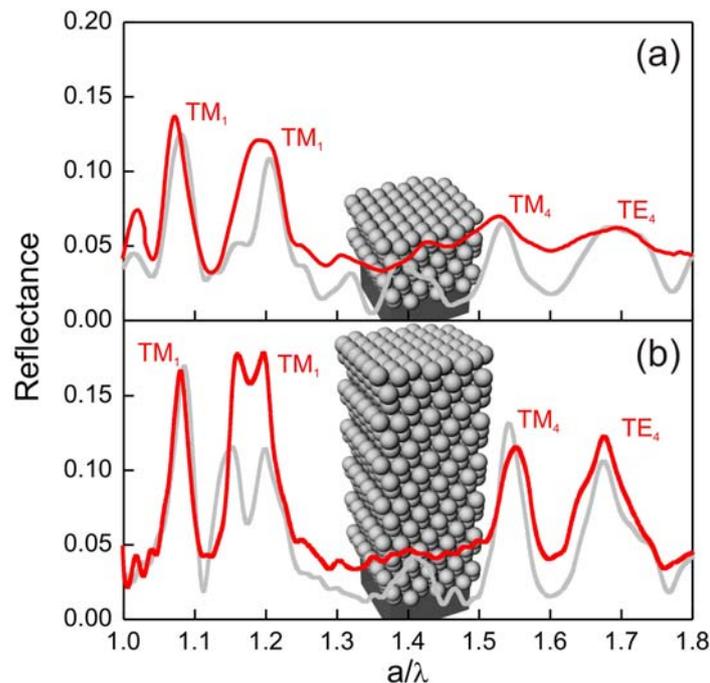


Fig. 6. Reflectancia medida (rojo) y calculada (gris) para redes cúbicas compactas de esferas formadas por 6 (a) y 18 (b) planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.50+0.08i$  (a) y  $\epsilon_s=2.50+0.06i$  (b) en aire.

### 3 Relación entre tamaño de cristal y extinción

Las imperfecciones de la estructura y el desorden son causantes de la diferencia existente entre los espectros medidos y los calculados sin extinción.[22] En el rango de alta energía, el tamaño promedio de los defectos estructurales se hace comparable a la longitud de onda de la radiación, haciéndose su efecto por este motivo más relevante que en el rango en el que  $a/\lambda < 1$ . En esta sección se presenta un análisis del comportamiento e influencia que los defectos ejercen sobre la respuesta óptica dependiendo del rango energético conforme se aumenta el espesor del cristal de manera gradual. Se compara la evolución de los espectros medidos y los teóricamente calculados desde la monocapa de esferas a la estructura tridimensional formada por decenas de planos. Se advierte la complejidad de los espectros en el rango de alta energía incluso para el plano compacto de esferas,[57] encontrándose que los rasgos característicos del espectro se van modificando conforme los planos se van apilando. Esto permite identificar qué picos son

reminiscencia de la respuesta de un solo plano de esferas y cuáles surgen como resultado de construir una estructura tridimensionalmente periódica. Analizando el efecto que la extinción ejerce sobre los cristales coloidales a medida que el número de planos que los constituyen crece se encuentra que existe un número de capas a partir del cual los espectros de reflectancia no se diferencian, siendo este valor límite fuertemente dependiente de la extinción y del rango energético considerados.

### 3.1 Análisis de la relación existente entre las características espectrales y el número de planos de esferas que constituyen el cristal

Hace unos años, Galisteo-López et al.[9] llevaron a cabo un estudio en la región de alta energía del comportamiento de la respuesta óptica de estos materiales en función de la cantidad de planos que constituyen la estructura. Atendiendo a un análisis de los espectros de reflectancia extraídos de cristales formados por algunos y varias decenas de planos, estos autores encuentran que la respuesta de cristales formados por 14 ó 40 planos de esferas apenas se diferencia. Atribuyeron este hecho a que la respuesta del sistema había llegado al límite estacionario que se alcanza cuando ésta no depende más del tamaño finito de la estructura. Por este motivo, los autores extraen resultados de la comparación directa con la estructura de bandas. En este capítulo se lleva a cabo un análisis similar a partir de medidas de reflectancia especular empleando el modelo KKR llegándose a una conclusión muy diferente. Los espectros experimentales se toman empleando un espectrofotómetro acoplado a un microscopio, tal y como se explica en el capítulo anterior.

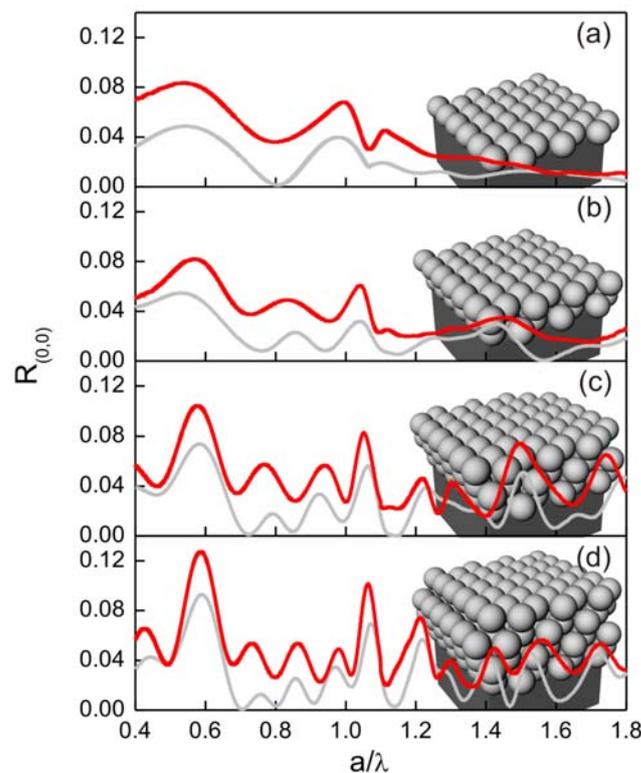


Fig. 7. Reflectancia medida (rojo) y calculada (gris) para cristales coloidales compuestos por 1 (a), 2 (b), 3 (c) y 4 planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.50+i\epsilon_i$  en aire con  $\epsilon_i=0.30$  (a),  $\epsilon_i=0.25$  (b),  $\epsilon_i=0.15$  (c) y  $\epsilon_i=0.13$  (d), respectivamente.

En las Figs. 7 y 8 se presentan los espectros de reflectancia en unidades de longitud de onda reducida ( $a/\lambda$ ) extraídas de zonas de diferentes grosores de cristal fotónico, comprobándose que, introduciendo extinción en el modelo, la curva obtenida teóricamente reproduce con gran precisión las características espectrales del experimento. La Fig. 7 muestra las reflectancias experimentales y teóricas para cristales de pocas capas. Los espectros teóricos se han calculado empleando el valor de  $\varepsilon_i$  que proporcionaba el mejor ajuste. Nótese que todas las oscilaciones presentan una altura similar respecto del fondo para los espectros medidos (línea roja) y calculados (línea gris), siendo éste el criterio empleado para llevar a cabo el ajuste.[53] En la Fig. 7 (a) se pueden observar principalmente dos picos para la monocapa: uno cerca de  $a/\lambda=0.55$  y otro para  $a/\lambda=1.0$ . Estos picos se mueven gradualmente hacia mayor energía conforme el grosor del cristal aumenta, tal y como se muestra en la Fig. 7 (a-c). Además se observa que para cristales de 2, 3 y 4 capas, aparecen oscilaciones Fabry-Perot entre estos dos picos. Puesto que todas las medidas se tomaron lejos de los bordes del cristal, donde se han observado diferentes tipos de apilamiento,[58] se considera que los planos que forman la estructura tridimensional se disponen formando una red FCC siguiendo la secuencia  $ABCABC\dots$ . No obstante, como se ha indicado ya, el análisis detallado y preciso de la estructura que presentan los ópalos artificiales será objeto del Capítulo 5 de esta memoria.

En la Fig. 8 se presentan los espectros de reflectancia para cristales de 6, 13 y 18 capas. El pico principal en la zona de baja energía tiende a su posición final, que es  $a/\lambda=0.61$ , tal y como se extrae del cálculo de la estructura de bandas de una red FCC de esferas de constante dieléctrica 2.5. El primer pico en la zona de bandas altas se desplaza hasta  $a/\lambda=1.07$  y se observa otro doblemente degenerado a  $a/\lambda=1.12$ . Es interesante señalar que este pico se desdobra en cristales con al menos seis capas, deduciéndose que deben completarse al menos dos secuencias  $ABC$  en el cristal para que se observe el pico a  $a/\lambda=1.2$ . Existe otro grupo de fluctuaciones compuesto por dos picos de altura similar en el rango  $1.5 < a/\lambda < 1.8$ . Éste puede observarse en la Fig. 7 (c-d) y en la Fig. 8, de manera que para su aparición se necesita la presencia de al menos 3 planos, lo que corresponde a una secuencia completa  $ABC$ .

Nótese que todos los espectros presentados en este capítulo corresponden a reflectancia especular,  $R_{(0,0)}$ , o transmitancia balística,  $T_{(0,0)}$ . Aunque se dedicará todo el Capítulo 4 al análisis teórico y experimental de los haces difractados por cristales fotónicos tridimensionales, es necesario hacer aquí una aclaración a este respecto. La difracción es un fenómeno que surge debido a la interacción de la onda incidente con la superficie ordenada a la entrada del cristal. La tasa entre la potencia transportada por cada modo difractado y la potencia de la radiación incidente viene dada por el coeficiente de reflexión (transmisión)  $R_{(p,q)}$ , ( $T_{(p,q)}$ ), indicando el par de enteros  $(p,q)$  el orden de difracción y correspondiendo  $(p,q)=(0,0)$  al orden especularmente reflejado (balísticamente transmitido). La energía umbral de difracción en el aire para una red hexagonal de esferas coincide con  $a/\lambda=1.63$  y puede deducirse a partir de las componentes tangenciales de los vectores de onda:

$$\frac{a}{\lambda} \geq \frac{\sqrt{2}}{n} \sqrt{p^2 + \frac{(2q+p)^2}{3}} \quad (1)$$

donde  $n$  es el índice de refracción del medio en el que emergen los órdenes (para el aire  $n=1$ ). Esto quiere decir que por debajo de este umbral  $\sum_{(p,q) \neq (0,0)} R_{(p,q)} = 0$  y

$$R = \sum_{(p,q)} R_{(p,q)} = R_{(0,0)}.$$

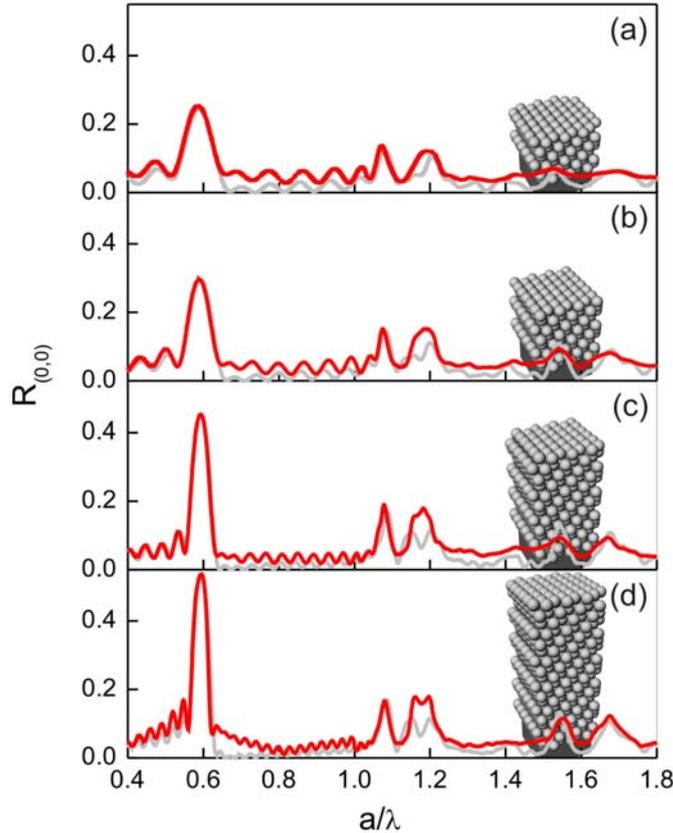


Fig. 8. Reflectancia medida (rojo) y calculada (gris) para cristales coloidales compuestos por 6 (a), 8 (b), 13 (c) y 18 planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s = 2.50 + i\epsilon_i$  en aire, con  $\epsilon_i = 0.08$  (a),  $\epsilon_i = 0.07$  (b),  $\epsilon_i = 0.06$  (c) y  $\epsilon_i = 0.06$  (d), respectivamente.

En los espectros experimentales y teóricos presentados en las Figs. 7 y 8, puede apreciarse que se produce un aumento gradual de la amplitud de la reflectancia y una disminución de la parte imaginaria de la constante dieléctrica empleada en el cálculo ( $\epsilon_i$ ) conforme el número de planos que forman el cristal aumenta. Esta tendencia se muestra en la Fig. 9, donde se representa la evolución de la extinción con el número de capas. Así se pone explícitamente de manifiesto que existe una clara correlación entre el desorden introducido en el modelo en el rango de alta energía y el grosor del cristal, encontrándose que la luz difusamente dispersada aumenta para cristales de pocas capas. Además se comprueba que para cristales formados por seis o más planos,  $\epsilon_i$  se convierte en prácticamente una constante como se muestra en la Fig. 9. Con esta cantidad de desorden para más de seis capas cualquier efecto superficial o interacción entre el sustrato y el cristal son despreciables.

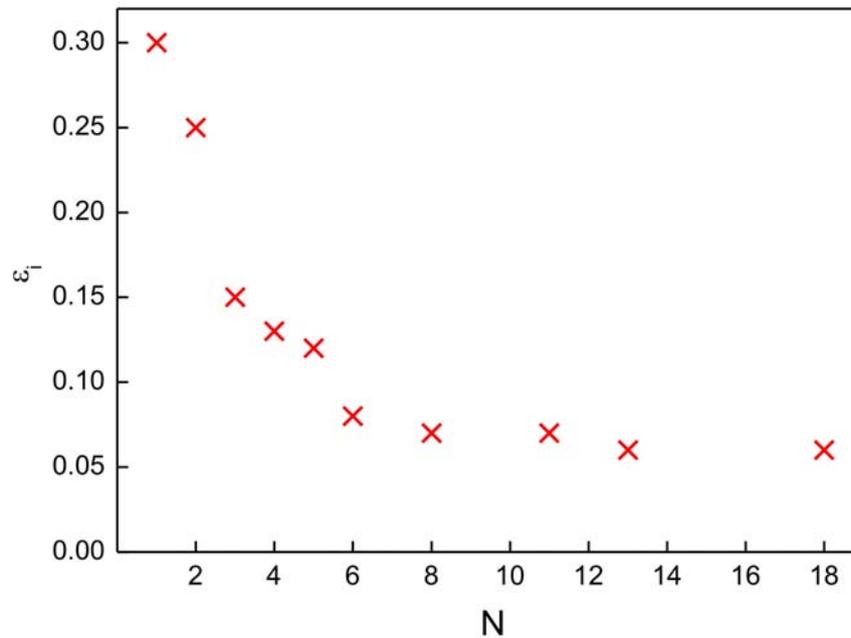


Fig. 9. Parte imaginaria de la constante dieléctrica de las esferas en el rango de alta energía como función del número de planos que constituyen el cristal coloidal.

Profundizando más sobre este hecho, en la Fig. 10 se muestra la dependencia de este valor límite con la extinción y la energía. Para estudiar este efecto, se analiza la variación de altura que sufren dos picos del espectro correspondientes a dos regiones energéticas diferentes conforme aumentan el grosor del cristal y la extinción introducida en el modelo. En la Fig. 10 (a-d) se presenta la evolución del espectro de reflectancia en el rango  $0.4 < a/\lambda < 1.2$  para cristales formados por 3, 6, 10 y 14 planos de esferas y diferentes valores de la parte imaginaria de la constante dieléctrica. Se comprueba que el efecto que la extinción provoca en la reflectancia es más acusado para cristales más gruesos, y manifiestamente perceptible en el rango de baja energía. Los dos picos analizados corresponden al intervalo prohibido entre las bandas de menor energía, situado en torno a  $a/\lambda=0.61$  (sombreado en gris claro en la Fig. 10) y a uno de los picos que aparecen en la región de alta energía alrededor de  $a/\lambda=1.15$  (sombreado en gris oscuro en la Fig. 10). Es bien sabido que el máximo de reflectancia del orden difractado especularmente crece conforme más planos constituyen la estructura tridimensional. Sin embargo, en los cristales reales el desorden trunca esta tendencia. Se observa que la altura de cada uno de los picos del espectro tiende a un valor constante a partir de un número de capas, alcanzándose este límite a menor grosor de cristal conforme la extinción es mayor. En la Fig. 10 (e) se observa que el valor a partir del cual la altura del máximo de baja energía es independiente del número de capas decrece conforme el desorden aumenta. Para una parte imaginaria de la constante dieléctrica  $\epsilon_i=0.05$ , antes de que el cristal cuente con 30 capas la intensidad del máximo de reflectancia alcanza el valor constante  $R_{(0,0)}=0.62$ . Así mismo, si la extinción aumenta hasta  $\epsilon_i=0.20$ , las oscilaciones Fabry-Perot se desvanecen y este límite se reduce hasta  $R_{(0,0)}=0.21$  para cristales formados por 15 planos. Más interesante resulta que los picos que aparecen en la región de alta energía, provenientes de

resonancias del sistema, se comportan de manera similar tal y como se muestra en la Fig. 10 (f). El aumento de la extinción conlleva una reducción de la altura de estos picos, sin embargo el efecto es casi independiente del número de planos que constituyen la estructura tridimensional. Cuando se tiene en cuenta el desorden, puede observarse que los picos alcanzan una altura constante y menor que 0.15 ya para diez capas. De hecho si  $\varepsilon_i=0.20$ , la altura del pico situado alrededor de  $a/\lambda=1.15$  es igual a  $R_{(0,0)}=0.02$  para cristales constituidos por 3 o más planos. Esto es probablemente debido a que el origen de estos picos está relacionado con las resonancias del campo electromagnético en las esferas y no con la interferencia entre planos cristalinos.

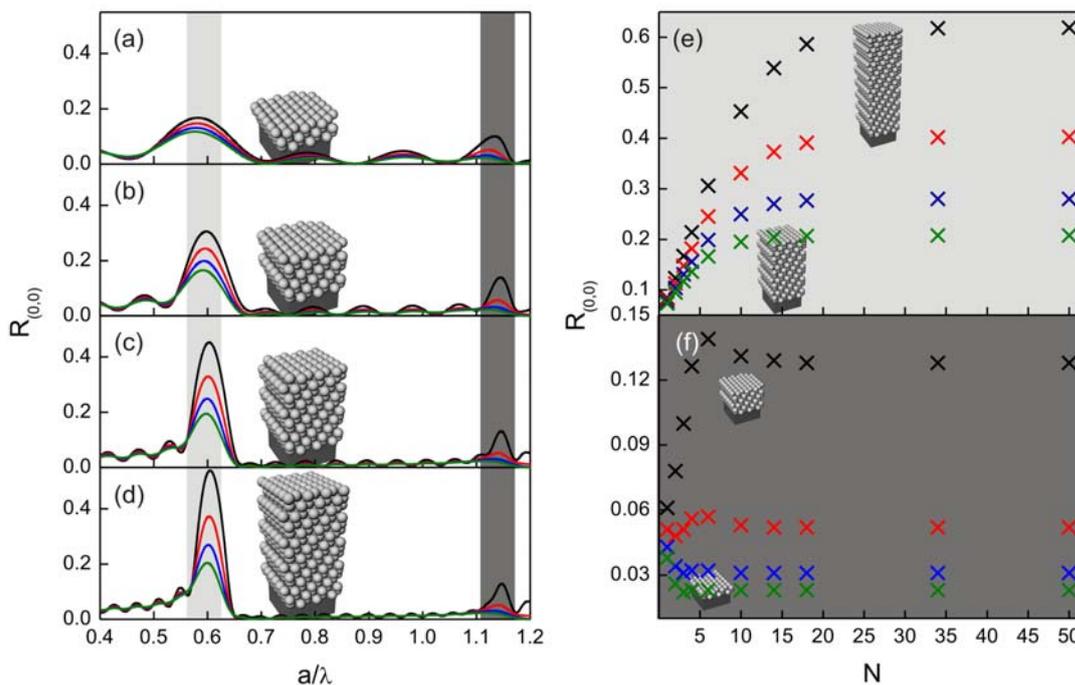


Fig. 10. (a-d) Reflectancia especular calculada para un cristal coloidal formado por 3 (a), 6 (b), 10 (c) y 14 planos de esferas (d) de constante dieléctrica  $\varepsilon_s=2.5+i\varepsilon_i$ , con  $\varepsilon_i=0.05$  (negro),  $\varepsilon_i=0.10$  (rojo),  $\varepsilon_i=0.15$  (azul) y  $\varepsilon_i=0.20$  (verde). Evolución de la altura de los picos situados en torno a  $a/\lambda=0.61$  (e) y  $a/\lambda=1.15$  (f) para:  $\varepsilon_i=0.05$  (negro),  $\varepsilon_i=0.10$  (rojo),  $\varepsilon_i=0.15$  (azul) y  $\varepsilon_i=0.20$  (verde).

Como se señaló en el capítulo anterior, se han empleado métodos similares para analizar la calidad óptica de ópalo artificiales, sólo que basados en ajustes de la respuesta óptica en el rango de baja energía,[59,60] encontrándose la misma tendencia en todos los casos: la extinción requerida para el ajuste decrece conforme aumenta el grosor del cristal. A la vista de los resultados obtenidos, puede establecerse el valor de  $\varepsilon_i$  como indicador del grado de imperfección, habiéndose encontrado un método para cuantificar cualitativamente de manera simple y eficaz el desorden en cristales reales con independencia del rango energético que se pretenda analizar.

## 4 Campo cercano

No son muchos los estudios que analizan la respuesta de los ópalo artificiales llevados a cabo empleando SNOM hasta el día hoy.[61-63] Concretamente, Flück *et al.*[61] reportaron medidas de transmisión en ópalo formados por algunas decenas de planos de

esferas de poliestireno a longitudes de onda del orden del parámetro de red empleando el modo de transmisión (también conocido como modo de iluminación). En esta configuración, el cristal se ilumina en condiciones de campo cercano a través de una punta de fibra óptica de 100 nm de apertura que permanece a una distancia constante y menor de 20 nm a la superficie. La intensidad de luz transmitida es recogida al otro lado del cristal fotónico usando un fotodiodo detector en contacto con la muestra. Las imágenes de SNOM muestran una modulación de la intensidad de luz integrada en la superficie opuesta con la misma periodicidad de la constante de red de la superficie iluminada, encontrándose intensidades más altas cuando la punta se posiciona sobre las esferas. Unos años después, Bittkau *et al.*[62] presentaron medidas de ópalos formados por menos planos y esferas más pequeñas empleando el modo de transmisión convencional. En este caso, se observa que el mapa de intensidad de luz transmitida depende enormemente de los defectos intrínsecos que presenta el cristal. A diferencia del trabajo de Flück *et al.*[61], no se observa correlación alguna entre los patrones de campo cercano y la constante de red incluso en las zonas aparentemente bien ordenadas. Este estudio prueba la dificultad de caracterizar la respuesta en el rango de campo cercano de cristales fotónicos tridimensionales, sirviendo asimismo como prueba de la influencia del desorden en la propagación de la luz a través de estas estructuras.[63]

En esta sección se presenta un resumen de los resultados obtenidos en colaboración con el grupo de investigación que lidera el Prof. Francisco Jaque en la Universidad Autónoma de Madrid.[26] Usando los modos de transmisión y colección de la técnica SNOM se analizó el patrón de campo cercano obtenido de ópalos artificiales. La distribución espacial de intensidad transmitida muestra que la luz acopla más eficientemente sobre las esferas que entre ellas. Estos resultados reproducen y confirman las conclusiones previamente presentadas por Flück *et al.*[61] En cambio, en el modo colección, cuando la muestra se ilumina empleando una onda casi plana y la luz transmitida se recoge utilizando una punta situada a pocos nanómetros de las esferas en la superficie opuesta a la iluminada, el patrón de SNOM que se obtiene muestra una clara correspondencia con la periodicidad del cristal. Además, este patrón rota con la polarización de la onda incidente, lo que confirma su dependencia con el acoplamiento existente entre la luz incidente y la red. Estos resultados se corresponden satisfactoriamente con las simulaciones llevadas a cabo empleando el método KKR.

#### 4.1 Caracterización mediante SNOM

Las medidas de SNOM de ópalos formados por esferas de 745 nm se obtuvieron empleando los modos transmisión y colección de un microscopio MultiView 2000 TM de Nanonics Imaging Ltd. En el modo transmisión, la superficie frontal del ópalo es iluminada con un haz láser de longitud de onda  $\lambda=532$  nm acoplado a una punta de  $\sim 100$  nm de apertura. La luz transmitida es recolectada en la región de campo lejano mediante un objetivo de 10 aumentos y detectada por un fotodiodo. En el modo colección, la superficie frontal de la muestra es directamente iluminada por medio de un haz láser de  $\lambda=532$  nm y la luz transmitida por el cristal se recoge empleando una punta de 200 nm acoplada a un sistema de recuento de fotones. Trabajando en ambas configuraciones, la

punta recoge simultáneamente de la muestra tanto información óptica como topográfica y se emplea un programa de Nanotec para realizar el procesado de los datos medidos.[64] El cociente entre el parámetro de red de los ópalos artificiales analizados y la longitud de onda empleada es  $a/\lambda=1.98$ .

#### 4.2 Medidas SNOM. Modo transmisión y modo colección

La Fig. 11 muestra un esquema del dispositivo experimental correspondiente a los modos de transmisión y colección. Para llevar a cabo las medidas en modo transmisión, la muestra se ilumina a través de una punta situada muy cerca de la superficie exterior del cristal coloidal, tal y como se muestra en la Fig. 11 (a). En este caso, la luz es detectada empleando un objetivo colocado bajo la muestra. Por este motivo, la información topográfica y óptica obtenida usando este modo no corresponde a la misma superficie del cristal coloidal, *i.e.* la luz incide sobre un lado del cristal en condiciones de campo cercano mientras que el detector registra la intensidad de luz integrada que sale de la muestra por el otro. Por otra parte, en el modo colección una onda plana ilumina una región relativamente grande de la superficie del cristal coloidal (del orden de las  $\mu\text{m}^2$ ) mientras que una punta situada a unos pocos nanómetros de las esferas se utiliza para recoger la luz transmitida al otro lado, tal y como se muestra en la Fig.11 (b).

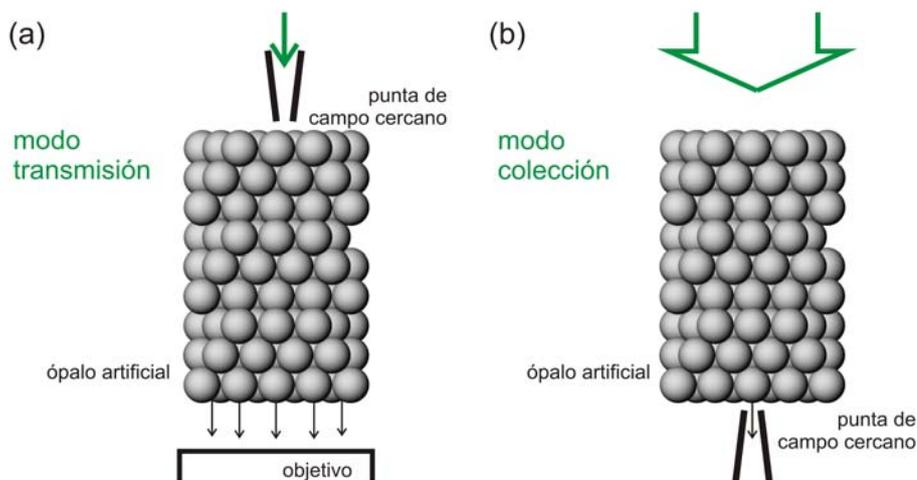


Fig. 11. Esquema de las configuraciones experimentales empleadas para estudiar el patrón de campo cercano. (a) En el modo transmisión la luz llega al cristal a través de una punta de campo cercano. Un objetivo bajo la muestra detecta toda la luz que alcanza la superficie opuesta. (b) En el modo colección una onda casi plana se emplea para iluminar el cristal mientras que la luz transmitida a través de la muestra es recogida mediante una punta de campo cercano situada muy cerca de las esferas.

Las medidas llevadas a cabo empleando el modo transmisión (no se muestran aquí) indican que se detecta más luz transmitida a través del cristal cuando la punta que lo ilumina se coloca justo sobre una esfera y menos cuando la punta se sitúa entre dos. El resultado de nuestro análisis óptico confirma las medidas previamente reportadas por Flück *et al.*[61]. Tal y como estos autores reivindicaban, el acoplamiento óptico entre la radiación incidente y el plano (111) de la superficie del ópalo artificial se consigue cuando la luz entra al cristal justo sobre una esfera.

En el modo colección, se emplea una onda plana para iluminar la superficie frontal del cristal coloidal mientras que la luz transmitida es recogida por una punta situada a pocos nanómetros de las esferas que constituyen la superficie opuesta de la muestra. Nótese que ésta es la misma configuración de iluminación que se emplea cuando se llevan a cabo medidas de campo lejano, tales como la reflectancia y la transmitancia. Esta configuración permite por tanto observar el detalle de las características del campo transmitido antes de que se reconstruya lejos de la muestra, dando lugar al campo lejano.

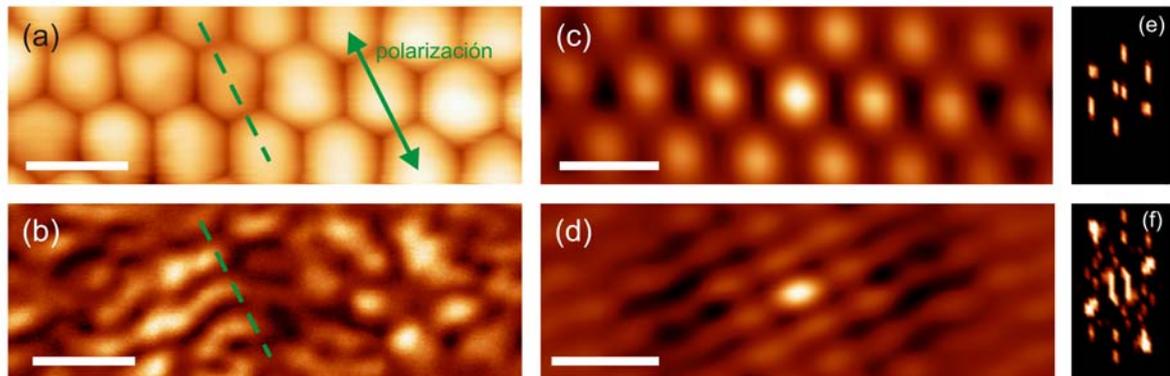


Fig. 12. (a) Imagen del relieve 2D de la superficie del cristal coloidal opuesta a la iluminada. (b) Distribución espacial de la intensidad de luz recogida empleando el modo SNOM colección. Análisis de auto-correlación de la imagen topográfica (c) y óptica (d) presentadas en (a) y (b), respectivamente. Transformada de Fourier 2D de la imagen topográfica (e) y óptica presentadas en (a) y (b), respectivamente. Las escalas mostradas en (a-d) indican  $1\mu\text{m}$ . La dirección de la polarización del haz incidente se muestra en (a).

En la Fig. 12, se presentan resultados extraídos de la luz transmitida a través de la muestra y recogida mediante una punta de campo cercano. Las Figs. 12 (a) y 12 (b) muestran, respectivamente, la imagen topográfica y el patrón de campo cercano, medidos simultáneamente. La comparación de estas dos imágenes permite llevar a cabo un análisis de la distribución espacial del campo cercano transmitido cuando una onda plana incide sobre el ópalo artificial. Como era de esperar, la imagen de la superficie que se presenta en la Fig. 12 (a) muestra con claridad el empaquetamiento triangular que siguen las esferas que forman la superficie exterior del cristal que corresponde al plano (111) de una red cúbica compacta ligeramente distorsionada según lo que se presentará en el Capítulo 5 de esta memoria. Más interesante resulta ser que las imágenes de autocorrelación (SC, del inglés *self correlation*) y transformada rápida de Fourier (FFT, del inglés *fast Fourier transform*), que se presentan en las Figs. 12 (d) y 12 (f), exhiben un patrón de difracción formado por puntos brillantes e intensos, lo que se asocia a una red directa bien definida tal y como se observa en la imágenes de SC. Así la SC se emplea como una herramienta para encontrar un patrón que se repite. En nuestro caso, esta función permite revelar una señal periódica, asociada a la estructura ordenada, que estaba parcialmente oculta por la presencia del ruido causado por la inevitable presencia de imperfecciones. Ésta es la primera vez que, empleando la misma configuración que se utiliza para llevar a cabo medidas de campo lejano, se observa una patrón periódico de la intensidad de campo cercano en un ópalo artificial.

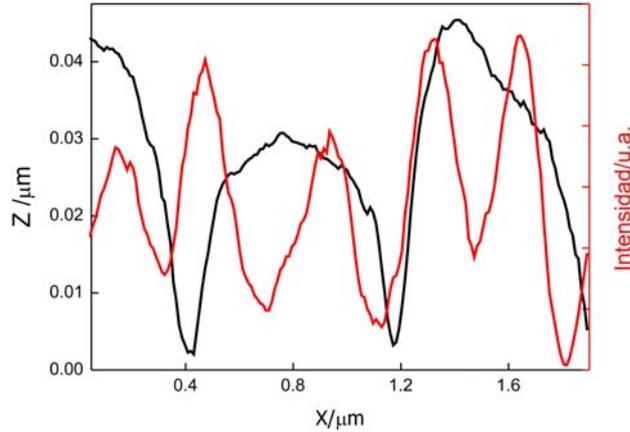


Fig. 13. Perfiles topográfico (negro) y óptico obtenidos a lo largo de las líneas trazadas en las Figs. 12 (a) y 12 (b), respectivamente.

Por su parte, la Fig. 13 muestra los perfiles superficial y óptico medidos a lo largo de la misma línea punteada señalada en las Figs. 12 (a) y 12 (b). La periodicidad del relieve superficial corresponde con un empaquetamiento de esferas de poliestireno de  $0.745 \mu\text{m}$  de diámetro. El análisis FFT y SC de la imagen óptica muestra una modulación periódica de la intensidad de luz que consiste en dos máximos y un mínimo situado en la posición donde se halla el centro de cada esfera. Idéntico perfil se ha encontrado para diferentes líneas de esferas orientadas de la misma manera respecto del campo eléctrico incidente. Sin embargo, la intensidad relativa de los picos varía sensiblemente a lo largo de la muestra, lo cual está probablemente relacionado con la presencia de defectos intrínsecos. Este hecho dificulta en gran medida la observación directa de un perfil periódico bien definido cuando se analizan áreas grandes de cristal. Sin embargo, la observación del efecto de la rotación de la polarización de la onda incidente sobre el patrón de campo cercano confirma que la periodicidad de la red modula el perfil de intensidad de campo cercano. Concretamente, el patrón periódico de intensidad de luz medida rota con la polarización de la onda incidente tal y como se muestra en la Fig. 14.

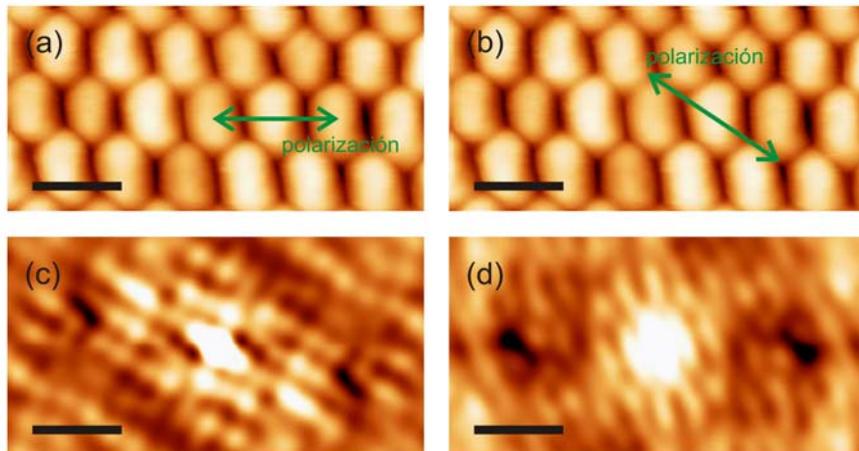


Fig. 14. (a-b) Imágenes del relieve superficial que presenta una región de la superficie del ópalo artificial. (c-d) Imágenes ópticas tomadas empleando el SNOM en modo colección cuando el campo eléctrico incidente está linealmente polarizado alineado con una línea de esferas (c) y rotado  $30^\circ$  respecto de ésta (d). Las escalas indican  $1 \mu\text{m}$ . Las direcciones de la polarización se indican mediante una flecha en (a-b).

### 4.3 Cálculo de la distribución espacial de campo eléctrico

La interpretación de las medidas de campo cercano es compleja, de manera que un modelo teórico es casi imprescindible para contrastar los datos experimentales. Por este motivo, se emplea el método KKR con el objetivo de desentrañar el origen físico del patrón periódico de intensidad de luz detectada y su correspondiente dependencia con la polarización de la onda incidente. En este capítulo se ha puesto expresamente de manifiesto que este método es válido para analizar la respuesta de los ópalos artificiales en el rango de alta energía, estando basados los mecanismos físicos que se describen en resonancias de los modos electromagnéticos de la red de esferas. En la Fig. 15 (a) se muestra el espectro de transmitancia de un cristal coloidal formado por diez planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+0.05i$  en unidades reducidas de  $a/\lambda$ . En todos los experimentos llevados a cabo se empleó un haz de longitud de onda  $\lambda=532$  para iluminar la muestra. Este valor corresponde a la región de alta energía ( $a/\lambda=1.98$ ) y se indica mediante una línea vertical a trazos. En la Fig. 15 (c-d) se muestra la dependencia espacial del campo eléctrico transmitido ( $\vec{E}_t$ ) calculado empleando el método KKR cuando una onda plana incide sobre un cristal coloidal formado por diez planos compactos de esferas y se propaga a su través. En la Fig. 15 (b-d) se presenta el valor de  $|\vec{E}_t(x, y, z)|$  calculado en el plano tangente a los polos de las esferas que constituyen la superficie del ópalo artificial para tres valores del ángulo  $\phi$  que forma el campo eléctrico incidente con el eje  $x$  en el sistema de referencia utilizado. Concretamente, en las Figs. 15 (b), (c) y (d) se representan los resultados que se obtienen para  $\phi=0^\circ$ ,  $\phi=60^\circ$  y  $\phi=90^\circ$ , respectivamente. Estos cálculos indican, por un lado que la distribución de intensidad de luz que atraviesa la estructura está intrínsecamente relacionada con la periodicidad de la red y por el otro que el patrón periódico de intensidad de luz rota con la polarización de la onda incidente, lo cual resulta estar en un acuerdo excelente con las medidas llevadas a cabo.

Como se ha demostrado en este capítulo, el origen físico de la respuesta óptica de un ópalo artificial reside en las propiedades colectivas de la dinámica del sistema. Por este motivo, el acoplamiento de la luz que incide o emerge sobre un cristal tridimensionalmente periódico dependerá tanto de la posición relativa entre la punta y los centros de dispersión como de las resonancias multipolares del conjunto ordenado de esferas. De esta forma, la observación de un patrón periódico de intensidad de campo cercano representa la primera confirmación experimental de las resonancias que originan la respuesta óptica del ópalo artificial.

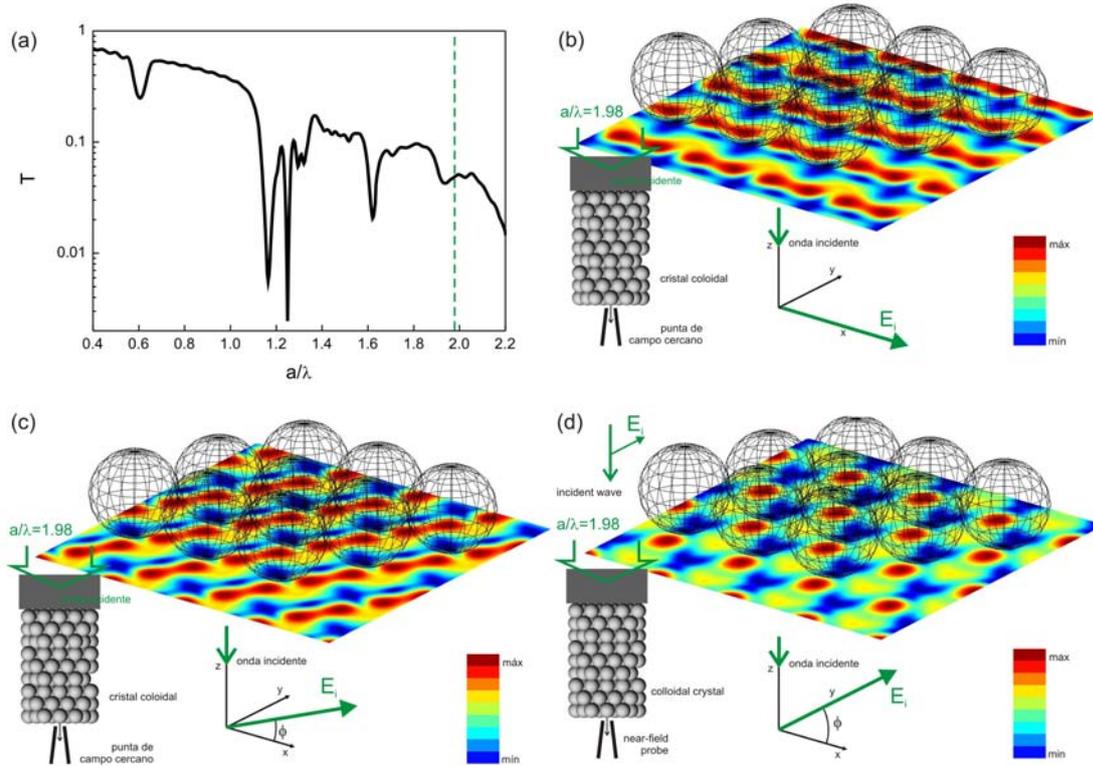


Fig. 15. Espectro de transmitancia calculado a incidencia normal para un cristal coloidal formado por diez planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+0.05i$  depositado sobre un sustrato de vidrio. La línea verde a trazos indica el valor correspondiente a la longitud de onda incidente ( $\lambda=532$ ). (b-d) Distribución espacial de la intensidad de campo eléctrico transmitido calculado en el plano tangente a los polos de las esferas que forman la superficie del cristal coloidal. El ángulo  $\phi$  que forma el campo eléctrico incidente respecto al eje x es  $\phi=0^\circ$  (b),  $\phi=60^\circ$  (c) y  $\phi=90^\circ$  (d). Las escalas de color también se indican.

## 5 Conclusiones

Se ha llevado a cabo un análisis completo y preciso de la reflectancia y la transmitancia de cristales fotónicos tridimensionales en el rango de alta energía. Se ha demostrado que la extinción debida a los defectos intrínsecos determina la forma de los espectros medidos experimentalmente, encontrándose que la región de alta energía de los cristales coloidales puede ser usada para amplificar eficazmente fenómenos de absorción. Se ha analizado la dependencia de las propiedades fotónicas de estas estructuras tridimensionalmente periódicas con su grosor, identificándose qué picos son reminiscencia del plano compacto y cuáles son producto del orden tridimensional. Además se ha encontrado una clara correlación entre la extinción introducida en el modelo y el número de planos que constituyen las estructuras fabricadas, obteniéndose que los cristales más gruesos dispersan menos luz de manera difusa.

En este capítulo también se ha presentado un estudio óptico de la respuesta en campo cercano de los ópalo artificiales. El análisis de las medidas ópticas obtenidas usando un SNOM en modo transmisión confirma que un pulso de luz se transmite de manera más

eficiente por el cristal si ingresa en la estructura a través de una esfera que si lo hace entre dos de ellas. Por su parte, las imágenes obtenidas trabajando en el modo colección muestran una clara correlación con la topografía de la superficie del cristal simultáneamente medida. Se encuentra además que los perfiles de intensidad de luz consisten de una estructura de doble pico con un mínimo situado sobre cada esfera y que a su vez este patrón rota con la polarización de la onda incidente. Por último se han realizado cálculos empleando el método KKR para intentar reproducir las medidas experimentales, habiéndose encontrado resultados cualitativamente satisfactorios. Este estudio abre la posibilidad de estudiar desde un punto de vista tanto teórico como experimental la dependencia con la energía de la transición entre el campo cercano y el lejano en ópalos artificiales.

A la vista de los resultados presentados en este capítulo, es posible emplear la respuesta óptica de estos materiales en el rango de alta energía como una guía precisa para analizar el progreso hacia la fabricación de cristales coloidales perfectos. No obstante, es necesario caracterizar y ponderar el efecto que los diferentes tipos de defectos presentan en las propiedades fotónicas de estos materiales, lo cual tal vez ayude a identificar aquellos defectos cuya presencia es más devastadora. La superación de estos retos quizá permita el análisis pormenorizado y la verdadera explotación tecnológica de las propiedades ópticas complejas que surgen del orden tridimensional en los cristales coloidales.

## ¶ Referencias

- 
- [1] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, “Superprism phenomena in photonic crystals”, *Physical Review B* **58**, R10096 (1998)
  - [2] A. Martínez, H. Míguez, A. Griol, J. Martí, “Experimental and theoretical analysis of the self-focusing of light by a photonic crystal lens”, *Physical Review B* **69**, 165119 (2004).
  - [3] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, “Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness”, *Chemistry of Materials* **11**, 2132 (1999).
  - [4] S. Wong, V. Kitaev, G.A. Ozin, “Colloidal crystal films: advances in universality and perfection”, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 15589 (2003).
  - [5] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, Á. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés and A. Mifsud, “Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO<sub>2</sub> spheres”, *Applied Physics Letters* **71**, (1997).
  - [6] M. Ishii, M. Harada, A. Tsukigase, H. Nakamura, “Three-dimensional structure analysis of opaline photonic crystals by angle-resolved reflection spectroscopy”, *Journal of Optics A* **9**, 372 (2007).
  - [7] E. Palacios-Lidón, B. H. Juárez, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical and morphological study of disorder in opals”, *Journal of Applied Physics* **97**, 063502 (2005).

- 
- [8] K. Wostyn, Y. Zhao, B. Yee, K. Clays, A. Persoons, G. de Schaezen, L. Hellemans, “Optical properties and orientation of arrays of polystyrene spheres deposited using convective self-assembly”, *Journal of Chemical Physics* **118**, 10752 (2003).
- [9] J. F. Galisteo-López, C. López, “High-energy optical response of artificial opals”, *Physical Review B* **70**, 035108 (2004).
- [10] F. García-Santamaría, J. F. Galisteo López, P. V Braun, C. López, “Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review B* **71**, 195112 (2005).
- [11] A. Balestreri, L. Andreani, M. Agio, “Optical properties and diffraction effects in opal photonic crystals”, *Physical Review E* **74**, 036603 (2006).
- [12] J. D. Jackson, “Classical Electrodynamics”, *Wiley*, New York, (1998).
- [13] C. Ropers, D. J. Park, G. Stibenz, G. Steinmeyer, J. Kim, D. S. Kim, C. Lienau, “Femtosecond Light Transmission and Subradiant Damping in Plasmonic Crystals”, *Physical Review Letters* **94**, 113901 (2005).
- [14] T. Rindzevicius, Y. Alaverdyan, B. Sepulveda, T. Pakizeh, M. Käll, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, F. J. García de Abajo, “Nanohole Plasmons in Optically Thin Gold Films”, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 1207 (2007).
- [15] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. Whiteand, M. I. Brongersma, “Plasmonics for extreme light concentration and manipulation”, *Nature Materials* **9**, 193 (2010).
- [16] P. L. Phillips, J. C. Knight, B. J. Mangan, P. St. J. Russell, M. D. B. Charlton, G. J. Parker, “Near-field optical microscopy of thin photonic crystal films”, *Journal of Applied Physics* **85**, 6337 (1999).
- [17] M. L. M. Balistreri, H. Gersen, J. P. Korterik, L. Kuipers, N. F. van Hulst “Tracking Femtosecond Laser Pulses in Space and Time”, *Science* **294**, 1080 (2001).
- [18] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, T. Søndergaard, A. Boltasseva, P. I. Borel, M. Kristensen, Near-field imaging of light propagation in photonic crystal waveguides: Explicit role of Bloch harmonics”, *Physical Review B* **66**, 235204 (2002).
- [19] H. Gersen, J. P. Korterik, N. F. van Hulst, L. Kuipers, “Tracking ultrashort pulses through dispersive media: Experiment and theory”, *Physical Review E* **68**, 026604 (2003).
- [20] E. Flück, M. Hammer, A. M. Otter, J. P. Korterik, L. Kuipers, N. F. van Hulst, “Amplitude and phase evolution of optical fields inside periodic photonic structures”, *Journal of Lightwave Technology* **21**, 1384 (2003).
- [21] H. Gersen, T. J. Karle, R. J. P. Engelen, W. Bogaerts, J. P. Korterik, N. F. van Hulst, T. F. Krauss, L. Kuipers “Real-Space Observation of Ultraslow Light in Photonic Crystal Waveguides”, *Physical Review Letters* **94**, 073903 (2005).
- [22] L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “Effect of extinction on the high-energy optical response of photonic crystals”, *Physical Review B* **75**, 241101(R) (2007).
- [23] L. A. Dorado, G. Lozano, H. Míguez, R. A. Depine, “Physical origin of the high energy optical response of three dimensional photonic crystals”, *Optics Express* **15**, 17754 (2007).

- 
- [24] L. A. Dorado, G. Lozano, H. Míguez, R. A. Depine, “Interplay between crystal-size and disorder effects in the high-energy optical response of photonic crystal slabs”, *Physical Review B* **76**, 245103 (2007).
- [25] G. Lozano, L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “Towards a full understanding of the growth dynamics and optical response of self-assembled photonic colloidal crystal films”, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 185 (2009).
- [26] J. Barrio, G. Lozano, J. Lamela, G. Lifante, L. A. Dorado, R. A. Depine, F. Jaque, H. Míguez “Analysis of artificial opals by scanning near field optical microscopy”, enviado.
- [27] H. Míguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, “Band spectroscopy of colloidal photonic crystal films”, *Applied Physics Letters* **84**, 1239 (2004).
- [28] E. Pavarini, L. C. Andreani, C. Soci, M. Galli, and F. Marabelli, "Band structure and optical properties of opal photonic crystals", *Physical Review B* **72**, 045102 (2005).
- [29] A. Balestreri, L. C. Andreani, M. Agio, "Optical properties and diffraction effects in opal photonic crystals", *Physical Review E* **74**, 036603 (2006).
- [30] P. W. Anderson, “Absence of diffusion in certain random lattices”, *Physical Review* **109**, 1492 (1958).
- [31] F. López-Tejeira, T. Ochiai, K. Sakoda, J. Sánchez-Dehesa, “Symmetry characterization of eigenstates in opal-based photonic crystals”, *Physical Review B* **65**, 195110 (2002).
- [32] N. Stefanou, V. Yannopapas, A. Modinos, “Heterostructures of photonic crystals: frequency bands and transmission coefficients”, *Computer Physics Communications* **113**, 49 (1998).
- [33] N. Stefanou, V. Yannopapas, A. Modinos, “MULTEM 2: A new version of the program for transmission and band-structure calculations of photonic crystals”, *Computer Physics Communications* **132**, 189 (2000).
- [34] A. V. Baryshev, V. A. Kosobukin, K. B. Samusev, D. E. Usvyat, M. F. Limonov, “Light diffraction from opal-based photonic crystals with growth-induced disorder: experiment and theory,” *Physical Review B* **73**, 205118 (2006).
- [35] S. Schutzmann, I. Venditti, P. Proposito, M. Casalboni, M. V. Russo, “High-energy angle resolved reflection spectroscopy on three-dimensional photonic crystals of selforganized polymeric nanospheres,” *Optics Express* **16**, 897 (2008).
- [36] L. A. Dorado, R. A. Depine, and H. Míguez, “Comment on “Observation of higher-order diffraction features in selfassembled photonic crystals”,” *Physical Review A* **78**, 037801 (2008).
- [37] R. V. Nair and R. Vijaya, “Reply to ‘Comment on <<Observation of higher-order diffraction features in self-assembled photonic crystals>>’”, *Physical Review A* **78**, 037802 (2008).
- [38] S. G. Romanov, M. Bardosova, I. M. Povey, M. E. Pemble, C. M. Sotomayor Torres, “Understanding of transmission in the range of high-order photonic bands in thin opal film,” *Applied Physics Letters* **92**, 191106 (2008).

- 
- [39] J. Koringa, “On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal”, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [40] W. Kohn, N. Rostoker, “Solution of the Schrodinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium”, *Physical Review* **94**, 1111 (1954).
- [41] K. Ohtaka, “Energy-Band of Photons and Low-Energy Photon Diffraction”, *Physical Review. B* **19**, 5057 (1979).
- [42] N. Stefanou, V. Karathanos, A. Modinos, “Scattering of Electromagnetic-Waves by Periodic Structures”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7389 (1992).
- [43] X. D. Wang, X. G. Zhang, Q. L. Yu, B. N. Harmon, “Multiple-Scattering Theory for Electromagnetic-Waves”, *Physical Review B* **47**, 4161 (1993).
- [44] A. Modinos, N. Stefanou, V. Yannopoulos, “Applications of the layer-KKR method to photonic crystals”, *Optics Express* **8**, 197 (2001).
- [45] D. Gasperino, L. Meng, D. J. Norris, J. J. Derby, “The role of fluid flow and convective steering during the assembly of colloidal crystals”, *Journal of Crystal Growth* **310**, 131 (2008)
- [46] M. Allard, E. Sargent, E. Kumacheva, O. Kalinina, “Characterization of internal order of colloidal crystals by optical diffraction”, *Optical and Quantum Electronics* **34**, 27 (2002).
- [47] J. F. Galisteo-López, W. L. Vos, “Angle-resolved reflectivity of single-domain photonic crystals: Effect of disorder”, *Physical Review E* **66**, 036616 (2002).
- [48] L. A. Dorado, R. A. Depine, “Modeling of disorder effects and optical extinction in three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review B* **79**, 045124 (2009)
- [49] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov, “Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”, *Physical Review E* **61**, 5784 (2000).
- [50] R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin, “Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals”, *Physical Review E* **71**, 016615 (2005).
- [51] A. F. Koenderink, A. Lagendijk, W. L. Vos, “Optical extinction due to intrinsic structural variations of photonic crystals” *Physical Review B* **72**, 153102 (2005)
- [52] T. Inagaki, E.T. Arakawa, R. N. Hamm, M. W. Williams, “Optical properties of polystyrene from the near-infrared to the x-ray region and convergence of optical sum rules”, *Physical Review B* **15**, 3243 (1977).
- [53] Los valores de  $\varepsilon_i$  que se presentan en este capítulo corresponden a la extinción empleada en la región  $a/\lambda > 1$ .
- [54] V. N. Astratov, A. M. Adawi, S. Fricker, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker, P. N. Pusey, “Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals” *Physical Review B* **66**, 165215 (2002).
- [55] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals”, *Physical Review B* **68**, 115109 (2003).
- [56] P. D. García, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, C. López, “Strong dispersive effects in the light-scattering mean free path in photonic gaps”, *Physical Review B* **79**, 241109 (R) (2009).

- 
- [57] S. Yano, Y. Segawa, J. S. Bae, K. Mizuno, S. Yamaguchi, K. Ohtaka, “Optical properties of monolayer lattice and three-dimensional photonic crystals using dielectric spheres”, *Physical Review B* **66**, 075119 (2002).
- [58] X. Checoury, S. Enoch, C. López, A. Blanco, “Stacking patterns in self-assembly opal photonic crystals”, *Applied Physics Letters* **90**, 161131 (2007).
- [59] J. F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L. C. Andreani, C. López, “Effective refractive index and group velocity determination of three-dimensional photonic crystals by means of white light interferometry”, *Physical Review B* **73**, 125103 (2006).
- [60] G. Lozano, H. Míguez, “Relation between growth dynamics and the spatial distribution of intrinsic defects in self-assembled colloidal crystal films”, *Applied Physics Letters* **92**, 091904 (2008).
- [61] E. Flück, N. F. van Hulst, W. L. Vos, L. Kuipers, "Near-field optical investigation of three-dimensional photonic crystals", *Physical Review E* **68**, 015601 (2003).
- [62] K. Bittkau, R. Carius, A. Bielawny, R. B. Wehrspohn, "Influence of defects in opal photonic crystals on the optical transmission imaged by near-field scanning optical microscopy", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **19**, 203 (2008).
- [63] S. Vignolini, M. Burrese, S. Gottardo, L. Kuipers, D. S. Wiersma, “Observation of vortices and field correlations in the near-field speckle of a three-dimensional photonic crystal”, *Optics Letters* **35**, 2001 (2010).
- [64] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herreros, A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).

---

# capítulo 4 Difracción

En este capítulo se presenta un análisis experimental y teórico de los haces difractados por láminas delgadas de cristal coloidal. En primer lugar, analizando la superficie más exterior del cristal, se identifica cada uno de los órdenes difractados por la estructura tridimensional con un vector de la red recíproca. Se mide la dependencia espectral y angular de cada modo difractado y empleando el método vectorial KKR se obtiene teóricamente su eficiencia como función del módulo y la orientación del vector de ondas de la radiación incidente. Por último, se demuestra que el comportamiento espectralmente fluctuante de la eficiencia de los modos difractados puede relacionarse con la excitación de resonancias electromagnéticas que tienen lugar en el interior de la estructura tridimensional.

## 1 Introducción

La comprensión de la respuesta óptica de los cristales fotónicos tridimensionales en el rango espectral de alta energía, (*i.e.* donde el parámetro de red es mayor que la longitud de onda de la radiación incidente) tiene una importancia primordial, ya que es en esta región donde tienen su origen la mayoría de las propiedades que más interés confieren a estos materiales desde un punto de vista tanto fundamental como aplicado. Este capítulo se dedica a uno de estos fenómenos: la difracción. Los haces difractados son ondas propagantes que se levantan de la superficie del cristal fotónico cuando la energía del fotón incidente es mayor que un determinado valor llamado umbral de difracción. Sin embargo, hasta hace muy poco, la mayoría de los estudios experimentales o teóricos llevados a cabo en el rango de alta energía se han centrado en el análisis de los haces difractados balísticamente a incidencia normal,[1-4], habiendo sido reportada la observación del resto de haces difractados sólo algunos años atrás.[5-8] El patrón de difracción es una imagen de la transformada de Fourier del conjunto ordenado de las

esferas que forman la superficie del cristal. De este modo, caracterizando el comportamiento de los órdenes difractados es posible determinar el tamaño de las esferas que forman la red[9] y orientar además con precisión la estructura coloidal.[10]

En este capítulo se presenta una descripción experimental y teórica de la dependencia espectral y angular de la respuesta óptica de los haces difractados por láminas delgadas de cristal coloidal. Nunca antes se había caracterizado esta dependencia; tampoco se había desarrollado una teoría para explicarla. Haciendo uso del modelo descrito en el Capítulo 3, previamente empleado para analizar las propiedades fotónicas de esferas tridimensionalmente ordenadas en el rango de alta energía, se estudian las características de los haces que difracta una estructura perfectamente ordenada. Añadiendo extinción en el modelo, además es posible reproducir teóricamente las medidas llevadas a cabo para analizar la variación que la eficiencia de cada modo difractado sufre ante la variación del vector de onda incidente.

## 2 Caracterización óptica

Antes de comenzar con el análisis de la eficiencia de los modos difractados por ópalos artificiales fabricados empleando esferas de 750 nm de diámetro, se caracterizó con precisión el orden difractado especularmente. Para ello se llevan a cabo medidas de reflectancia especular para un amplio rango de longitudes de onda usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Bruker IFS-66) acoplado a un microscopio. De esta manera es posible determinar con precisión los parámetros estructurales necesarios para acometer el análisis teórico de los modos difractados medidos experimentalmente.

### 2.1 Cálculo de los parámetros ópticos del cristal

El espectro de reflectancia total calculado para un cristal fotónico tridimensional a incidencia normal se muestra en la Fig. 1 (a), mientras que la reflectancia especular medida y calculada se presenta en la Fig. 1 (b). Del ajuste del espectro experimental empleando el método KKR,[4] y procediendo de la manera expuesta en el capítulo anterior, se extraen el número de planos que constituyen el cristal y la parte imaginaria de la constante dieléctrica. No obstante, para llevar a cabo este ajuste en todo el rango espectral es necesario considerar que la distancia entre las esferas coloidales que constituyen las estructuras reales coincide con el diámetro esperado para esferas pertenecientes al mismo plano compacto (111), pero que ésta difiere de manera significativa en direcciones oblicuas a la [111]. Esta diferencia se debe a que las esferas se achatan a lo largo de direcciones oblicuas a la normal al sustrato en que fueron depositadas. Este hecho se discutirá en profundidad en el Capítulo 5 de esta tesis doctoral, donde se lleva a cabo un análisis de la estructura fina de los cristales coloidales. Los parámetros estructurales (número de planos, constante de red y constante dieléctrica) obtenidos del ajuste se emplearán en todos los cálculos que se muestran en los siguientes apartados para analizar la dependencia espectral y angular de la eficiencia de los haces difractados.

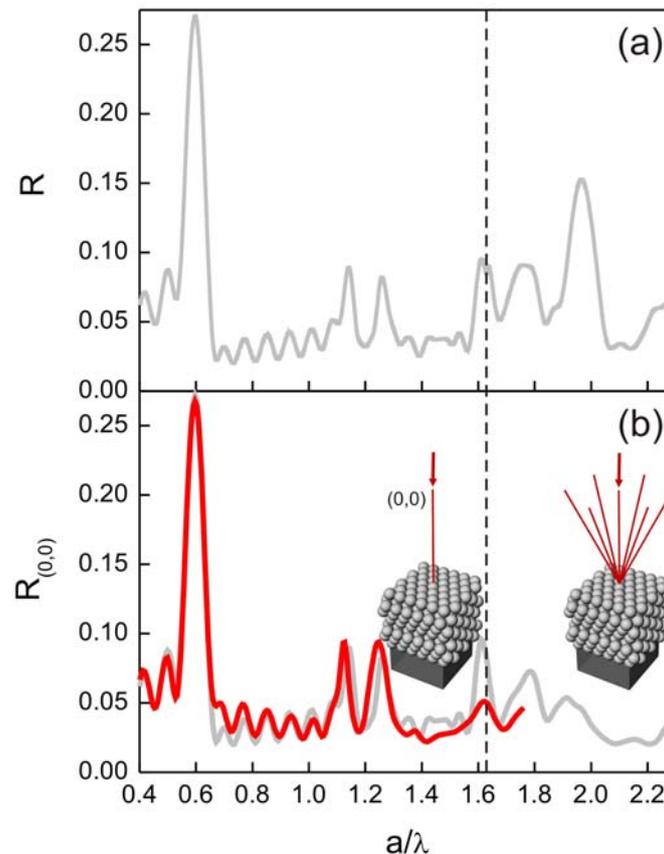


Fig. 1. Reflectancia total (a) y especular (b) calculada (gris) y medida (roja) a incidencia normal para un cristal formado por siete planos compactos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+0.08i$ . [11]

## 2.2 Método experimental para medir la dependencia de los órdenes difractados con la longitud de onda cuando la radiación incide normalmente.

Para analizar la dependencia espectral de la eficiencia de los haces difractados por un cristal fotónico tridimensional se empleó como fuente de luz un oscilador paramétrico sintonizable en el visible (OPO, del inglés *optical parametric oscillator*) bombeado por el tercer armónico (355 nm) de un láser de repetición pulsado Nd:YAG a 10 Hz (Continuum Surelite II). El cristal no lineal de beta borato de bario (BBO) situado en el interior del OPO produce una señal coherente a dos frecuencias diferentes (*signal* e *idler*) cuya suma coincide con la frecuencia de bombeo para una dirección de propagación determinada según la condición de acoplamiento de fase. Para una longitud de onda de 355 nm, una de las frecuencias de salida (*signal*) cae en el rango visible del espectro, mientras que la otra (*idler*) pertenece a la región infrarroja cercana. Como la dirección en la que se satisface la condición de fase depende de la frecuencia, la longitud de onda de salida puede variarse continuamente variando el ángulo con el que la luz incide sobre la superficie del cristal de BBO. Para llevar a cabo este experimento, la señal de salida infrarroja *idler* fue bloqueada empleando un filtro, mientras que la *signal* se hacía incidir sobre la superficie del cristal coloidal. Las intensidades de los haces difractados se miden empleando un fotodiodo de silicio unido a un posicionador espacial y angular que permite situar con precisión el detector en la dirección en que se propaga cada modo difractado (ver Fig. 2). Como se pretendía medir la eficiencia de cada orden difractado, se empleó un divisor de haz

calibrado para medir la intensidad del haz incidente con el mismo fotodiodo. La intensidad de cada modo difractado para cada longitud de onda se normalizó a la correspondiente intensidad incidente. El error así cometido al determinar la reflectancia o la transmitancia es del orden del 5%.

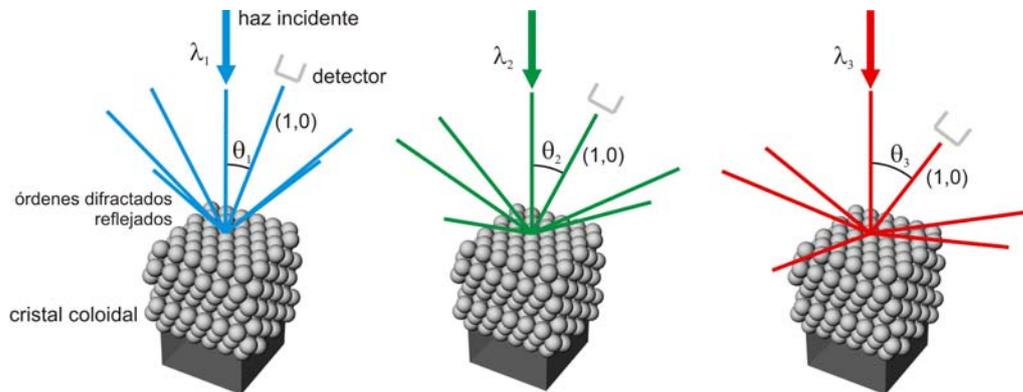


Fig. 2. Esquema del dispositivo experimental empleado para medir la intensidad de cada modo difractado para cada longitud de onda. Notar que  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ .

### 2.3 Método experimental para medir la dependencia de los órdenes difractados con la orientación del vector de ondas incidente cuando éste mantiene su modulo constante.

Para analizar la dependencia angular de las fluctuaciones de los haces difractados se empleó la línea azul (longitud de onda  $\lambda=473$  nm) de un láser de estado sólido (Laserglow) como fuente de luz. En los experimentos llevados a cabo se varió la dirección de incidencia del vector de onda  $\vec{k}_i$  con respecto a la superficie del cristal coloidal. Observando la superficie más externa del material fotónico y su sección transversal empleando el microscopio electrónico de barrido, así como analizando la intensidad relativa de los órdenes difractados a incidencia normal, es posible determinar con absoluta precisión la orientación cristalina del cristal coloidal. Un esquema del dispositivo experimental empleado se muestra en la Fig. 3. La orientación relativa del cristal fotónico respecto de la fuente de luz y la pantalla o el detector se describe usando un sistema cartesiano de referencia como el que se indica en la Fig. 3. El haz láser incide polarizado linealmente con el vector campo eléctrico siempre contenido en el plano de incidencia (plano  $xz$  en este sistema de referencia). Se analiza la intensidad de los haces difractados para cada ángulo cenital incidente ( $\theta_i$ ) variando el ángulo acimutal incidente ( $\phi_i$ ). El primero se define como el ángulo formado entre la normal a la superficie del cristal coloidal y el haz incidente (paralelo al eje  $z$  en este sistema de referencia), mientras que el último es el ángulo formado entre el eje longitudinal del cristal coloidal (línea de puntos en la Fig. 3) y el plano de incidencia. La dirección de crecimiento del cristal se indica mediante una flecha en el eje longitudinal dibujado en la Fig. 3. La muestra se montó en dos posicionadores que permitían su rotación en las direcciones cenital y acimutal. El eje longitudinal del cristal coloidal coincide con la dirección (-1,1) de la superficie del cristal coloidal como se describe en la Fig. 4 y es paralelo al eje  $x$  para  $\theta_i=0^\circ$  y  $\phi_i=0^\circ$  en este sistema de referencia. Frente al cristal se coloca una pantalla difusora de manera que su normal coincidiera con la dirección de propagación del modo

especularmente reflejado. Con la ayuda de una lente se formaron imágenes de los órdenes proyectados sobre el sensor CCD de una cámara digital (Sony XC-75), siendo aquellas posteriormente almacenadas digitalmente. La magnificación de la imagen se ajustó para capturar con la mayor calidad posible todos los órdenes difractados que se pretendían medir. El conjunto de imágenes adquiridas fue procesado mediante técnicas de análisis digital. Así se extrajo información de la intensidad de cada modo difractado a cada ángulo de incidencia. En todos los casos, el ángulo acimutal  $\phi_i$  varía desde  $-165^\circ$  hasta  $135^\circ$  cada  $5^\circ$ . La intensidad puede calcularse integrando el valor de cada píxel en la correspondiente área de la proyección del modo difractado. Para reducir el ruido de fondo que introduce la luz dispersada de manera difusa es necesario introducir un umbral de intensidad en el proceso de análisis de imagen. De esta manera, la intensidad de cada modo difractado reflejado no especular se calcula como la suma de todos los píxeles que forman la proyección del orden y cuyos valores de intensidad están por encima del valor considerado como umbral del ruido de fondo. Por otro lado, las medidas de la dependencia angular de la eficiencia del orden especularmente difractado se realizaron empleando un divisor de haz calibrado y un fotodetector.

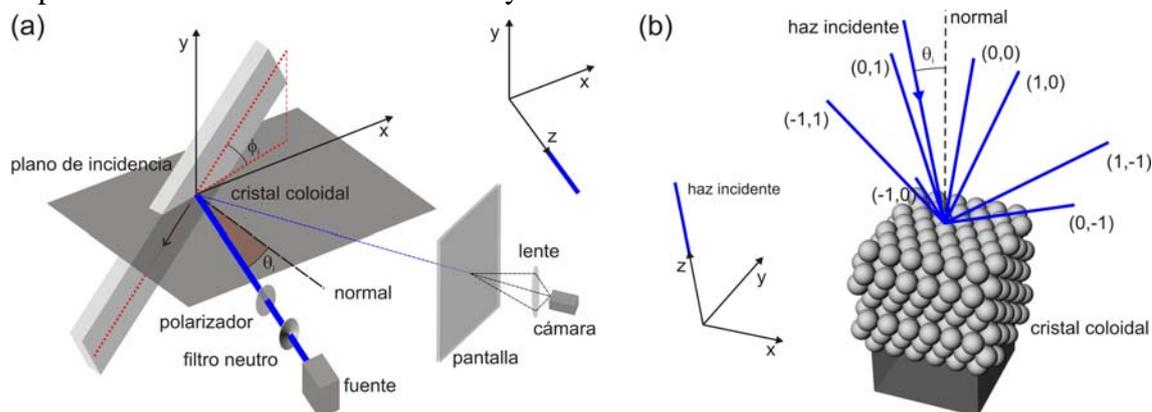


Fig. 3. (a) Esquema del dispositivo experimental empleado para caracterizar la dependencia angular de la eficiencia de los órdenes difractados reflejados no especularmente por el cristal coloidal. (b) Esquema de los haces difractados reflejados cuando el cristal es iluminado bajo un ángulo  $\theta$ .

#### 2.4 Descripción de los canales de difracción

La dependencia espectral o angular de las intensidades de los órdenes difractados se calcula empleando el método vectorial presentado en el Capítulo 3 para simular la respuesta óptica de cristales fotónicos coloidales. Este procedimiento, desarrollado recientemente por Dorado *et al.*[4], está basado en la adaptación del método clásico KKR llevada a cabo por Stefanou *et al.*[12,13]. El modelo considera que las esferas coloidales que forman el cristal fotónico tridimensional se ordenan según una estructura FCC cuyos planos compactos se encuentran apilados según la dirección [111].[14] No obstante, en el Capítulo 5, donde se presentará una descripción detallada de la estructura fina de estos materiales, se demostrará que aunque válida en primera aproximación, la estructura FCC no da cuenta de todas las observaciones experimentales. Si se supone que cada plano hexagonal compacto se dispone paralelamente al plano  $xy$ , es posible escoger la siguiente pareja de vectores como base de vectores de la red directa

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d\sqrt{3}}{2}\hat{y} \\ \vec{a}_2 &= -\frac{d}{2}\hat{x} + \frac{d\sqrt{3}}{2}\hat{y}\end{aligned}\quad (1)$$

donde  $d$  es la distancia entre esferas pertenecientes al mismo plano (111), tal y como se muestra en la Fig. 4 (a). Asimismo pueden elegirse los siguientes como vectores base de la red recíproca

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{4\pi\sqrt{3}}{3d}\hat{y} \\ \vec{b}_2 &= -\frac{2\pi}{d}\hat{x} + \frac{2\pi\sqrt{3}}{3d}\hat{y}\end{aligned}\quad (2)$$

Así se muestra en la Fig. 4 (b). De esta manera es posible describir cualquier vector de la red recíproca como  $\vec{g} = p\vec{b}_1 + q\vec{b}_2$  donde  $(p,q)$  es una pareja de número enteros.

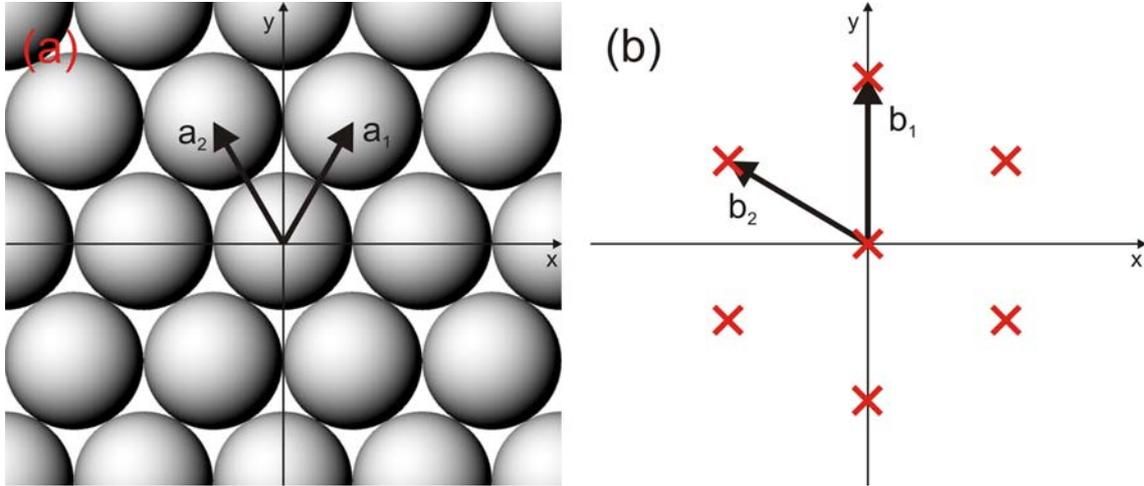


Fig. 4. Vectores base empleados para describir la red real (a) y la recíproca (b) asociada a las posiciones que ocupan las esferas en la superficie de los cristales coloidales.

El vector de onda de un haz difractado por el vector de red  $\vec{g}$  que sale del cristal puede escribirse como

$$\vec{K}_g^\pm = \vec{g} + \vec{k}_i^\parallel \pm \sqrt{k^2 - |\vec{g} + \vec{k}_i^\parallel|^2} \hat{z} \quad (3)$$

donde el signo + (-) corresponde a un haz difractado transmitido (reflejado) y  $\vec{k}_i^\parallel$  es la componente paralela a la superficie del cristal (plano  $xy$ ) del vector de ondas incidente,  $k = \frac{2\pi n_d}{\lambda}$  es el módulo del vector de ondas incidente,  $n_d$  es el índice de refracción del medio por el que se propaga el modo difractado y  $\lambda$  la longitud de onda incidente. Cada haz difractado corresponde a una onda que se propaga si la componente  $z$  de  $\vec{K}_g^\pm$  es puramente real. Por lo tanto, un canal de difracción  $\vec{g}$  se dice que está abierto cuando  $|\vec{g} + \vec{k}_i^\parallel| < k$  y se encuentra el umbral de difracción para  $|\vec{g} + \vec{k}_i^\parallel| = k$ .

Cuando la luz incidente se encuentra con la superficie ordenada del cristal coloidal se cumple que las componentes contenidas en el plano  $xy$  de los vectores de onda incidente  $\vec{k}_i^{\parallel}$  y difractado  $\vec{k}_g^{\parallel}$  satisfacen la siguiente relación

$$\vec{k}_g^{\parallel} = \vec{g} + \vec{k}_i^{\parallel} \quad (4)$$

Separando las contribuciones de las componentes  $x$  e  $y$  y teniendo en cuenta que la componente paralela al plano  $xy$  del vector de ondas difractado puede expresarse como

$$\vec{k}_g^{\parallel} = \frac{2\pi n_d}{\lambda} \sin \theta_{(p,q)} \left( \cos \phi_{(p,q)} \hat{x} + \sin \phi_{(p,q)} \hat{y} \right) \quad (5)$$

donde  $\theta_{(p,q)}$  y  $\phi_{(p,q)}$  son respectivamente los ángulos cenital y acimutal difractados, la Ec. 4 equivale a

$$\begin{aligned} \frac{2\pi n_d}{\lambda} \sin \theta_{(p,q)} \cos \phi_{(p,q)} &= k_{ix}^{\parallel} - q \frac{2\pi}{d} \\ \frac{2\pi n_d}{\lambda} \sin \theta_{(p,q)} \sin \phi_{(p,q)} &= k_{iy}^{\parallel} + p \frac{4\pi}{\sqrt{3}d} + q \frac{2\pi}{\sqrt{3}d} \end{aligned} \quad (6)$$

De esta expresión se deduce el ángulo  $\theta_{(p,q)}$  que forma el vector de ondas del modo difractado  $(p,q)$  con la normal a la superficie del cristal

$$\frac{2\pi n_d}{\lambda} \sin \theta_{(p,q)} = \left[ \left( k_{ix}^{\parallel} - q \frac{2\pi}{d} \right)^2 + \left( k_{iy}^{\parallel} + p \frac{4\pi}{\sqrt{3}d} + q \frac{2\pi}{\sqrt{3}d} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

Para incidencia normal, la componente paralela al plano de incidencia del vector de ondas incidente se anula  $k_{ix}^{\parallel} = k_{iy}^{\parallel} = 0$  y la Ec. 7 toma la forma

$$\frac{n_d}{\lambda} \sin \theta_{(p,q)} = \frac{1}{d} \sqrt{q^2 + \frac{(2p+q)^2}{3}} \quad (8)$$

En el umbral de difracción se cumple que  $\theta_{(p,q)} = 90^\circ$  y, en unidades reducidas de longitud de onda, este límite viene dado por la expresión

$$\frac{a}{\lambda} = \frac{\sqrt{2}}{n_d} \sqrt{q^2 + \frac{(2p+q)^2}{3}} \quad (9)$$

En aire ( $n_d=1$ ) se abren seis canales de difracción -correspondientes a  $(p,q)=(1,0)$ ,  $(1,-1)$ ,  $(0,-1)$ ,  $(-1,0)$ ,  $(-1,1)$ ,  $(0,1)$ - cuando  $a/\lambda \geq 2\sqrt{2/3} \approx 1.63$ . Los vectores de onda de estos haces difractados se disponen según un cono. A incidencia normal, el ángulo  $\theta_{(p,q)}$  que forma  $\vec{K}_g^{\pm}$  y el eje  $z$  no depende del orden difractado  $(p,q)$  para cada longitud de onda

$$\sin \theta_{(p,q)} = \sin \theta = \frac{1}{n_d} \frac{2\lambda}{\sqrt{3}d} \quad (10)$$

El modo especularmente reflejado y balísticamente transmitido corresponde con el canal  $(0,0)$  que siempre está abierto. En la Fig. 5 se muestra cada haz difractado reflejado y transmitido identificado según el par de enteros  $(p,q)$ .

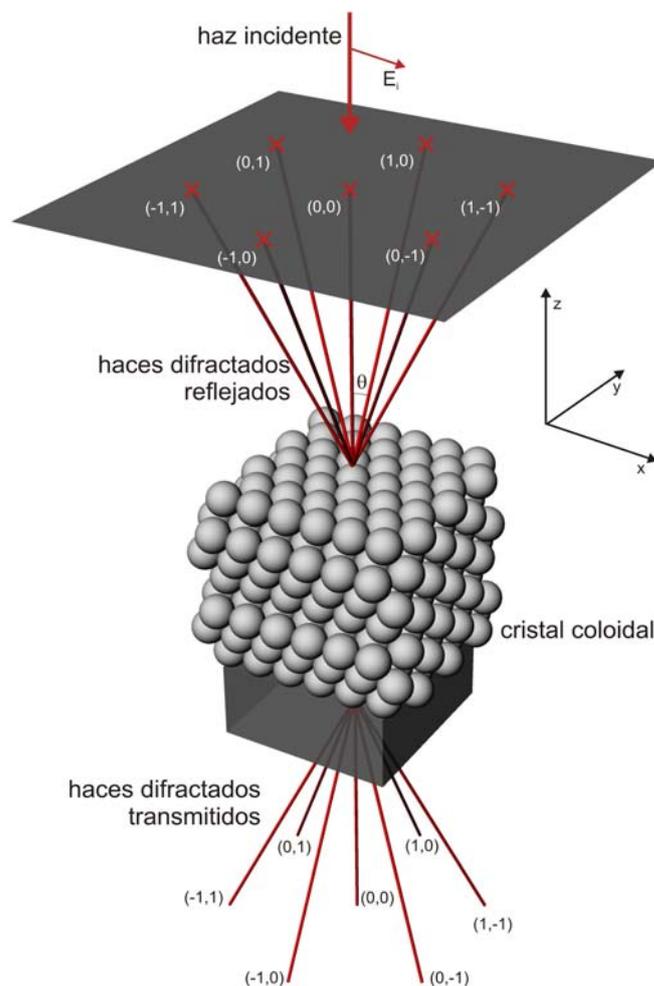


Fig. 5. Esquema de los haces difractados reflejados y transmitidos por un cristal fotónico tridimensional cuando el material es iluminado a incidencia normal.

La tasa de luz reflejada y transmitida asociada a cada modo difractado  $(p,q)$  viene dada por los coeficientes  $R_{(p,q)}$  y  $T_{(p,q)}$ . Esto es la eficiencia del canal  $(p,q)$  en reflexión y en transmisión, respectivamente. La reflectancia y la transmitancia total se expresan como  $R = \sum_{(p,q)} R_{(p,q)}$  y  $T = \sum_{(p,q)} T_{(p,q)}$  respectivamente, incluyendo la suma el canal abierto  $(0,0)$ . En caso de que no existan fuentes de pérdidas, el principio de conservación de la energía impone que  $R+T=1$ . Sin embargo, como ya se ha mostrado, el desorden elimina energía de los haces dispersados coherentemente por el material, funcionando de forma efectiva como un mecanismo de pérdidas.

### 3 Análisis de la dependencia espectral de la eficiencia de los modos difractados

Los resultados experimentales presentados en esta sección se obtuvieron en colaboración con el Prof. Daniel Shinca en el Centro de Investigaciones Ópticas de La Plata.[15] A continuación se presenta un análisis espectral de la eficiencia de los haces difractados por un cristal fotónico tridimensional. Los vectores de onda de estos modos se calculan para una red bidimensional de centros dispersores ordenados según una red hexagonal y su

cambio de dirección con la frecuencia se confirma experimentalmente para el caso de una red FCC de esferas iluminada a incidencia normal. Empleando el modelo basado en el método KKR es posible simular el comportamiento de la intensidad de la luz difractada por estos cristales fotónicos, encontrándose que su dependencia espectral es extraordinariamente fluctuante para estructuras perfectamente ordenadas. El efecto de las imperfecciones es modelado añadiendo una pequeña parte imaginaria a la constante dieléctrica de las esferas, siendo sólo así posible reproducir satisfactoriamente las medidas llevadas a cabo para la dependencia espectral de los modos difractados como ya ocurrió para el caso del modo (0,0) analizado en detalle en el Capítulo 3. De este análisis se deduce que aunque la mayor parte de los picos que aparecen en las curvas de eficiencia se diluyen rápidamente debido al desorden, algunos son suficientemente robustos para ser observados en las redes reales.

### 3.1 Modos difractados reflejados y transmitidos. Propiedades direccionales

En las figs. 6 (a) y (b) se presentan fotografías de los órdenes difractados reflejados a dos longitudes de onda, concretamente  $\lambda=484$  nm y  $\lambda=565$  nm, respectivamente. Los puntos brillantes que se observan son el resultado de la proyección sobre una pantalla (paralela al plano  $xy$ ) de los seis haces difractados que salen del cristal coloidal cuando la energía de la radiación incidente es superior a la correspondiente al umbral de difracción. El haz especularmente reflejado (0,0) pasa a través de un orificio perforado en la pantalla para hacer posible que la luz incidente alcance la superficie del material fotónico. La Fig. 6 (c) muestra los haces difractados transmitidos y proyectados sobre una pantalla también paralela al plano  $xy$ , como se muestra en la Fig. 5. En este caso la longitud de onda es  $\lambda=539$  nm y el modo balísticamente transmitido (0,0) se observa en el centro de la imagen.

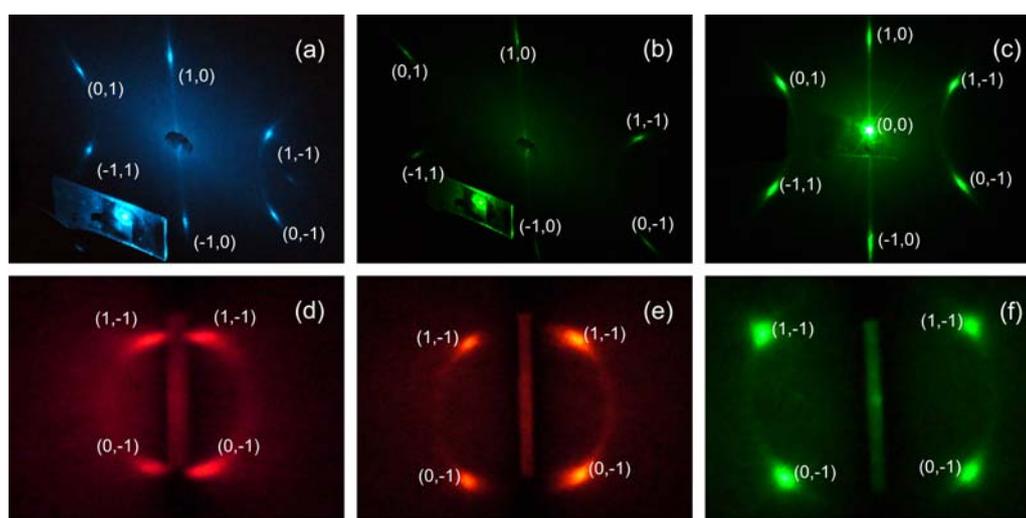


Fig. 6. Fotografías de los patrones de difracción a incidencia normal que exhibe un cristal fotónico tridimensional. Proyección de los haces difractados reflejados sobre una pantalla paralela al plano  $xy$  cuando la luz incide con longitudes de onda:  $\lambda=484$  nm (a) y  $\lambda=565$  nm (b). Proyección de los haces difractados transmitidos sobre una pantalla paralela al plano  $xy$  cuando la luz incide con una longitud de onda  $\lambda=539$ nm (c). Proyección de los haces difractados reflejados (derecha) y transmitidos (izquierda) sobre una pantalla paralela al plano  $yz$  cuando la luz incide con longitudes de onda:  $\lambda=622$  nm (d),  $\lambda=593$  nm (e) y  $\lambda=512$  nm (f).

En las imágenes que se muestran en la Fig. 6 puede apreciarse un fondo uniforme originado por la dispersión de luz difusa. Esta energía no es capturada por los detectores que miden la eficiencia de los modos difractados y por este motivo puede considerarse como una fuente de pérdidas que se simulará añadiendo extinción en el modelo teórico. La existencia de capas de esferas ordenadas según una red hexagonal paralela al plano  $xy$  y apiladas según la secuencia  $ABCABC\dots$  en el eje  $z$  impone relaciones de simetría para las eficiencias de los haces difractados cuando la luz incidente está polarizada. En todos los experimentos, la onda que incide está linealmente polarizada a lo largo del eje  $x$  como indica el vector campo eléctrico incidente  $\vec{E}_i$  dibujado en la Fig. 5. Cuando la estructura periódica es iluminada a incidencia normal bajo estas condiciones se tienen esencialmente cuatro órdenes diferentes:  $R_{(1,0)}$ ,  $R_{(1,-1)}=R_{(0,1)}$ ,  $R_{(0,-1)}=R_{(-1,1)}$  y  $R_{(-1,0)}$ .

Las Figs. 6 (d-f) muestran imágenes de órdenes difractados proyectados sobre una pantalla paralela al plano  $yz$  para valores decrecientes de la longitud de onda: *i.e.*  $\lambda=622$  nm,  $\lambda=593$  nm y  $\lambda=512$  nm, respectivamente. El espesor del sustrato ( $\sim 1$  mm) sobre el que la muestra ( $\sim 5$   $\mu\text{m}$  de espesor) se ha depositado se observa en el centro de cada fotografía y los órdenes reflejados (transmitidos)  $(1,-1)$  y  $(0,-1)$  a la derecha (izquierda) del cristal. Como se ha señalado anteriormente, los modos  $(1,-1)$  y  $(0,-1)$  tienen la misma eficiencia teórica que los modos  $(0,1)$  y  $(-1,1)$ , respectivamente. En las Figs. 6 (d-f) se observa que los órdenes se van alejando de la muestra según la longitud de onda disminuye, siguiendo el cambio en la dirección de propagación de los vectores de onda  $\vec{K}_g^\pm$  indicado en la Ec. 10. Si se tiene en cuenta el valor que se extrae de las micrografías electrónicas para el diámetro de las esferas (750 nm) es posible calcular la longitud de onda a la cual se encuentra el umbral de difracción utilizando la Ec. 9, obteniéndose que los órdenes se levantan de la superficie del cristal a  $\lambda_c=650$  nm. Por tanto, la Fig. 6 (d) corresponde a una longitud de onda cercana al umbral de difracción ( $\lambda=622$  nm que corresponde a un valor de frecuencia reducida  $a/\lambda=1.69$ ), encontrándose que el ángulo  $\theta$  que forma el vector de ondas con la normal a la superficie del cristal dado por la Ec. 10 toma un valor cercano a  $90^\circ$ , tal y como se observa en esta imagen. Así se demuestra que observar la proyección de los haces difractados sobre una pantalla perpendicular a la muestra constituye una manera sencilla de confirmar experimentalmente las propiedades direccionales de los vectores de onda correspondientes a los haces difractados previstas por la Ec. 10.

### 3.2 Análisis experimental y teórico de las eficiencias de los modos difractados reflejados

El cálculo de las eficiencias de los haces difractados en reflexión en función de la longitud de onda para un cristal formado por 7 planos de esferas considerando una extinción despreciable ( $\varepsilon_i=0.0001$ ) se muestra en la Fig. 7 (a). La longitud de onda umbral de difracción ( $\lambda_c$ ) se indica mediante una línea vertical discontinua. Nótese que por encima de este valor la eficiencia de todos los órdenes no especulares es cero. Puede observarse que aunque las curvas presentan fluctuaciones muy abruptas, todos los espectros de eficiencia presentan dos picos, uno cerca de  $\lambda=530$  nm y otro cerca de  $\lambda=475$

nm especialmente destacado para el orden (1,0). El ángulo  $\theta$  dado por la Ec. 10 que forma el vector de ondas de los haces difractados con el eje  $z$ , se indica en la escala horizontal superior, apreciándose que el pico principal situado cerca de  $\lambda=530$  nm corresponde con un ángulo  $\theta \sim 55^\circ$ . Cada esfera en la red puede considerarse como una superposición de dipolos, cuadrupolos, octupolos, etc. eléctricos y magnéticos. Como consecuencia de la interacción entre estos multipolos surgen resonancias en el interior de la estructura periódica que originan los picos de eficiencia que se observan en la Fig. 7.

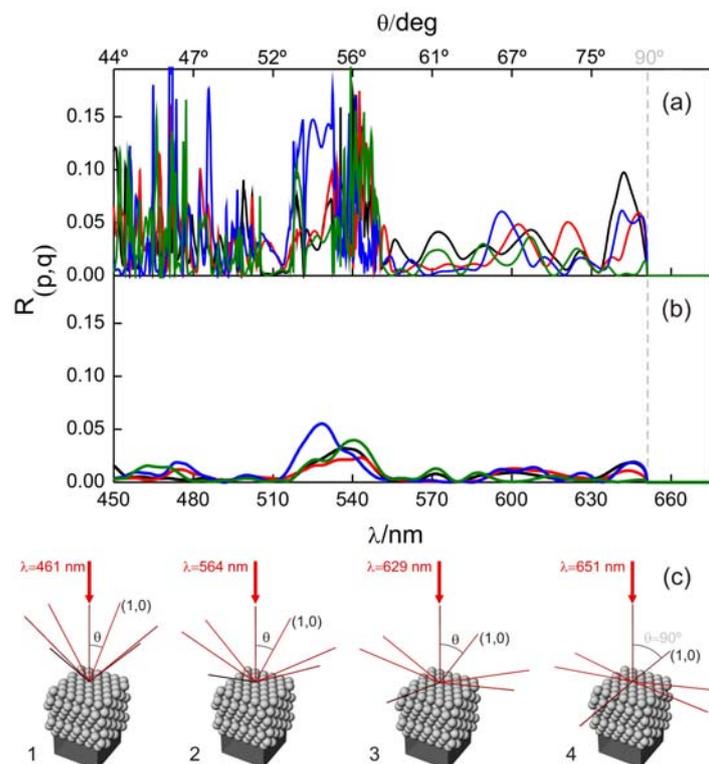


Fig. 7. Cálculo de las eficiencias de los haces difractados reflejados cuando un cristal coloidal formado por 10 planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+0.0001i$  (a) y  $\epsilon_s=2.5+0.04i$  (b) se ilumina a incidencia normal:  $R_{(1,-1)}=R_{(0,1)}$  (negro),  $R_{(0,-1)}=R_{(-1,1)}$  (rojo),  $R_{(1,0)}$  (azul) y  $R_{(-1,0)}$  (verde). (c) Esquema del ángulo  $\theta=45^\circ$  (1),  $\theta=60^\circ$  (2),  $\theta=75^\circ$  (3) y  $\theta=90^\circ$  (4) que forman los órdenes difractados con la normal para diferentes longitudes de onda.

En otras palabras, existen resonancias intrínsecas al sistema tridimensional que se excitan sólo para ciertas frecuencias. Estos resultados son consistentes con observaciones y cálculos previos que demostraron que el origen de la respuesta óptica de los haces reflejado y transmitido de orden (0,0), observados para  $a > \lambda$  en cristales fotónicos, se encuentra en las múltiples resonancias del conjunto de esferas que forma la estructura tridimensional.[16] Por este motivo no es sorprendente que este mecanismo también afecte a los haces difractados. Para analizar el efecto del desorden se ha vuelto a calcular la dependencia espectral de la eficiencia de cada modo difractado añadiendo una parte imaginaria de la constante dieléctrica de las esferas  $\epsilon_i=0.04$ . Estos resultados se muestran en la Fig. 7 (b). De la comparación con las curvas presentadas en la Fig. 7 (a), se observa una disminución en la intensidad de los picos junto a un suavizado de los espectros.

La Fig. 8 muestra las eficiencias medidas (líneas continuas) y calculadas (líneas discontinuas) de los haces reflejados (1,0) y (1,-1), obteniéndose un acuerdo razonable entre teoría y experimento. En este caso, se aprecia un desplazamiento de los picos hacia mayores longitudes de onda, empleándose un valor de la constante dieléctrica de las esferas  $\epsilon_s=2.45+0.03i$  para ajustar las posiciones de los picos principales de las curvas experimentales. Estos resultados muestran que, aunque muchas de las fluctuaciones espectrales de la intensidad han desaparecido debido al efecto de las imperfecciones, algunas resonancias son suficientemente robustas para ser medidas en un experimento real. Al mismo tiempo esto confirma que la extinción debida a los defectos estructurales juega un papel preponderante en la respuesta óptica de cristales coloidales, determinando completamente su presencia el resultado de las medidas experimentales.

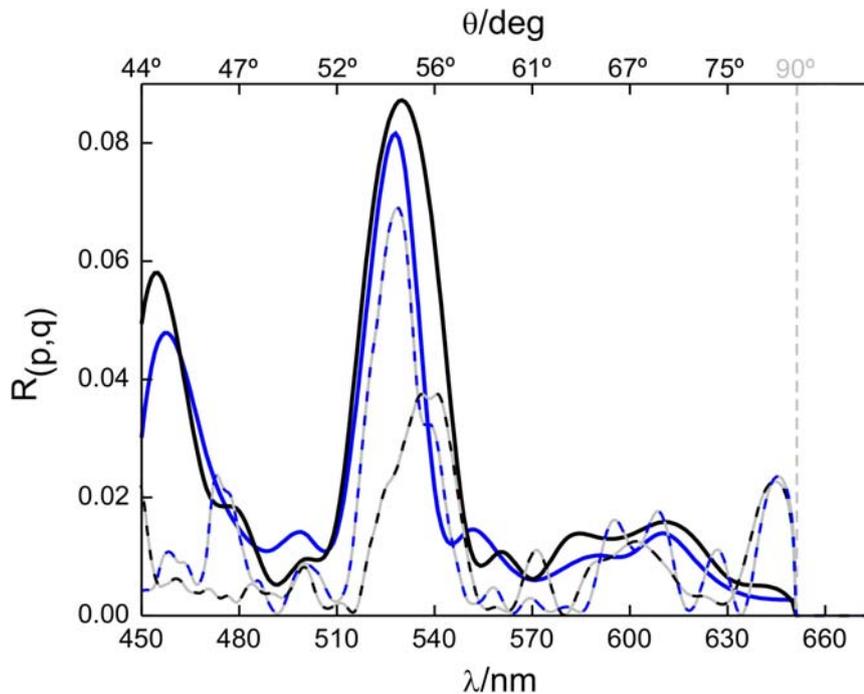


Fig. 8. Eficiencias medidas (línea continua) y calculadas (línea a trazos) de órdenes difractados reflejados cuando un cristal coloidal formado por 10 planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+0.03i$  se ilumina a incidencia normal:  $R_{(1,-1)}$  (negro) y  $R_{(1,0)}$  (azul).

### 3.3 Efecto de la infiltración sobre los modos difractados reflejados

El método KKR ha resultado ser una herramienta útil para el análisis de la respuesta óptica de cristales coloidales en el rango de alta energía, tal y como se ha demostrado en el desarrollo de esta memoria. En esta sección, se empleará este método para dar explicación a unas observaciones reportadas por García-Santamaría *et al.*[7] para analizar el efecto sobre la difracción de la infiltración de cristales coloidales con materiales dieléctricos. En los experimentos llevados a cabo por García-Santamaría *et al.*[7] empleando ópalo formado por esferas de polímero o de sílice, los patrones de difracción en reflexión observados a incidencia normal aparecían formados por seis órdenes con simetría  $C_6$ . [17] Para simular una situación de bajo contraste dieléctrico, los autores infiltraron con sílice un ópalo formado por esferas de poliestireno usando una técnica basada en la deposición química en fase vapor. [18] El patrón de difracción que exhibe

esta muestra está formado por tres órdenes mucho más brillantes que los otros tres. La Fig. 9 (a-b) muestra ejemplos de estos patrones proyectados sobre una pantalla a dos longitudes de onda diferentes.

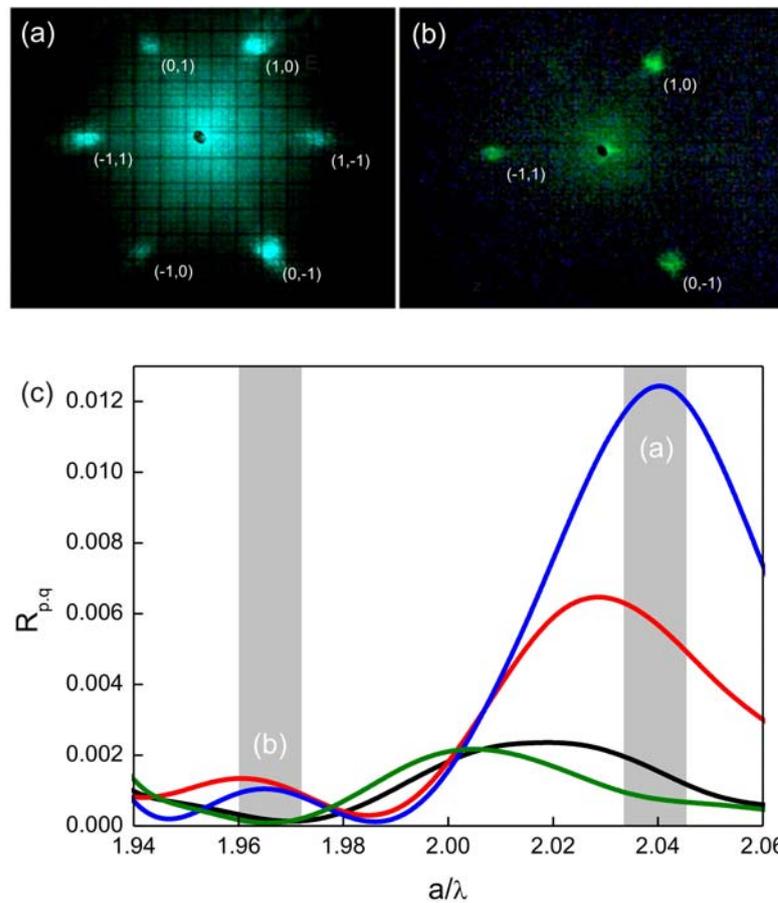


Fig. 9. Patrones de difracción generados por ópalo formado por esferas de poliestireno en los cuales un 70% del poro está infiltrado con  $\text{SiO}_2$ . El patrón es proyectado sobre una pantalla paralela a la superficie del cristal usando una longitud de onda de 500 nm (a) y 530 nm (b). Extraída de la Ref. [7]. Cálculo de la dependencia espectral a incidencia normal de los órdenes difractados por una estructura formada por esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s = 2.5 + 0.03i$  en un medio caracterizado por  $\epsilon_m = 1.69$ :  $R_{(1,-1)} = R_{(0,1)}$  (negro),  $R_{(0,-1)} = R_{(-1,1)}$  (rojo),  $R_{(1,0)}$  (azul) y  $R_{(-1,0)}$  (verde).

La cuestión que quedaba por responder era por qué los patrones de difracción observados en ópalo con alto y bajo contraste dieléctrico eran tan diferentes, ya que ninguna de las herramientas teóricas que los autores manejaban permitía abordar el problema. La dependencia espectral observada de los órdenes difractados para una estructura infiltrada se reproduce al simular la respuesta óptica usando el método KKR. En la Fig. 9 (c) se muestra cómo para dos valores de energía muy próximos, *i.e.*  $a/\lambda \sim 2.04$  y  $a/\lambda \sim 1.97$ , es posible encontrar eficiencias relativas muy diferentes. Concretamente, en el primer caso se aprecian seis órdenes con eficiencias comparables, tal y como se observa en el patrón que se presenta en la Fig 9 (a). Para el segundo de los valores de energía se aprecia con claridad que la eficiencia de los órdenes se ha reducido en gran medida, encontrándose además que tres de los órdenes son mucho más intensos que los otros tres que prácticamente se anulan, de manera similar a lo que se observa en la Fig. 9 (b).

## 4 Análisis de la dependencia angular de la eficiencia de los modos difractados

Los resultados experimentales presentados en esta sección se obtuvieron en colaboración con el grupo que lidera la Prof. Silvia Ledesma en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.[19] De esta forma se presenta un análisis teórico y experimental de la dependencia angular de la luz difractada por cristales coloidales. Se mostrarán las medidas llevadas a cabo de la intensidad de cada orden difractado conforme el vector de ondas incidente varía su orientación. Se presentan cambios significativos en las curvas de eficiencia para ángulos cenitales grandes al variar el ángulo acimutal de incidencia y se empleará la aproximación basada en el método KKR para calcular la respuesta óptica que se espera de estas estructuras, consiguiendo reproducir satisfactoriamente los resultados experimentales agregando una pequeña parte imaginaria a la constante dieléctrica de las esferas en el modelo y encontrándose que estas variaciones pueden explicarse en términos de la excitación de modos resonantes en el interior de la estructura que no pueden observarse en condiciones de incidencia normal. Por último, se identificarán los rasgos de las curvas de eficiencia que se observan como reminiscencia de la respuesta del plano compacto de esferas.

### 4.1 Identificación de los modos difractados

En la Fig. 10 (a) se presentan imágenes de diferentes patrones de difracción correspondientes a la proyección de los haces reflejados sobre una pantalla paralela al plano  $xy$  cuando el láser azul incide perpendicularmente (ángulo cenital  $\theta_i=0^\circ$ ) sobre el plano (111) más externo del cristal coloidal. Nótese que la energía del haz incidente en unidades reducidas de longitud de onda es  $a/\lambda=2.23$ , bien por encima del umbral de difracción previsto para  $a/\lambda\sim 1.63$ . La Fig. 10 (b) muestra los patrones de difracción que se observan cuando el ángulo cenital incidente es  $\theta_i=5^\circ$ . Para ambos valores del ángulo de incidencia, los conjuntos de imágenes ilustran la evolución de la proyección de los haces difractados conforme aumenta el ángulo acimutal.

Como ya se ha expuesto, las esferas que forman la superficie del cristal coloidal forman una red triangular y las siguientes capas se ordenan según la secuencia  $ABCABC\dots$ . Por tanto, a incidencia normal, el patrón de difracción debe estar compuesto por seis puntos brillantes espaciados según una simetría  $C_3$  como se describe en las Refs. [20,21]. En este caso, el haz especularmente reflejado pasa a través de un orificio perforado en la pantalla para posibilitar que el láser ilumine el material fotónico. La pareja de vectores dada por la Ec. 2 y mostrada en la Fig. 4 (b) se emplea para etiquetar el primer grupo de modos difractados tal y como se indica en la Fig. 10, observándose que los órdenes rotan con la muestra. En cada imagen se añade una flecha que señala al modo (1,0) para seguir de manera sencilla la evolución del patrón de difracción conforme se modifica el ángulo acimutal incidente. En el sentido de las agujas del reloj, los otros órdenes difractados son (1, -1), (0, -1), (-1,0), (-1,1) y (0,1).

Como el vector de onda difractado  $\vec{K}_g$  depende de la componente paralela a la superficie del cristal del vector de onda incidente, la distribución angular de los modos difractados depende en gran medida de la inclinación y la rotación de la muestra con respecto al haz incidente. Por este motivo, observando las dos series de imágenes mostradas en la Fig. 10, puede apreciarse que la intensidad de los órdenes  $R_{(p,q)}$  fluctúa con la variación del ángulo acimutal. El análisis detallado de este fenómeno ocupa las siguientes secciones de este capítulo.

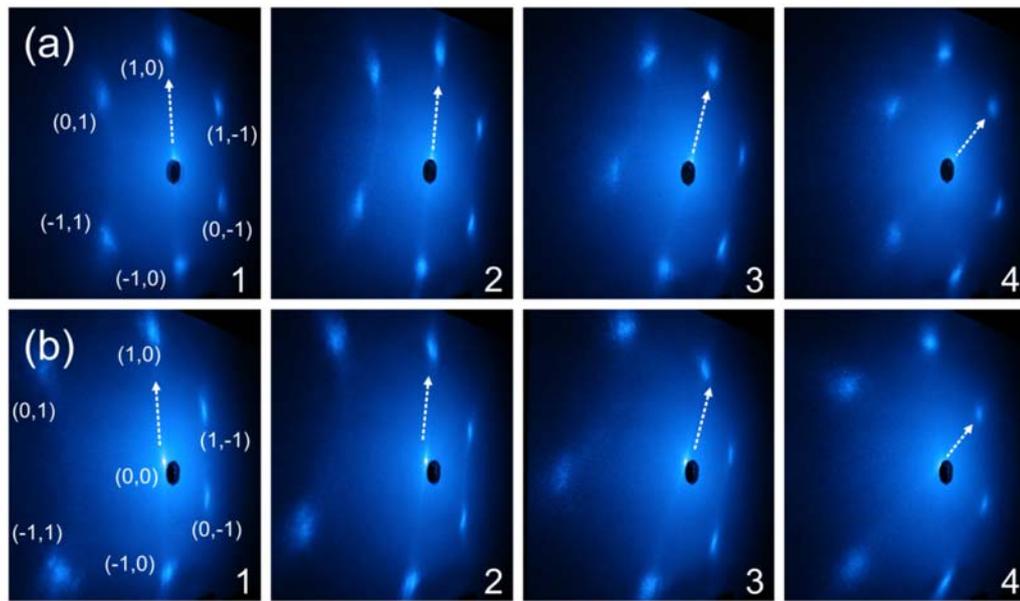


Fig. 10. Imágenes de los patrones de difracción formados por la proyección de los órdenes reflejados sobre una pantalla paralela al plano  $xy$ , cuando el cristal fotónico es iluminado a  $\theta_i=0^\circ$  (a) y  $\theta_i=5^\circ$  (b). Las fotografías 1-4 corresponden a valores del ángulo acimutal  $\phi_i=0^\circ$ ,  $\phi_i=15^\circ$ ,  $\phi_i=30^\circ$  y  $\phi_i=60^\circ$ , respectivamente. Cada orden es etiquetado según el vector de la red recíproca  $(p,q)$  al que está asociado. En todos los casos la flecha señala la proyección del modo  $(1,0)$ . La longitud de onda de la luz láser azul corresponde a  $\lambda=473$  nm.

#### 4.2 Análisis de la eficiencia difractada

Se analiza primero la dependencia de la intensidad del modo especularmente reflejado conforme varía la orientación relativa del cristal coloidal con respecto al campo eléctrico incidente. Este canal difractado, etiquetado como  $(0,0)$ , forma un ángulo  $\theta_{(0,0)}$  igual al ángulo incidente  $\theta_i$  tal y como se deduce de la Ec. 4 imponiendo  $\vec{g} = 0$ . Cabe destacar que cuando varía el ángulo acimutal, el orden  $(0,0)$  mantiene su posición angular constante pero no su eficiencia tal y como se muestra en la Fig. 11. En la Fig. 11 (a) se presenta la variación de intensidad medida (azul) y calculada (gris) del modo  $(0,0)$  para  $\theta_i=10^\circ$  conforme varía el ángulo acimutal  $\phi_i$ , encontrándose buen acuerdo entre teoría y experimento. Las variaciones típicas de intensidad que se observan son de solo unas pocas centésimas porcentuales. Estas fluctuaciones de intensidad serán considerablemente más pronunciadas para el resto de órdenes difractados. La Fig. 11 (b) muestra algunas imágenes tomadas de los patrones de difracción obtenidos cuando el cristal es iluminado a  $\theta_i=10^\circ$  para diferentes valores de  $\phi_i$ . Nótese que aunque no exista ninguna restricción angular o energética para la propagación de una onda difractada, la reflectancia fluctúa en

gran medida pudiendo incluso llegar a hacerse cero. No es posible describir este fenómeno usando las ecuaciones de transferencia de momento, de manera que debe tener su origen en resonancias electromagnéticas de la estructura ordenada.

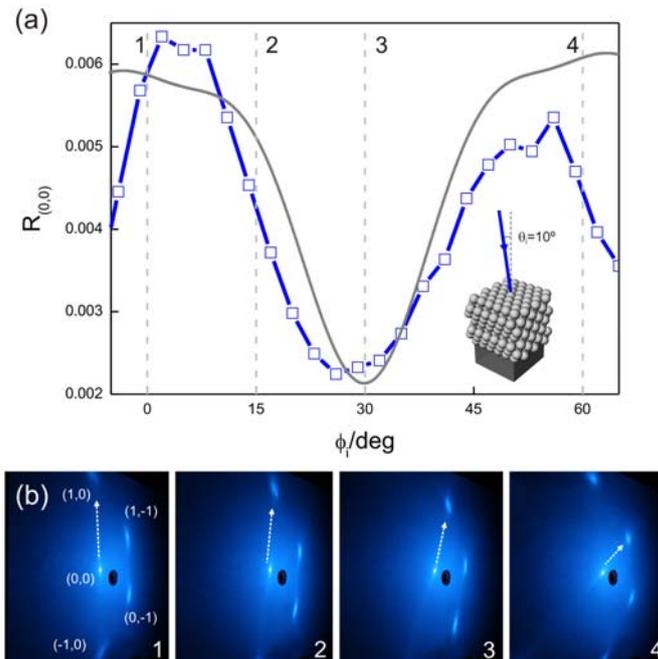


Fig. 11. (a) Eficiencia medida (azul) y calculada (gris) del modo especularmente difractado (0,0) frente al ángulo acimutal  $\phi_i$  cuando el cristal fotónico es iluminado con un ángulo cenital  $\theta_i=10^\circ$ . (b) Patrones de difracción de los haces reflejados por el cristal cuando éste es iluminado con un ángulo  $\theta_i=10^\circ$ . Las fotografías 1-4 corresponden a valores del ángulo acimutal  $\phi_i=0^\circ$ ,  $\phi_i=15^\circ$ ,  $\phi_i=30^\circ$  y  $\phi_i=60^\circ$ , respectivamente. Cada orden es etiquetado según el vector de la red recíproca  $(p,q)$  al que está asociado. En todos los casos la flecha señala la proyección del modo (1,0). La longitud de onda de la luz láser azul corresponde a  $\lambda=473$  nm.

Para ilustrar la dependencia de la intensidad difractada con los ángulos cenital y acimutal se selecciona el modo difractado (1,-1). En estos experimentos, se varía el ángulo acimutal para dos ángulos cenitales, concretamente  $\theta_i=30^\circ$  y  $\theta_i=50^\circ$ . En la Fig. 12 (a) se muestra la eficiencia medida (azul) y calculada (gris) del modo difractado reflejado (1,-1), cuando el haz azul incide a  $\theta_i=30^\circ$  y el cristal es rotado desde  $\phi_i=-42^\circ$  hasta  $\phi_i=103^\circ$ . Las medidas experimentales se obtienen empleando una técnica de procesado de imagen mientras que la curva teórica se calcula empleando los parámetros extraídos del ajuste presentado en la Fig. 1 (b). En la Fig. 12 (b) se presentan tres de las imágenes adquiridas para el análisis de la eficiencia experimental llevado a cabo para  $\theta_i=30^\circ$ . Sólo el orden (1,-1) es coloreado de manera proporcional a su intensidad. Las imágenes 1, 2 y 3 corresponden a posiciones angulares para las que la intensidad de este canal difractado alcanza un mínimo, un máximo y de nuevo un mínimo, respectivamente. Este comportamiento se confirmó para otro ángulo cenital de incidencia.

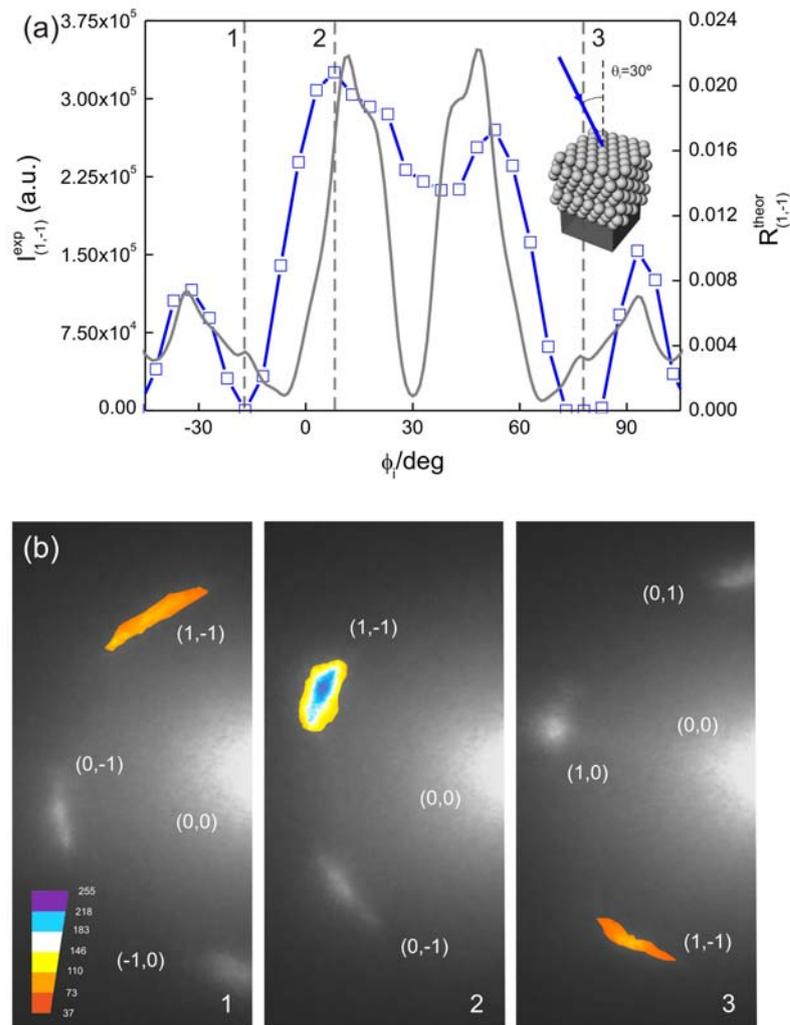


Fig. 12. Intensidad medida (azul) y eficiencia calculada (gris) frente al ángulo acimutal incidente ( $\phi_i$ ) para el orden difractado reflejado (1,-1) cuando el cristal fotónico es iluminado a  $\theta_i=30^\circ$ . (b) Imágenes de la proyección de los haces difractados para diferentes valores del ángulo acimutal:  $\phi_i=-17^\circ$  (1),  $\phi_i=8^\circ$  (2) y  $\phi_i=78^\circ$  (3). Todos los órdenes han sido etiquetados según el vector del espacio recíproco ( $p,q$ ) al que están asociados. El modo (1,-1) ha sido artificialmente coloreado para destacar su intensidad. La escala de color asociada a la intensidad de cada píxel se indica también.

En la Fig. 13 (a), se presenta la reflectancia del mismo orden difractado (1,-1), cuando el haz incidente ilumina el material a  $\theta_i=50^\circ$ . En este caso, el cristal coloidal es rotado desde  $\phi_i=-60^\circ$  hasta  $\phi_i=120^\circ$ . Análogamente, los datos experimentales se extraen del análisis de las imágenes adquiridas con la cámara digital y la curva teórica se calcula empleando los parámetros obtenidos del ajuste mostrado en la Fig. 1 (b). De nuevo, la comparación entre experimento y teoría es satisfactoria. Sin embargo, el cálculo arroja dos picos pequeños para los ángulos  $\phi_i=15^\circ$  y  $\phi_i=45^\circ$  en la curva de eficiencia, que no es posible observar experimentalmente probablemente debido al método que se emplea para procesar los datos experimentales. La Fig. 13 (b) muestra tres de las imágenes adquiridas para este ángulo cenital y diferentes valores del ángulo acimutal. Es posible identificar dos máximos, uno cerca de  $\phi_i\sim-30^\circ$  y  $\phi_i\sim-90^\circ$  -ver paneles 1 y 3 de la Fig. 13 (b)-, y observar

que la intensidad de este canal casi se anula a  $\phi_i \sim 30^\circ$ , tal y como se observa en el panel central de la Fig. 13 (b).

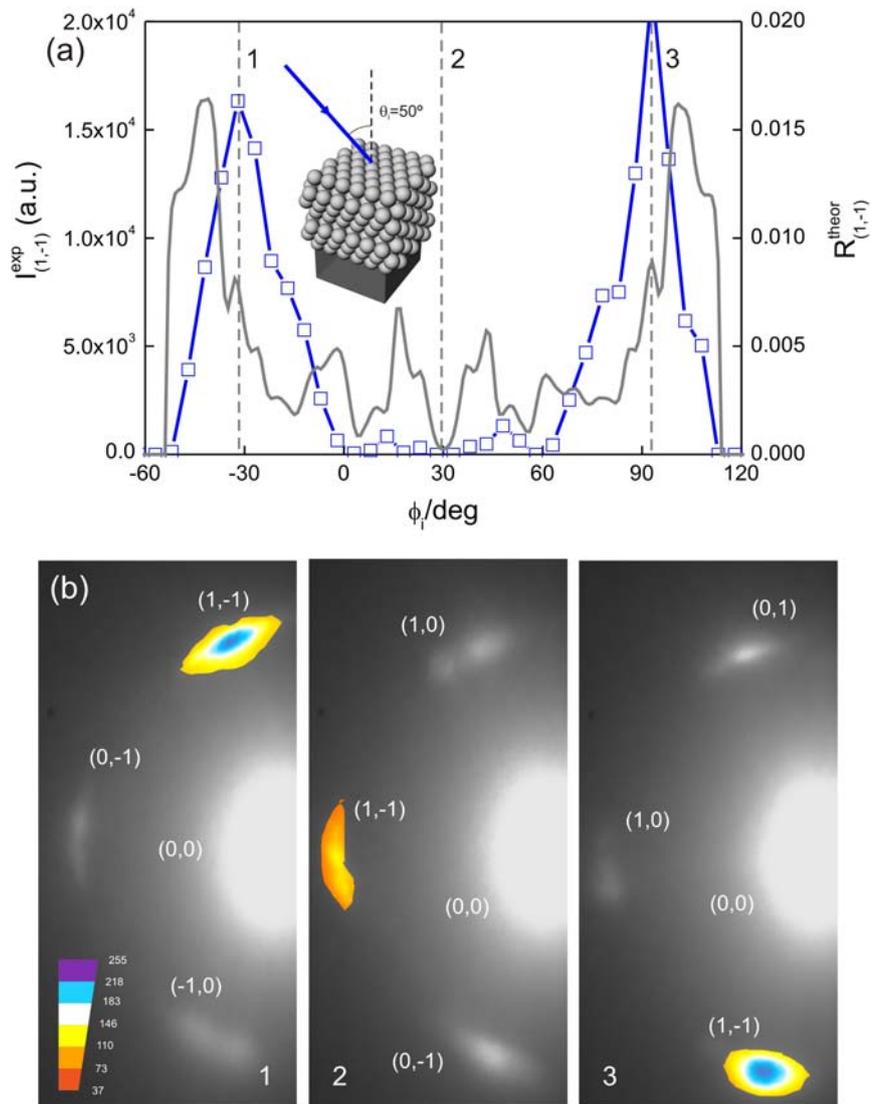


Fig. 13. Intensidad medida (azul) y eficiencia calculada (gris) frente al ángulo acimutal incidente ( $\phi_i$ ) para el orden difractado reflejado (1,-1) cuando el cristal fotónico es iluminado a  $\theta_i = 50^\circ$ . (b) Imágenes de la proyección de los haces difractados para diferentes valores del ángulo acimutal:  $\phi_i = -32^\circ$  (1),  $\phi_i = 33^\circ$  (2) y  $\phi_i = 93^\circ$  (3). Todos los órdenes han sido etiquetados según el vector del espacio recíproco  $(p,q)$  al que están asociados. El modo (1,-1) ha sido artificialmente coloreado para destacar su intensidad. La escala de color asociada a la intensidad de cada píxel se indica también.

#### 4.3 Análisis de la influencia del tamaño del cristal

Se ha demostrado que el método KKR proporciona una descripción satisfactoria de los fenómenos observados en el rango de alta energía (i.e.  $a/\lambda > 1$ ) en general y relativos a la difracción en particular. Por este motivo, se empleará también para analizar, desde un punto de vista teórico, el efecto del número de planos que forman el cristal sobre las eficiencias de los modos difractados. En la Fig. 14 se muestra la dependencia de la intensidad del modo difractado (1,-1) cuando la luz incide con un ángulo  $\theta_i = 50^\circ$  sobre

crisales coloidales compuestos por diferente número de planos de esferas. Debido a la extinción introducida en el modelo para dar cuenta de la presencia de imperfecciones, la presencia de más de seis capas no introduce ningún cambio significativo en la eficiencia de los modos difractados tal y como se mostró en el Capítulo 3. En la Fig. 14 se analiza la modificación gradual que sufren las fluctuaciones de la intensidad de luz difractada para crisales formados por uno, dos, tres y ocho planos de esferas. De esta forma es posible determinar que las principales características de la curva de eficiencia son reminiscencia de la respuesta de un único plano compacto de esferas. Así se observa con los picos que aparecen a  $\phi_i = -45^\circ$  y  $\phi_i = 105^\circ$  así como con el mínimo a  $\phi_i = 30^\circ$ . Conforme el número de capas aumenta, todos estos picos mantienen constante su posición acimutal pero no su eficiencia relativa. Esto es una consecuencia directa de la existencia de resonancias de modos electromagnéticos asociados a la estructura tridimensional.[16]

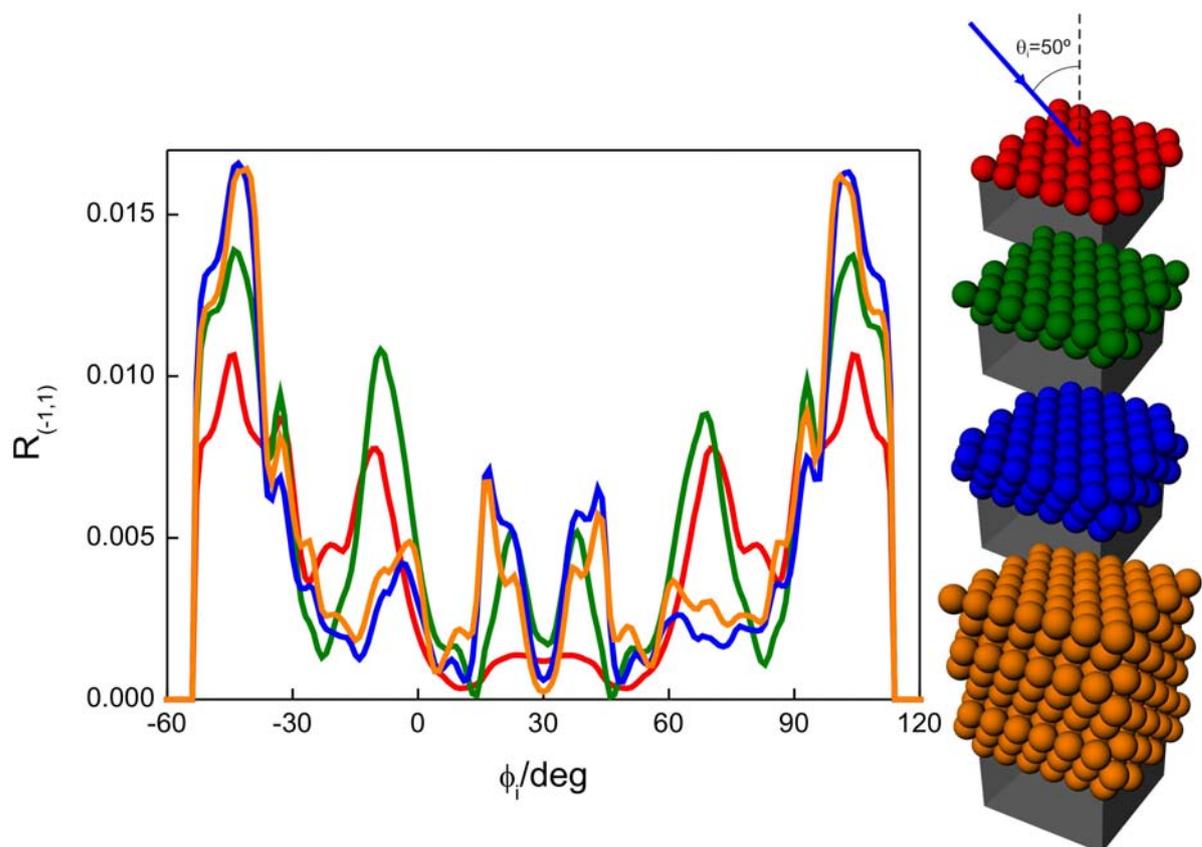


Fig. 14. Cálculo de la eficiencia del modo difractado (1,-1) frente al ángulo acimutal  $\phi_i$  cuando crisales formados por uno (rojo), dos (azul), tres (verde) u ocho planos compactos de esferas (naranja) son iluminados por luz de  $\lambda=473$  nm a  $\theta_i=50^\circ$ .

## 5 Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo un análisis completo y detallado de la difracción en crisales fotónicos tridimensionales. Cada orden difractado se ha identificado con un vector de la red recíproca y se ha calculado la eficiencia de los modos difractados por estructuras perfectamente ordenadas, encontrándose un comportamiento fuertemente fluctuante con la frecuencia análogamente a los resultados presentados en el Capítulo 3

para los órdenes reflejado y transmitido balísticamente. La dependencia espectral y angular de la eficiencia de los órdenes difractados en direcciones oblicuas se ha analizado empleando una aproximación basada en el método vectorial KKR. Para reproducir teóricamente las curvas de eficiencia obtenidas experimentalmente se modela el efecto de las imperfecciones presentes en la estructura cristalina introduciendo una parte imaginaria de la constante dieléctrica de las esferas. Empleando este método es posible identificar por un lado los rasgos asociados a resonancias suficientemente robustas frente al efecto del desorden y por otro distinguir entre los rasgos que son reminiscencia de la respuesta del plano compacto de esferas y aquellos que provienen de la estructura periódica en las tres direcciones del espacio.

## ¶ Referencias

- 
- [1] J. F. Galisteo-López, C. López, “High-energy optical response of artificial opals”, *Physical Review B* **70**, 035108 (2004).
  - [2] H. Míguez, V. Kitaev, G. Ozin, “Band spectroscopy of colloidal photonic crystal films”, *Applied Physics Letters* **84**, 1239 (2004).
  - [3] A. Balestreri, L. C. Andreani, M. Agio, “Optical properties and diffraction effects in opal photonic crystals”, *Physical Review E* **74**, 036603 (2006).
  - [4] L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “Effect of extinction on the high-energy optical response of photonic crystals”, *Physical Review B* **75**, 241101(R) (2007).
  - [5] K. Wostyn, Y. Zhao, B. Yee, K. Clays, A. Persoons, G. Schaetzen, L. Hellemans, “Optical properties and orientation of arrays of polystyrene spheres deposited using convective self-assembly”, *Journal of Chemical Physics* **118**, 10752 (2003).
  - [6] S. A. Asher, J. M. Weissman, A. Tikhonov, R. D. Coalson, R. Kesavamoorthy, “Diffraction in crystalline colloidal-array photonic crystals”, *Physical Review E* **69**, 066619 (2004).
  - [7] F. García-Santamaría, J.F. Galisteo-López, P.V. Braun, C. López, “Optical diffraction and high-energy features in three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review B* **71**, 195112 (2005).
  - [8] A. V. Baryshev, V. A. Kosobukin, K. B. Samusev, D. E. Usvyat, M. F. Limonov, “Light diffraction from opal-based photonic crystals with growth-induced disorder: Experiment and theory”, *Physical Review B* **73**, 205118 (2006).
  - [9] R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster, T. J. Shepherd, S. C. Kitson, “Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment”, *Physical Review E* **61**, 2929 (2000).
  - [10] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez, C. López, “Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals” *Physical Review B* **68**, 115109 (2003).
  - [11] La parte imaginaria de la constante dieléctrica no se considera constante durante los cálculos. Debido al diferente efecto que las imperfecciones tienen sobre los diferentes rangos energéticos, se emplea un valor mayor del parámetro  $\varepsilon_i$  en el rango de baja energía (0.13) tal y como se presentó en el Capítulo 3 de esta tesis doctoral.

- 
- [12] N. Stefanou, V. Yannopapas, A. Modinos, “Heterostructures of photonic crystals: frequency bands and transmission coefficients”, *Computer Physics Communications* **113**, 49 (1998).
- [13] N. Stefanou, V. Yannopapas, A. Modinos, “MULTEM 2: A new version of the program for transmission and band-structure calculations of photonic crystals”, *Computer Physics Communications* **132**, 189 (2000).
- [14] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, “Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness”, *Chemistry of Materials* **11**, 2132 (1999).
- [15] L. A. Dorado, G. Lozano, D. Shinca, R. A. Depine, H. Míguez, “Experimental and theoretical analysis of the intensity of beams diffracted by three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review B* **78**, 075102 (2008).
- [16] L. A. Dorado, G. Lozano, H. Míguez, R. A. Depine, “Physical origin of the high energy optical response of three dimensional photonic crystals”, *Optics Express* **15**, 17754 (2007).
- [17] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Gornitz, “Ordered Arrays of large latex particles organized by vertical deposition”, *Langmuir* **18**, 3319 (2002).
- [18] H. Míguez, N. Tetreault, B. Hatton, S. M. Yang, D. Perovic, G. A. Ozin, “Mechanical stability enhancement by pore sizer and connectivity control in colloidal crystals by layer-by-layer growth of oxide”, *Chemical Communications*, 2736 (2002).
- [19] G. Lozano, J. E. Mazzaferri, L. A. Dorado, S. Ledesma, R. A. Depine, H. Míguez, “Angular dependence of the intensity of light beams diffracted by colloidal crystals”, *Journal of the Optical Society of America B* **27**, 1394 (2010).
- [20] F. López-Tejeira, T. Ochiai, K. Sakoda, J. Sánchez-Dehesa, “Symmetry characterization of eigenstates in opal-based photonic crystals”, *Physical Review B* **65**, 195110 (2002).
- [21] L. C. Andreani, A. Balestreri, J. F. Galisteo-López, M. Galli, and M. Patrini, E. Descrovi, A. Chiodoni, F. Giorgis, L. Pallavidino, F. Geobaldo, “Optical response with threefold symmetry axis on oriented microdomains of opal photonic crystals”, *Physical Review B* **78**, 205304 (2008).

---

# capítulo 5 Estructura

En este capítulo se presenta un estudio de la estructura fina de las láminas delgadas de ópalo artificial crecidas por auto-ensamblado inducido por evaporación basado en su respuesta óptica. Llevando a cabo un análisis muy preciso de la dependencia espectral del modo difractado especularmente y del umbral de difracción del resto de haces difractados, es posible concluir que las esferas que constituyen estos materiales se ordenan según una red romboédrica de coloides distorsionados, en lugar de en una red cúbica centrada en las caras como habitualmente se acepta. Además, se describe el efecto que dicha distorsión provoca sobre el espacio recíproco y la relación de dispersión de los fotones. Para completar este estudio, se analiza desde un punto de vista teórico cómo se modifica la respuesta óptica en el rango de alta energía atendiendo a la secuencia de apilamiento de planos compactos de esferas que conforman la estructura.

## 1 Introducción

Los ópalos artificiales constituyen el ejemplo más ampliamente estudiado de cristal fotónico tridimensional.[1-3] Entre todas las técnicas desarrolladas hasta hoy para fabricar estos materiales, el método EISA es el más empleado.[4,5] Las propiedades ópticas de los materiales así obtenidos han sido analizadas en profundidad.[6-18] En lo que se refiere a su estructura, en general se acepta que los cristales fotónicos crecidos por este método están formados por esferas ordenadas según una red cúbica compacta o FCC.[19-22] En este tipo de empaquetamiento, la distancia entre primeros vecinos no depende de la dirección cristalográfica. Sin embargo, se han reportado recientemente observaciones que sugieren que las partículas que constituyen los ópalos artificiales están ordenadas en una red ligeramente distorsionada,[23-26] siendo una de las pruebas más concluyentes a este respecto la encontrada por Ishii *et al.*[24] Analizando la dependencia

angular del pico de reflectancia especular asociado al intervalo prohibido de menor energía y la intensidad de la radiación retrodispersada, estos autores pudieron extraer información sobre la distancia promedio entre esferas a lo largo de diferentes direcciones cristalinas, probando la existencia de distorsión en diferentes tipos de ópalos artificiales.

La importancia de la existencia de algún tipo de distorsión se hace particularmente relevante cuando se analiza la respuesta óptica en el rango de alta energía (*i.e.* cuando la longitud de onda es menor o igual que la constante de red). Como se ha expuesto en el Capítulo 3 de esta memoria, el intento de comprensión de las propiedades ópticas complejas que se observan en este rango energético ha provocado un intenso debate en los últimos años. Los resultados presentados en capítulos anteriores han servido para desentrañar el origen de algunas observaciones reportadas cuyo origen era desconocido, tales como la respuesta espectral de los haces especularmente reflejado, o balísticamente transmitido, así como las variaciones de intensidad del resto de haces difractados. Sin embargo, durante el transcurso de este análisis, se puso explícitamente de manifiesto la dificultad para obtener un ajuste simultáneo de la respuesta óptica en un amplio rango espectral (*i.e.*  $0.4 < a/\lambda < 2$ ) empleando los parámetros estructurales supuestos para una red FCC.

En este capítulo se presenta una descripción estructural detallada de los ópalos artificiales crecidos mediante el método de auto-ensamblado inducido por evaporación sobre sustratos planos. Del análisis de la respuesta óptica de los haces difractados en la dirección normal y fuera de la normal a la superficie del material, en la región espectral  $0.4 < a/\lambda < 2$ , es posible obtener información acerca de la geometría de la red. Esto servirá para describir de una manera más realista los cristales coloidales, encontrándose que los centros dispersores de luz están ahora distorsionados y ubicados en las posiciones de red de una estructura romboédrica. También se analiza el efecto que esta distorsión ejerce sobre la estructura de bandas fotónicas. Por último se presenta una descripción de la respuesta óptica que muestran diferentes secuencias de apilamientos de planos compactos de esferas, comparando las características espectrales que cada uno exhibe en el rango de alta energía.

## 2 Análisis óptico de la estructura cristalina fina

La longitud de onda a la que emergen de la superficie del cristal coloidal los órdenes de difracción -umbral de difracción ( $\lambda_c$ )- sólo depende de la geometría de la red y del índice de refracción del medio por el que estos se propagarán,  $n_d$ . Cada modo difractado se etiqueta según una pareja de números enteros ( $p, q$ ) que sirve para identificar un orden difractado en la base de vectores definida en el Capítulo 4 de esta memoria. Para una red hexagonal e incidencia normal, este valor viene dado por la expresión:

$$\frac{a}{\lambda} = \frac{\sqrt{2}}{n_d} \sqrt{q^2 + \frac{(2p+q)^2}{3}} \quad (1)$$

En la Fig. 1 (a) se muestra un esquema de los haces difractados por un cristal coloidal. Según la Ec. 1, la difracción en aire comienza en  $a/\lambda \sim 1.63$  para los seis órdenes

etiquetados como (1,0), (0,1), (1,-1), (-1,1), (-1,0) y (0,-1). La Fig. 1 (b) muestra una micrografía electrónica de uno de los planos (111) que forman la superficie del cristal y en la Fig. 1 (c) se presenta una fotografía de los haces difractados a una longitud de onda cercana al umbral de difracción. Este límite se indica con una línea discontinua vertical en la Fig. 1 (d), en la que se muestran además medidas de la dependencia espectral de la eficiencia del modo (1,-1) a incidencia normal. A partir del valor experimental de aquél y usando la Ec. (1), es posible extraer información de forma precisa acerca de la constante de periodicidad en el plano (111). De esta manera se encuentra que el valor medio de la distancia centro a centro entre dos esferas vecinas pertenecientes a uno de estos planos resulta ser  $0.745 \mu\text{m}$ . Este valor está en consonancia con las medidas de diámetro de esfera obtenidas a través de imágenes de microscopía electrónica de transmisión tomadas de partículas coloidales no empaquetadas.

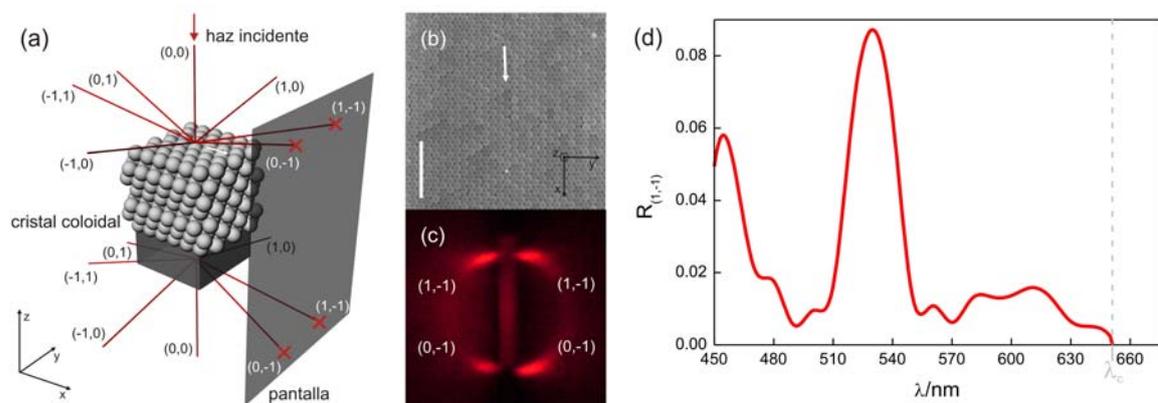


Fig. 1. (a) Esquema de los haces difractados reflejados (arriba) y transmitidos (abajo) por un cristal coloidal. (b) Micrografía electrónica de barrido de la superficie de un cristal coloidal formado por esferas de poliestireno de  $0.745 \mu\text{m}$ . La escala indica  $5 \mu\text{m}$ . La flecha señala la dirección de crecimiento. (c) Patrón de difracción de los haces difractados reflejados (izquierda) y transmitidos (derecha) proyectados sobre una pantalla paralela al plano yz cuando sobre la superficie del cristal coloidal incide un haz de longitud de onda  $\lambda=622 \text{ nm}$ . (d) Eficiencia experimental del modo (1,-1). La línea vertical señala el umbral de difracción para los seis primeros modos difractados en reflexión.

## 2.1 Análisis de la reflectancia especular medida a incidencia normal

Las medidas de reflectancia especular a incidencia normal realizadas para un amplio rango de longitudes de onda fueron llevadas a cabo empleando un espectrofotómetro de transformada de Fourier acoplado a un microscopio. El análisis de estas medidas se realizó empleando el método vectorial de cálculo KKR descrito en el Capítulo 3 de esta memoria de tesis doctoral.

En principio, la estructura considerada en el modelo es una red cúbica compacta de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s = \epsilon_r + i\epsilon_i$  en aire. Como ya se ha descrito, el parámetro  $\epsilon_i$  simula en promedio el efecto que sobre la respuesta óptica ejercen los diferentes tipos de defectos presentes en la estructura. En todos los cálculos, la convergencia numérica se obtiene empleando un valor máximo del momento angular  $L_{\text{máx}}=9$  en el desarrollo en ondas esféricas y 41 ondas planas. Además, los cálculos se realizaron en unidades de frecuencia reducida  $2\pi d/\lambda$ , siendo  $d$  el diámetro de las esferas empaquetadas. La línea

roja en la Fig. 2 (a) es la reflectancia medida en una región de cristal coloidal formado por siete planos de esferas, mientras que la gris es el espectro teórico obtenido cuando se considera como distancia entre esferas el valor extraído de las medidas del umbral de difracción (*i.e.*  $d=0.745 \mu\text{m}$ ). Puede apreciarse con claridad que, aunque la curva teórica se parece mucho a la experimental en cuanto al número de picos y la posición espectral de cada uno de ellos en el rango de alta energía (*i.e.*  $\lambda < 1.05 \mu\text{m}$ ), la posición calculada del máximo de reflectancia que aparece en la región de baja energía no se corresponde con la observada experimentalmente. Este máximo también es conocido como pico de Bragg y aparece como consecuencia del intervalo prohibido existente entre las bandas fotónicas de menor energía en la dirección  $\Gamma$ -L del espacio recíproco, la cual se corresponde con la dirección [111] en el espacio real de una red FCC. Analizando el desplazamiento que la posición de este pico sufre cuando se varía el ángulo con el que se ilumina el cristal, puede emplearse una expresión que combina las leyes de Bragg y Snell[27] para estimar el índice de refracción promedio del cristal coloidal y la distancia entre los planos (111) apilados según la dirección [111].[28] Ésta es la aproximación que emplearon Ishii *et al.* en la Ref. [24]. Sin embargo, en la aproximación que se describe en este capítulo, el ajuste óptimo en todo el rango energético estudiado se consigue reduciendo la distancia entre esferas conforme la longitud de onda aumenta, como se muestra en la Fig. 2 (b), en la cual también se representa la función empleada para describir la variación de la distancia centro a centro entre esferas usada para llevar a cabo los cálculos. Este ardid matemático puede emplearse para representar la distorsión de las esferas sólo porque las direcciones a lo largo de las cuales las esferas están comprimidas afectan a las propiedades ópticas en rangos energéticos bien definidos. Este hecho justifica el uso de una función para el diámetro para forzar que la distancia entre esferas disminuya con la energía. En anteriores capítulos se ha descrito que las imperfecciones ejercen diferente efecto dependiendo del rango energético, poniendo explícitamente de manifiesto que el desorden presente en los ópalos artificiales afecta dramáticamente la respuesta óptica en el rango de alta energía.[29,30] Por este motivo, la parte imaginaria de la constante dieléctrica no se considera un valor constante durante los cálculos. En particular, se emplea un valor más pequeño de este parámetro en el rango de alta energía (*i.e.*  $\lambda < 1.05 \mu\text{m}$ ). Variando el valor de  $\varepsilon_i$  en función de la longitud de onda es posible ajustar la intensidad de los picos medidos experimentalmente manteniendo inalterada su posición espectral. Empleando siempre estas mismas aproximaciones, se obtienen ajustes igual de precisos para un gran número de ópalos artificiales fabricados empleando esferas de sílice y poliestireno de diferentes tamaños. En todos los casos, la respuesta óptica observada en el rango de baja energía no puede ser ajustada a menos que se suponga una contracción de aproximadamente el 5% de la distancia entre primeros vecinos respecto del valor empleado para simular la respuesta en alta energía. De este modo, nuestros resultados indican que la estructura cúbica compacta FCC generalmente aceptada está en realidad comprimida en direcciones que forman un ángulo distinto de  $90^\circ$  con la dirección [111], mientras que es posible seguir considerando que las partículas son tangentes a sus primeros vecinos contenidos en el mismo plano (111). La distorsión de la red aquí descrita no es fácilmente apreciable mediante observación directa en el microscopio

electrónico de barrido porque la compresión de las esferas es pequeña y cercana al error del aparato. Ésta es probablemente la razón por la cual esta distorsión nunca antes había sido reportada, salvo por Ishii *et al.*, [24] pese a la gran cantidad de grupos que han observado estas estructuras al microscopio.

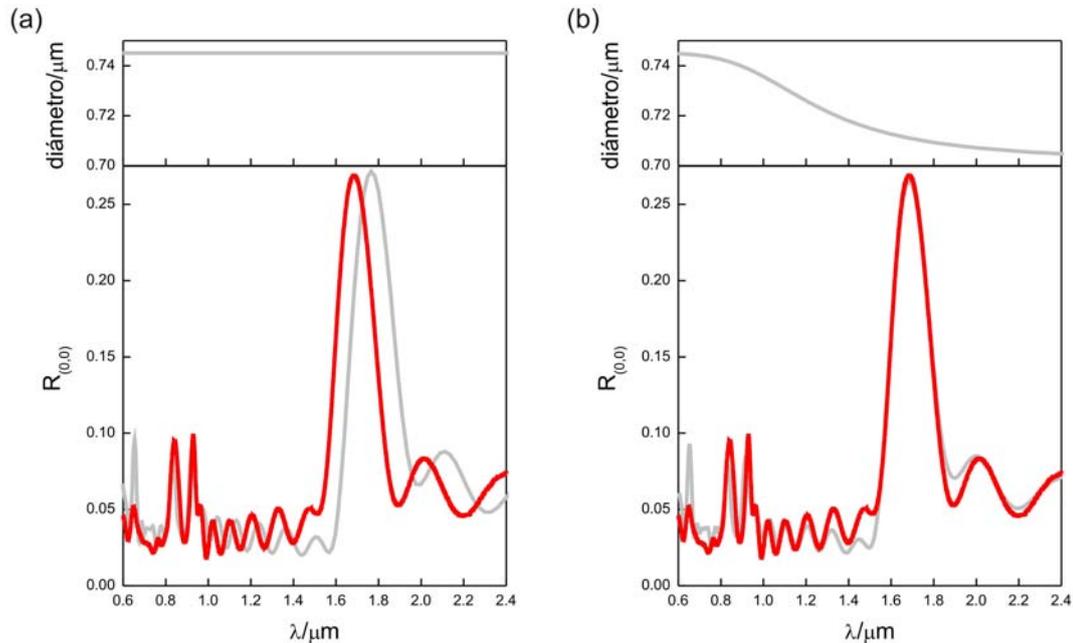


Fig. 2. Reflectancia especular medida (línea roja) y calculada (línea gris) cuando se considera una diámetro de las esferas constante (a) y dependiente de la longitud de onda (b). Los cálculos se han llevado a cabo considerando un cristal coloidal formado por 7 planos de esferas y una constante dieléctrica de las esferas  $\epsilon_s=2.5+i0.13$ . Se empleó un valor más pequeño del parámetro  $\epsilon_i$  (0.08) en el rango espectral de mayor energía, lo cual da cuenta del diferente efecto que las imperfecciones ejercen sobre la respuesta óptica en cada rango energético.

## 2.2 Una nueva estructura propuesta para los ópalos artificiales

Los resultados del análisis óptico presentado en este capítulo están en consonancia con las conclusiones reportadas recientemente por Popa *et al.* En la Ref. [26], estos autores describen las etapas que constituyen el proceso de secado de una lámina delgada de cristal coloidal. Según estos autores, durante este proceso la posición del pico de Bragg se desplaza hacia menores longitudes de onda como consecuencia de la compresión física de las esferas. Una compresión como ésta transformaría la estructura ideal del ópalo en el cual cada esfera es tangente a sus doce primeros vecinos, en un ordenamiento opalino en el que la distancia centro a centro entre esferas depende de la dirección cristalográfica como consecuencia del achatamiento de las esferas en algunos puntos de contacto. De acuerdo a las estimaciones extraídas del análisis óptico para las distancias entre partículas, se propone una estructura que describa más adecuadamente las posiciones que ocupan los centros dispersores de luz en los cristales reales. Así, se supone que los coloides preservan su forma esférica excepto en aquellas direcciones a lo largo de las cuales las esferas están en contacto con otras que no pertenecen al mismo plano (111). Tal estructura es la de una red romboédrica (R) que puede describirse usando los vectores primitivos  $(\alpha, \beta, \beta)$ ,  $(\beta, \alpha, \beta)$  y  $(\beta, \beta, \alpha)$ . Introduciendo la distancia centro a centro entre

partículas coloidales ( $A$ ) y el ángulo entre los vectores primitivos ( $\theta$ ), las componentes  $\alpha$  y  $\beta$  vienen dadas por

$$\alpha = \frac{A}{3} \left( \sqrt{1 + 2 \cos \theta} - 2\sqrt{1 - \cos \theta} \right)$$

$$\beta = \frac{A}{3} \left( \sqrt{1 + 2 \cos \theta} + \sqrt{1 - \cos \theta} \right)$$
(2)

La distancia  $A$  es igual a la longitud de los vectores primitivos y el ángulo  $\theta$  indica el grado de compresión (*i.e.* distorsión) de la estructura. Para  $\theta=60^\circ$ , la red forma una estructura FCC, mientras que para  $\theta=90^\circ$ , la red romboédrica describe una red cúbica simple. De acuerdo con los resultados presentados en la Fig. 2, las estructuras opalinas reales son redes romboédricas caracterizadas por un ángulo  $\theta=63^\circ$ . Este valor se encuentra suponiendo una red romboédrica e imponiendo que las distancias entre primeros vecinos coincidan con las extraídas del análisis de la respuesta óptica en el rango espectral completo.

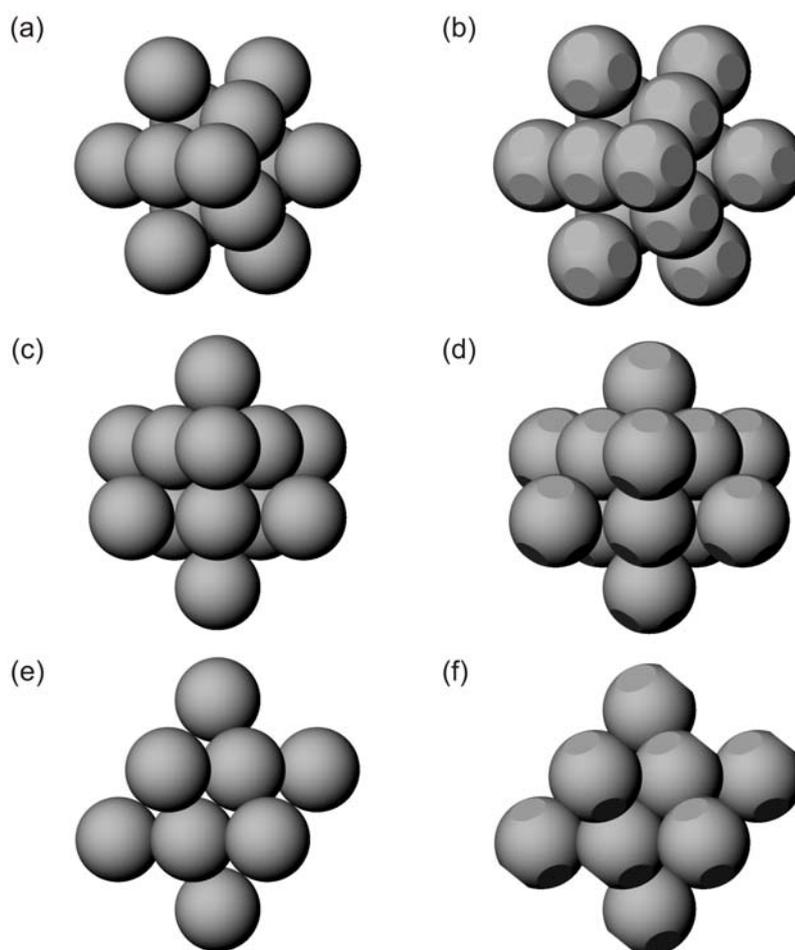


Fig 3. Vistas de la celda convencional para una red cúbica compacta (izquierda) y una estructura romboédrica (derecha) según las direcciones [111] (a-b), [11-2] (c-d), [1-10] (e-f).

En la Fig. 3 se muestra un esquema de la nueva estructura, comparando diferentes vistas de la red FCC convencional (izquierda) con la R propuesta (derecha). La estructura ideal

FCC exhibe puntos de contacto entre esferas mientras que la R presenta superficies de contacto circulares a lo largo de ciertas direcciones. Además, la distancia entre esferas en la red FCC es isótropa e igual al diámetro de las esferas coloidales, mientras que para la red distorsionada es anisótropa. En ambos casos, cada esfera es tangente a las seis que la rodean en el plano (111), como se aprecia en la Fig. 3 (a-b). También puede observarse en la Fig. 3 (e-f) que el ordenamiento rectangular que existe en la familia de planos {110} se convierte en un paralelogramo inclinado en la red distorsionada. Debe señalarse que también ha de existir una pequeña compresión dentro del plano (111), tal y como sugieren experimentos anteriores de infiltración de cristales líquidos en ópalos.[23] Esta compresión sería alrededor de diez veces más pequeña que la existente en direcciones oblicuas y podría detectarse llevando a cabo medidas muy precisas de los umbrales de difracción de cada modo difractado. Este hecho provocaría áreas de contacto circulares de muy pequeño diámetro entre esferas pertenecientes a un plano (111). Con el propósito de analizar las principales implicaciones que resultan de una distorsión del tipo y magnitud medida, se supondrá que las esferas pertenecientes a un mismo plano (111) son tangentes entre sí, tal y como se muestra en las Figs. 3 (derecha).

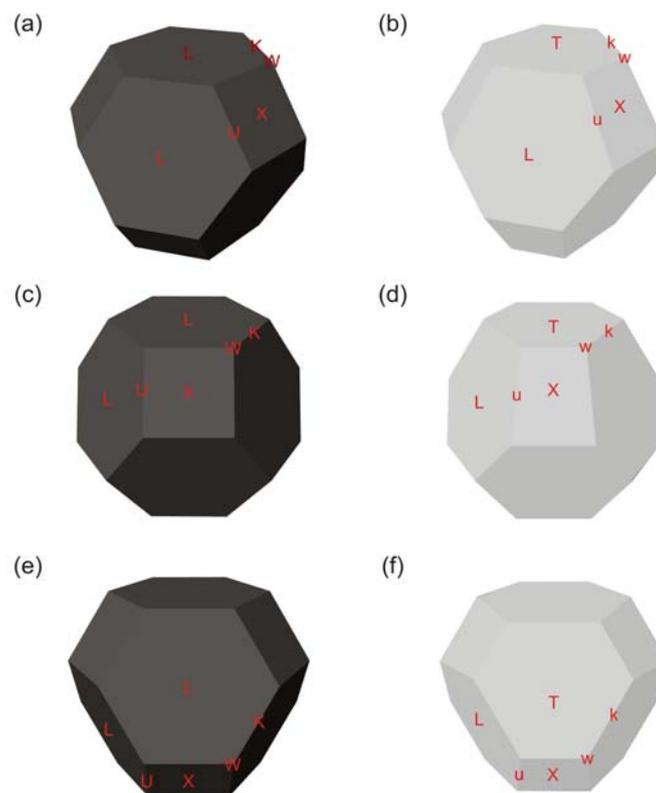


Fig. 4. Vistas de la primera zona de Brillouin correspondientes a la red FCC (izquierda) y a la estructura R (derecha).

Además, la distorsión encontrada da lugar a cambios importantes en la red recíproca. Esto se ilustra en detalle en la Fig. 4 donde se presentan diferentes vistas de la primera zona de

Brillouin (FBZ, del inglés *first Brillouin zone*) de la estructura cúbica compacta (izquierda) y de la red real distorsionada (derecha). La FBZ para una estructura FCC es un octaedro truncado formado por ocho caras hexagonales y cuatro cuadradas todas ellas regulares. Sus puntos de alta simetría X, L, U, K y W también se señalan, empleando la notación usual. Por su parte, una estructura con la geometría de un ópalo real presenta una FBZ con forma de octaedro truncado distorsionado. También posee ocho caras hexagonales y cuatro cuadradas, aunque ninguna de ellas es regular tal y como se observa en la Fig. 4 (derecha). De entre las caras hexagonales se distinguen un conjunto de cuatro y otro de dos iguales entre sí. Además, en el centro de cada una de estas dos últimas caras hexagonales aparece un nuevo punto de alta simetría, identificado como T. Los puntos de alta simetría: X, L y T se representan mediante letras mayúsculas, mientras que los puntos de la red recíproca expresados como letras minúsculas u, k y w en la Fig. 4 (derecha) están situados en posiciones análogas a donde se colocan los puntos U, K y W en la red FCC, como se muestra en la Fig. 4 (izquierda). Lo más relevante en términos del análisis de la respuesta óptica de estas estructuras es que la dirección experimentalmente accesible en la red distorsionada es en realidad la  $\Gamma$ -T en lugar de la comúnmente aceptada  $\Gamma$ -L.

### 2.3 Efecto de la estructura fina en la estructura de bandas fotónica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al analizar el efecto de la distorsión sobre las estructuras de bandas. Para llevar a cabo este análisis se empleó el software gratuito MPB (MIT Photonic Bands).[31] La estructura de bandas fotónicas proporciona información acerca de la propagación de la radiación electromagnética dentro de un cristal fotónico infinitamente periódico. Es una representación en la que se presentan los estados de energía accesibles para los fotones en una dirección de propagación concreta. La estructura distorsionada se simula considerando una red formada por centros de dispersión esféricos que solapan sólo en direcciones paralelas u oblicuas a la [111], pero tangentes a sus primeros vecinos contenidos en el plano (111).

En la Fig. 5 (a) se muestra la estructura de bandas fotónica para una red FCC hecha de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5$  en aire. Se presentan resultados correspondientes a las 35 primeras bandas según las direcciones más relevantes del espacio recíproco. Por su parte, en la Fig. 5 (b) se presenta la estructura de bandas correspondiente a la red distorsionada. Los cálculos de las bandas fotónicas se muestran en unidades comparables reducidas de  $d/\lambda$ , siendo  $d$  el diámetro nominal de las esferas, *i.e.* la distancia entre dos esferas contenidas en el mismo plano (111), donde no se supone compresión alguna. Nótese que el valor de este parámetro es idéntico para la red FCC y la estructura R, lo cual hace posible la comparación entre ambas estructuras de bandas. Más información acerca de las estructuras de bandas fotónicas de ópalos artificiales sometidos a compresión puede encontrarse en la Ref. [32].

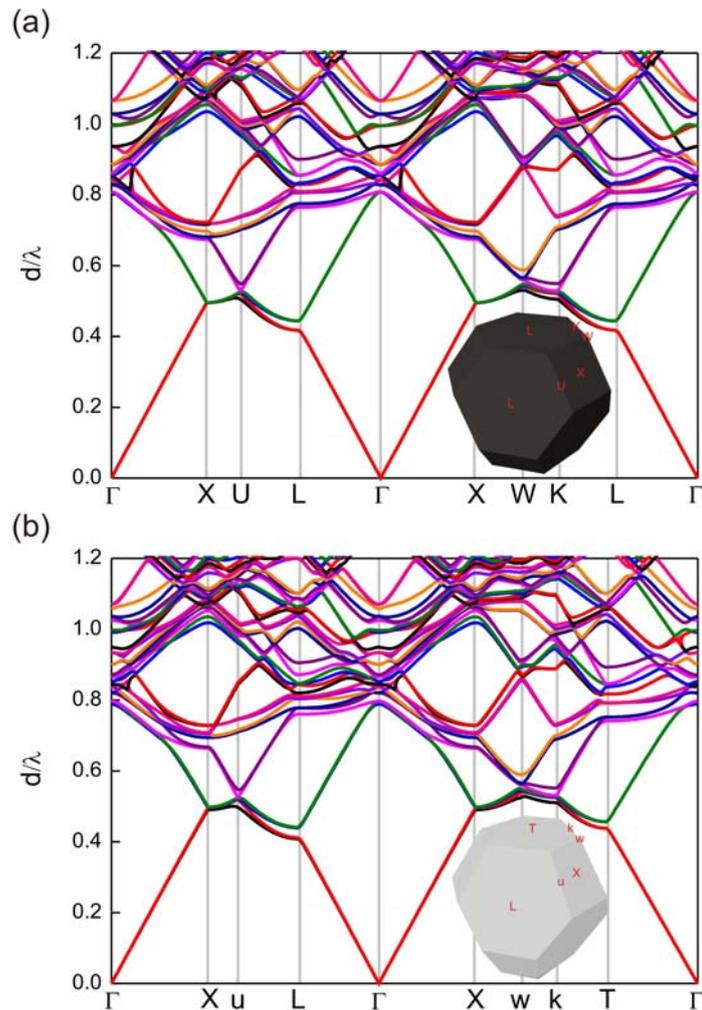


Fig. 5. Estructura de bandas fotónicas para una red FCC (a) y una estructura R (b) de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5$  en aire.  $\Gamma$  señala el centro de la primera zona de Brillouin.

A continuación se presenta el análisis de los modos que se obtienen para las bandas de menor energía para dos direcciones específicas: la  $\Gamma$ -L en la red FCC y la  $\Gamma$ -T para la R. En la Fig. 6 se observa que para el rango energético comprendido entre  $d/\lambda=0.418$  y  $d/\lambda=0.443$  no existen modos accesibles para los fotones que se propagan por una red FCC a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -L. En el caso de la estructura R, el intervalo de energía prohibido se abre a valores de energía superiores, *i.e.* entre  $d/\lambda=0.438$  y  $d/\lambda=0.456$ , como resultado de la contracción de los planos (111). De la misma manera, la relación entre la anchura en energía de la banda prohibida y su posición central resulta ser del 4%, un 30% más estrecha que el valor de 5.8% que se obtiene si se hace el mismo cálculo para una red FCC formada por las mismas esferas. Es precisamente esta banda prohibida la asociada al máximo de reflectancia experimental principal que se observa en la región de baja energía (ver Fig. 2). La razón por la que tal efecto nunca se ha apreciado experimentalmente se debe probablemente al hecho de que los ópalos artificiales son redes imperfectas y finitas y ambos factores (*i.e.* los defectos y la finitud) provocan el ensanchamiento espectral de

este pico de reflectancia y la reducción de su intensidad. Por este motivo, una comparación estricta con los valores extraídos de la estructura de bandas no es posible. También es interesante señalar que la compresión de los coloides en la estructura causa el estrechamiento de la separación espectral entre la región de bandas planas, observadas en torno a  $d/\lambda=0.764$  para la FCC y  $d/\lambda=0.741$  para la estructura R, y la posición del intervalo prohibido de menor energía. Esta separación está en mayor concordancia con las posiciones espectrales de los picos observados experimentalmente asociados a cada rango energético.

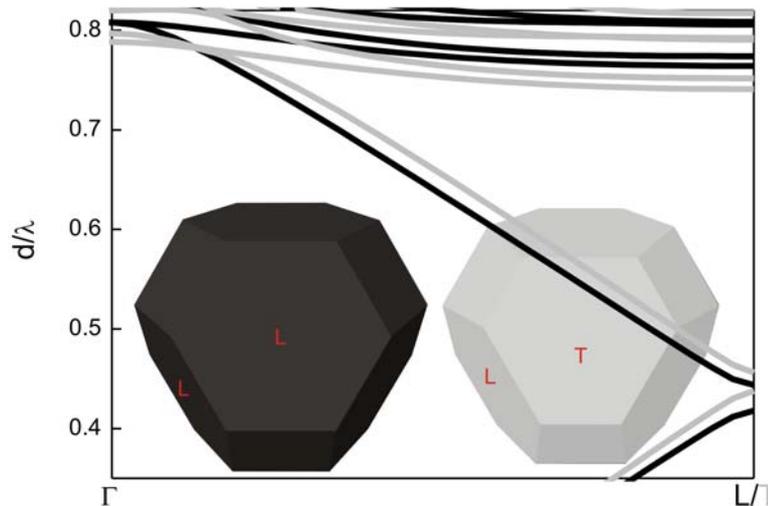


Fig. 6. Estructura de bandas fotónicas calculada para una red FCC (negro) y una estructura R (gris) caracterizada por un ángulo  $\theta=63^\circ$  a lo largo de las direcciones  $\Gamma$ -L (negro) y  $\Gamma$ -T (gris), compuestas de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5$  en aire.

### 3 Análisis de la respuesta óptica de los diferentes tipos de apilamiento

La gran mayoría de los métodos desarrollados para fabricar ópalos artificiales aprovechan la tendencia de los coloides para auto-ensamblarse y formar estructuras ordenadas, constituidas por el apilamiento de planos hexagonales compactos de esferas. El análisis de las propiedades ópticas que presentan los materiales formados por diferentes tipos de empaquetamiento ha sido el objeto de diferentes estudios reportados en la bibliografía.[11,16,33,34] En esta sección, se analizará de manera teórica y usando el método KKR la respuesta óptica en el rango de alta energía ( $a/\lambda > 1$ ) que exhiben cristales coloidales ordenados según una red FCC, hexagonal compacta (HCP) o aleatoria. Así se completará este capítulo con un estudio preciso de cómo se modifican las propiedades ópticas de los cristales coloidales atendiendo a distintas desviaciones estructurales que estos pudieran presentar. De esta manera se demuestra que las características de los espectros de reflectancia en el rango de alta energía no están unívocamente asociados a modos de una red periódica, sino a resonancias electromagnéticas del sistema completo que surgen independientemente del orden tridimensional.

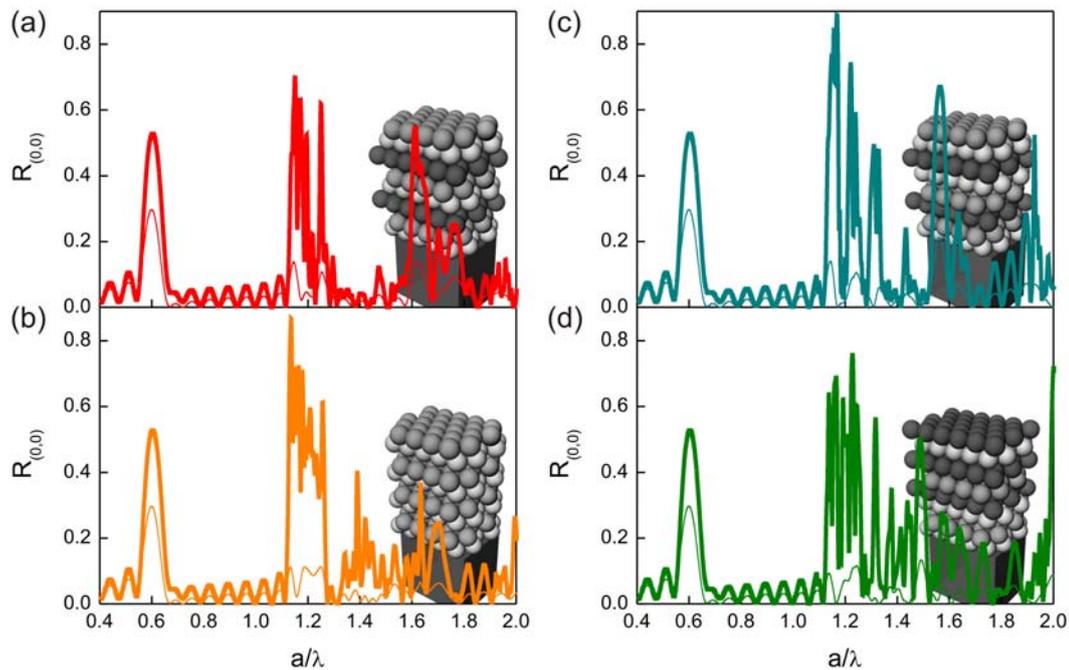


Fig. 7. Reflectancia especular calculada a incidencia normal para ocho planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+i\epsilon_i$  apilados según una secuencia ABCABCAB (a), ABABABAB (b) ABACBCAC (c) y ABCBACAB (d). La línea gruesa se obtiene empleando un valor  $\epsilon_i=0.0001$ , mientras que la delgada para  $\epsilon_i=0.05$ .

Para mostrar los resultados de este análisis, en la Fig. 7 (a-d) se presenta, respectivamente, la reflectancia especular calculada a incidencia normal para ocho planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+i\epsilon_i$ , ordenados según una estructura FCC (*i.e.* ABCABCAB), HCP (*i.e.* ABABABAB) y dos secuencias aleatorias (*i.e.* ABACBCAC y ABCBACAB). El efecto del desorden puede observarse comparando la respuesta que se espera para los cálculos llevados a cabo empleando un valor  $\epsilon_i=0.0001$  (línea gruesa en la Fig. 7), correspondiente a una estructura sin apenas defectos, con la que se obtiene para  $\epsilon_i=0.05$  (línea fina en la Fig. 7), uno de los valores típicos empleados para reproducir la reflectancia que presentan los ópalos artificiales reales en el rango de alta energía. Tal y como se presentó en el capítulo 3, la introducción de imperfecciones en el sistema da como resultado el suavizado de las enormes fluctuaciones de intensidad que presentarían las estructuras ideales. Este comportamiento se observa con independencia de la secuencia de apilamiento, ordenado -Fig. 7 (a-b)- o aleatorio -Fig. 7 (c-d)-. En el rango de frecuencias reducidas  $a/\lambda < 1.05$ , todos los espectros son muy similares, observándose un máximo de reflectancia que corresponde con la frecuencia a la que se encuentra el intervalo prohibido de menor energía en la dirección [111] para una red FCC o HCP, tal y como se observa en la Fig. 7 (a-d). No siendo sorprendentes, estos resultados se deben a que la reflectancia a incidencia normal en el rango de baja energía viene determinada en buena aproximación por la primera componente del desarrollo en serie de Fourier de la constante dieléctrica a lo largo de la dirección de incidencia, siendo este coeficiente

idéntico para cualquier secuencia de planos de esferas apilados. Por este motivo, los ópalos en este rango energético se comportan aproximadamente como espejos de Bragg caracterizados por un periodo igual a la distancia entre planos (111). También es interesante comprobar que, con independencia de la secuencia en que se ordenen los planos de esferas, el espectro de reflectancia que exhibe cada una de estas estructuras es diferente y cambia drásticamente en el rango de alta energía (*i.e.*  $a/\lambda > 1.05$ ). Esto, tal y como proponían Checoury *et al.* en la Ref. [16], hace posible diferenciar sin ambigüedad alguna los diferentes tipos de apilamiento que conforman los cristales coloidales atendiendo a su respuesta óptica en el rango de alta energía.

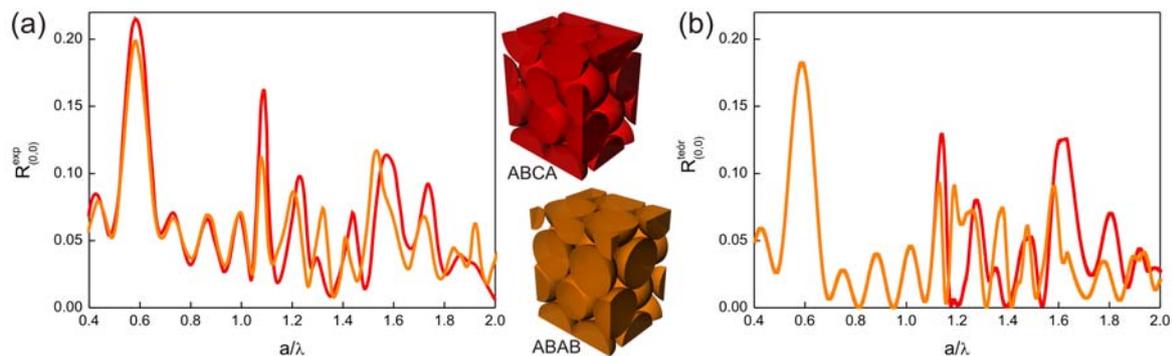


Fig. 8. Reflectancia especular a incidencia normal medida (a) y calculada (b) para cuatro planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+i0.05$  ordenados según una secuencia ABCA (rojo) y otra ABAB (naranja). Los datos que se presentan en (a) han sido extraídos de la Ref. [16].

Durante el desarrollo de esta tesis se ha puesto claramente de manifiesto que el método KKR es una herramienta potentísima para el análisis de la respuesta óptica de cristales fotónicos tridimensionales en el rango de alta energía, habiéndose además encontrado una explicación satisfactoria para un gran número de observaciones previamente reportadas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para reproducir con un grado de precisión sin precedente algunas de las medidas obtenidas por Checoury *et al.* en la Ref. [16]. En el transcurso del estudio llevado a cabo para analizar las propiedades ópticas de las diferentes secuencias de apilamiento que presentan ópalos artificiales formados por pocos planos de esferas, estos autores midieron la reflectancia especular a incidencia normal extraída de áreas de la superficie del cristal coloidal que exhibían diferentes colores, tal y como se muestra en la Fig. 8 (a). Usando el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, del inglés *finite difference time domain*), sin tener en cuenta la presencia de imperfecciones en la estructura, los autores simularon la respuesta de los distintos tipos de apilamiento encontrados para ópalos artificiales formados por cuatro planos de esferas. Mediante estos cálculos los autores pudieron identificar que la región del cristal de donde se había extraído el espectro pintado en rojo en la Fig. 8 (a) se correspondía con un apilamiento de tipo ABCA (*i.e.* FCC), mientras que el espectro pintado en naranja lo hacía con otro ABAB (*i.e.* HCP). En la Fig. 8 (b), se presenta el cálculo de la reflectancia que exhibe la misma secuencia de planos (*i.e.* ABCA y ABAB) usando el método KKR. Introduciendo extinción en el modelo, es posible reproducir

satisfactoriamente los resultados experimentales presentados en la Fig. 8 (a) y extraídos de la Ref. [16].

## 4 Conclusiones

En este capítulo se han presentado evidencias ópticas de la existencia de distorsión en láminas delgadas de ópalo artificial. Se ha analizado en profundidad el efecto de los detalles de la estructura en la respuesta óptica para concluir, en contra de la creencia general, que los ópalos artificiales en lugar de ser estructuras cúbicas compactas se aproximan mejor por arreglos romboédricos de esferas coloidales distorsionadas. De esta manera se entiende que en un cristal coloidal, la distancia entre esferas pertenecientes a un mismo plano compacto (111) coincida con el diámetro de las esferas no empaquetadas, pero que varíe significativamente en direcciones oblicuas a la [111]. También se ha presentado una descripción completa del espacio real y recíproco de esta nueva red propuesta, así como de su estructura de bandas fotónicas. Por último, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia que los diferentes patrones de apilamiento ejercen sobre la respuesta óptica en alta energía.

## 5 Referencias

- 
- [1] E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics", *Physical Review Letters* **58**, 2059 (1987).
  - [2] S. John, "Strong localization of photons in certain dielectric superlattices", *Physical Review Letters* **58**, 2486 (1987).
  - [3] C. López, "Materials aspects of photonic crystals", *Advanced Materials* **15**, 1679 (2003); "Three-dimensional photonic bandgap materials: semiconductors for light", *Journal of Optics A* **8**, R1 (2006).
  - [4] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, "Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness", *Chemistry of Materials* **11**, 2132 (1999).
  - [5] S. Wong, V. Kitaev, G.A. Ozin, "Colloidal crystal films: advances in universality and perfection", *Journal of the American Chemical Society* **125**, 15589 (2003).
  - [6] H. Míguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, "Band spectroscopy of colloidal photonic crystal films", *Applied Physics Letters* **84**, 1239 (2004).
  - [7] A. Mihi, H. Míguez, I. Rodríguez, S. Rubio, F. Meseguer, "Surface resonant modes in colloidal photonic crystals", *Physical Review B* **71**, 125131 (2005).
  - [8] E. Pavarini, L. C. Andreani, C. Soci, M. Galli, and F. Marabelli, D. Comoretto, "Band structure and optical properties of opal photonic crystals", *Physical Review B* **72**, 045102 (2005).
  - [9] G. von Freymann, S. John, S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, "Measurement of group velocity dispersion for finite size three-dimensional photonic crystals in the near-infrared spectral region", *Applied Physics Letters* **86**, 053108 (2005).
  - [10] J. F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini, A. Balestreri, L. C. Andreani, C. López, "Effective refractive index and group velocity determination of three-dimensional

- 
- photonic crystals by means of white light interferometry”, *Physical Review B* **73**, 125103 (2006).
- [11] A. V. Baryshev, V. A. Kosobukin, K. B. Samusev, D. V. Usvyat, M. F. Limonov, “Light diffraction from opal-based photonic crystals with growth-induced disorder: Experiment and theory”, *Physical Review B* **73**, 205118 (2006).
- [12] A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, R. Fujikawa, H. Uchida, M. Inoue, “Polarized light coupling to thin silica-air opal films grown by vertical deposition”, *Physical Review B* **76**, 014305 (2007)
- [13] L. A. Dorado, G. Lozano, H. Míguez, R. A. Depine, “Interplay between crystal-size and disorder effects in the high-energy optical response of photonic crystal slabs”, *Physical Review B* **76**, 245103 (2007).
- [14] E. Vekris, V. Kitaev, D. D. Perovic, J. S. Aitchison, G. A. Ozin, “Visualization of Stacking Faults and their Formation in Colloidal Photonic Crystal Films” *Advanced Materials* **20**, 1110 (2008).
- [15] A. V. Baryshev, A. B. Khanikaev, H. Uchida, M. Inoue, M. F. Limonov, “Interaction of polarized light with three-dimensional opal-based photonic crystals”, *Physical Review B* **73**, 033103 (2006).
- [16] X. Checoury, S. Enoch, C. López, A. Blanco, “Stacking patterns in self-assembly opal photonic crystals”, *Applied Physics Letters* **90**, 161131 (2007).
- [17] J.F. Galisteo-López, M. Galli, A. Balestreri, M. Patrini, L.C. Andreani and C. López, “Slow to superluminal light waves in thin 3D photonic crystals”, *Optics Express* **15**, 15342 (2007).
- [18] L. C. Andreani, A. Balestreri, J. F. Galisteo-López, M. Galli, M. Patrini E. Descrovi, A. Chiodoni, F. Giorgis L. Pallavidino, F. Geobaldo,” Optical response with threefold symmetry axis on oriented microdomains of opal photonic crystals”, *Physical Review B* **78**, 205304 (2008).
- [19] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, A. Mifsud, “Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO<sub>2</sub> spheres”, *Applied Physics Letters* **71**, 9 (1997).
- [20] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vázquez, “Evidence of FCC Crystallization of SiO<sub>2</sub> Nanospheres” *Langmuir* **13**, 6009 (1997).
- [21] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, “Opaline photonic crystals: How does self-assembly work?” *Advanced Materials* **16**, 1393 (2004).
- [22] D. Gasperino, L. Meng, D. J. Norris, J. J. Derby, “The role of fluid flow and convective steering during the assembly of colloidal crystals”, *Journal of Crystal Growth* **310**, 131 (2008).
- [23] S. Gottardo, M. Burresti, F. Geobaldo, L. Pallavidino, F. Giorgis, D. S. Wiersma, “Self-alignment of liquid crystals in three-dimensional photonic crystals”, *Physical Review E* **74**, 040702(R) (2006).
- [24] M. Ishii, M. Harada, A. Tsukigase, H. Nakamura, “Three-dimensional structure analysis of opaline photonic crystals by angle-resolved reflection spectroscopy”, *Journal of Optics A* **9**, 372 (2007).

- 
- [25] F. García-Santamaría, P. V. Braun, “Are artificial opals non-close-packed FCC structures?” *Applied Physics Letters* **90**, 241905 (2007).
- [26] I. Popa, F. Marlow, “Post-Deposition opal evolution”, *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **9**, 1541, (2008).
- [27] E. Hecht, A. Zajac, “Optics”, *Addison-Wesley Iberoamericana: Argentina*, ISBN 0201028395 (1986).
- [28] C. López, Á. Blanco, H. Míguez, F. Meseguer, “Photonic crystals for laser action”, *Optical Materials* **13**, 187 (1999).
- [29] L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “Effect of extinction on the high-energy optical response of photonic crystals”, *Physical Review B* **75**, 241101(R) (2007).
- [30] L. A. Dorado, G. Lozano, H. Míguez, R. A. Depine, “Physical origin of the high energy optical response of three dimensional photonic crystals”, *Optics Express* **15**, 17754 (2007).
- [31] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos, “Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis”, *Optics Express* **8**, 173 (2001).
- [32] M. Harada, M. Ishii, H. Nakamura, “Optical Properties of Compressed Colloidal Crystals with Rhombohedral Structures”, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, 676 (2009).
- [33] Y. A. Vlasov, V. N. Astratov, A. V. Baryshev, A. A. Kaplyanskii, O. Z. Karimov, M. F. Limonov, “Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”, *Physical Review E* **61**, 5784 (2000).
- [34] Z. L. Wang, C. T. Chan, W. Y. Zhang, Z. Chen, N. B. Ming, P. Sheng, “Optical properties of inverted opal photonic band gap crystals with stacking disorder”, *Physical Review E* **67**, 016612 (2003).

---

# capítulo **6** Emisión

En este capítulo se presenta un resumen de los resultados de dos estudios llevados a cabo en colaboración con otros tantos grupos de investigación para analizar en profundidad algunas propiedades de los ópalos artificiales que además de resultar interesantes desde un punto de vista fundamental también lo son desde el aplicado. Así se presenta una descripción de la propagación lenta de fotones y la generación de luz en el rango de dispersión anómala de estas estructuras y por último la modificación de la luminiscencia de un material activo incluido como defecto en un cristal fotónico tridimensional.

## 1 Introducción

Desde que se propusieran los cristales fotónicos hace más de dos décadas, muchos estudios han intentado probar la utilidad de estos materiales en dispositivos tan diversos como diodos emisores de luz,[1] láseres,[2] guías de onda,[3] fotocatalizadores,[4] displays,[5] o celdas solares.[6] La manera tan particular en que un cristal fotónico tridimensional interacciona con la luz convierte a estas estructuras en una alternativa muy prometedora para un gran número de aplicaciones tal y como señalan algunos trabajos recientemente publicados.[7-9] Aunque en la mayoría de los casos la respuesta aún no alcanza las prestaciones tecnológicas que el mercado requiere en la actualidad, los resultados obtenidos sirven como prueba de concepto para diferentes aplicaciones.

En este capítulo se presentan algunos resultados obtenidos en colaboración con otros grupos de investigación para analizar aplicaciones de ópalos artificiales que incorporan especies activas. Para estudiar las modificaciones que sufre la emisión de estos compuestos, en un caso el cromóforo se introdujo homogéneamente en la estructura, ya que se incorporó a las esferas desde su síntesis, mientras que en el otro el colorante se añadió a la estructura fotónica a través de un defecto. Atendiendo a algunas de las

propiedades fundamentales que estas estructuras presentan, se analizó la generación de segundo armónico en el rango de alta energía de un ópalo formado por esferas que incorporan en su superficie un cromóforo no lineal y las modificaciones de forma que sufre la emisión de un material luminiscente nanoestructurado cuando se incorpora a un ópalo artificial formando un defecto en volumen.

## 2 Generación de luz en el rango de alta energía

La velocidad de grupo de un haz de luz que se propaga a través de un cristal fotónico muestra un comportamiento anómalo en el rango de alta energía (*i.e.* cuando la longitud de onda de la luz incidente es menor que la constante de red).[10] En esta región de bandas fotónicas extremadamente planas, la velocidad de grupo puede casi anularse para un amplio rango de vectores de onda pertenecientes al cristal. Las propiedades relacionadas con la propagación de luz lenta son objeto de un análisis profundo, ya que una reducción de la velocidad de grupo podría aprovecharse para diferentes aplicaciones como el aumento de la emisión espontánea o de las propiedades no lineales y el control preciso de la fase o de la luminiscencia.[10-14]

Los resultados presentados en esta sección se obtuvieron en colaboración con el grupo que lidera el Prof. Jordi Martorell en el ICFO (del catalán, *Institut de Ciències Fotòniques*).[22] De esta forma se estudió desde un punto de vista teórico y experimental la propagación y generación de luz en la región de alta energía de un ópalo artificial formado por esferas recubiertas por un material no lineal.

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos al emplear el método vectorial KKR, presentado en el Capítulo 3, para calcular la velocidad de grupo asociada a los campos reflejado y transmitido como función de la frecuencia.[15-18] El método KKR permite determinar el desfase que los haces especularmente reflejado y balísticamente transmitido acumulan al propagarse a través de la estructura cuando la luz incide normalmente a la superficie del cristal. De esta manera, el cálculo de la velocidad de grupo como función de la inversa de la longitud de onda del campo incidente es directo. Asimismo, estos cálculos servirán para analizar las medidas de generación de segundo armónico (SHG, del inglés *second harmonic generation*) en el rango de alta energía de una red de esferas coloidales recubiertas por un material no lineal, observándose que cuando la frecuencia fundamental es del orden de la constante de red, un cristal coloidal compuesto por unos pocos planos de esferas es capaz de aumentar la generación de segundo armónico en un orden de magnitud.

### 2.1 Preparación y caracterización del ópalo no lineal

Para analizar el efecto que el comportamiento anómalo de la velocidad de grupo ejerce sobre la generación de luz, se midió la SHG en el rango de alto energía de un ópalo artificial no lineal. Para preparar un ópalo artificial de estas características se modificó la superficie de esferas monodispersas de poliestireno de 380 nm de diámetro mediante la unión química de un cromóforo no lineal.[19,20] Para ordenar estas esferas se empleó una técnica basada en *spin-coating*[21] ya que, en este caso, debido a la química superficial de

las esferas el método de deposición vertical no dio resultado. Los detalles tanto de la síntesis de este colorante como de la preparación y caracterización del ópalo y la SHG se encuentran en la Ref.[22].

La respuesta óptica del cristal no lineal se caracterizó mediante espectroscopía óptica tanto de reflexión como de transmisión usando un espectrofotómetro operando en el rango comprendido entre la región ultravioleta del espectro y el infrarrojo cercano con una resolución espectral de 0.2 nm. En la Fig. 1 se muestra la reflectancia ( $R$ ) y la transmitancia ( $T$ ) del ópalo NL cuando la luz incide en la dirección normal a su superficie. Un máximo (mínimo) en torno a 810 nm consecuencia del intervalo de energía prohibido existente entre las bandas de menor energía en la dirección [111]. Según lo descrito en el Capítulo 3 de esta memoria de tesis, nótese que las medidas de transmisión se ven afectadas (especialmente a longitudes de onda cortas) por una extinción óptica efectiva que tiene su origen en la luz dispersada incoherentemente por el cristal debido a la presencia de defectos en la red.

Cabe señalar que para tener en cuenta debidamente las pérdidas introducidas por los defectos estructurales y la absorción del cromóforo, es necesario considerar una parte imaginaria de la constante dieléctrica de las esferas, de manera que  $\epsilon_s=2.5+0.14i$ . [23] En la Fig. 1 se presenta la comparación de la reflectancia y la transmitancia calculada con los valores medidos. Nótese que se encuentra un muy buen acuerdo entre teoría y experimento en todo el rango de energía.

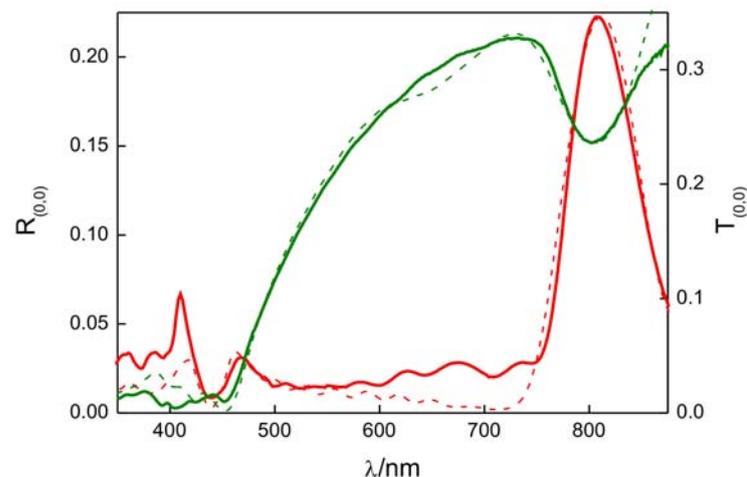


Fig. 1. Reflectancia especular (rojo) y transmitancia balística (verde) medida (línea continua) y calculada (línea a trazos) a incidencia normal extraída de un ópalo artificial formado por 10 planos de esferas de poliestireno recubiertas por un cromóforo no lineal.

## 2.2 Observación de la generación de segundo armónico

Las medidas de SHG se llevaron a cabo excitando el ópalo no lineal con un láser Ti:Zafiro que emite pulsos de 150 fs con una energía promedio de 1 mJ por cada pulso. La señal de segundo armónico medida conforme se varía la longitud de onda del campo fundamental se muestra en la Fig. 2, observándose que a medida que aumenta la frecuencia de los fotones incidentes, en el rango de sintonización del láser, la SHG se

hace más eficiente. De hecho, cuando la longitud de onda del laser se fija en 768 nm, se observa que la SHG ha sido amplificada en un factor superior a 15 respecto de la eficiencia de generación cuando el láser incide a 840 nm. A partir de 760 nm, el pulso se ensancha y pierde intensidad por lo que no es posible llevar a cabo medidas a longitudes de onda menores.

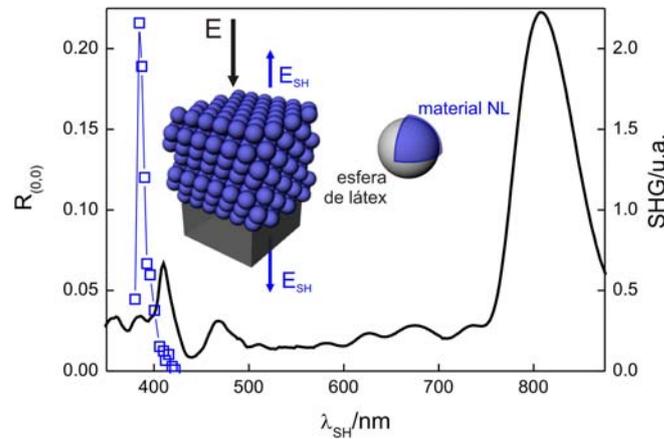


Fig. 2. Reflectancia especular medida a incidencia normal (curva negra) e intensidad de SHG medida (símbolos azules) frente a la longitud de onda de generación de segundo armónico. La línea azul es sólo una guía para el ojo.

### 2.3 Velocidad de grupo y generación de segundo armónico

Cuando se analiza la generación de luz en general o específicamente la SHG en el rango de alta energía es necesario considerar la dependencia espectral de la velocidad de grupo.[10] Por este motivo, en esta sección se determina numéricamente la velocidad de grupo evaluando el desfase que introduce el cristal cuando los campos eléctricos reflejado y transmitido se propagan a través de la estructura. Se calculó la velocidad de grupo asociada al campo transmitido balísticamente  $v_g^{T(0,0)}$  y la asociada al reflejado especularmente  $v_g^{R(0,0)}$ , usando que

$$v_g^{T,R} = L \frac{\partial \omega}{\partial \theta^{T,R}} \quad (1)$$

donde  $L$  es la longitud del cristal,  $\omega$  la frecuencia,  $\theta$  el desfase y los superíndices  $T$  y  $R$  hacen referencia al campo transmitido y reflejado, respectivamente. En la región espectral donde se llevaron a cabo las medidas de SHG, se observa que ambas  $v_g^{T(0,0)}$  y  $v_g^{R(0,0)}$  muestran una fuerte dependencia con la longitud de onda. Tanto es así que en el intervalo  $0.8 < a/\lambda < 1.6$  ambas velocidades de grupo pueden alcanzar valores positivos o negativos, superlumínicos o casi anularse, tal y como se muestra en la Fig. 3. En el transcurso de este análisis se observó una fuerte dependencia de la velocidad de grupo con el número de planos de esferas que constituyen el cristal. Esto dio lugar a un estudio riguroso y minucioso que puede consultarse en la Ref. [24]. Los cálculos de velocidad de grupo que se presentan en la Fig. 3 se han llevado a cabo considerando que el número de planos que constituyen el cristal en la dirección perpendicular a la de propagación de la luz coincide con el valor extraído de la comparación teórica de  $R$  y  $T$  presentada en la Fig 1. En el

intervalo de la SHG experimental en el que  $a/\lambda$  toma valores comprendidos entre 1.2 y 1.35, se observa que en promedio ambas velocidades de grupo disminuyen. Este decrecimiento se correlaciona directamente con un incremento en la eficiencia de SHG. Es decir, una reducción de la velocidad de grupo implica un aumento del tiempo de interacción radiación-materia, lo cual se traduce en una generación más eficiente. Es importante tener en cuenta que independientemente de que la señal medida fuera la asociada al segundo armónico transmitido, ésta se ve afectada por ambas  $v_g^{T(0,0)}$  y  $v_g^{R(0,0)}$ . Esto es así porque en la región espectral donde se mide la interacción no lineal, las ondas propagantes en el sentido del haz incidente y el opuesto se espera que intercambien energía muy eficientemente.[25] De hecho, sólo es posible observar un aumento de la interacción no lineal cuando ambas velocidades de grupo se encuentran por debajo del valor de la velocidad de grupo asociado al medio homogéneo de índice efectivo promedio. Esta velocidad de grupo es aproximadamente 0.7 veces la velocidad de la luz en el vacío como se observa en la Fig. 3. Por el contrario, la generación menos eficiente se mide cuando ambas  $v_g^{T(0,0)}$  y  $v_g^{R(0,0)}$ , o sólo una de estas velocidades de grupo alcanza valores por encima de la velocidad asociada al medio homogéneo efectivo.

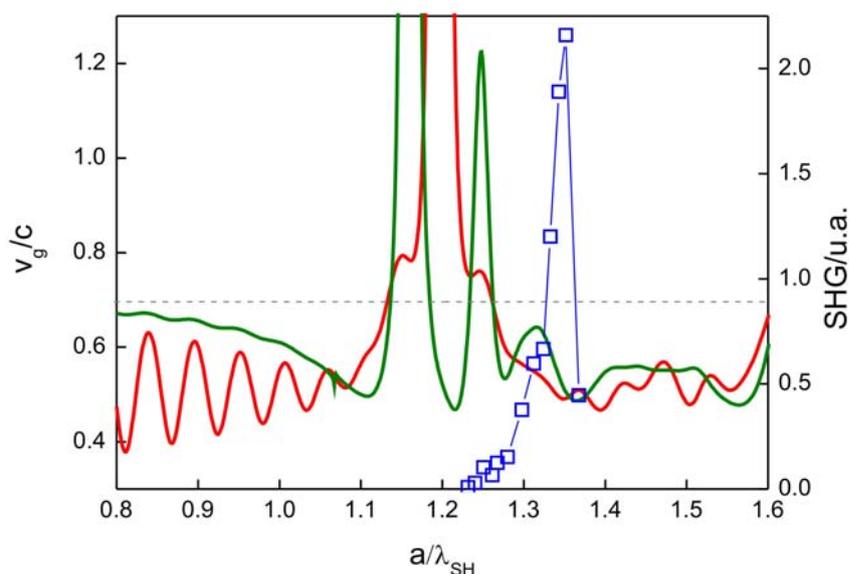


Fig. 3. Velocidad de grupo reflejada (curva roja) y transmitida calculada (curva verde) para un ópalo artificial formado por 10 planos de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5+0.14i$ . Intensidad de SHG medida (símbolos azules) para el ópalo artificial no lineal. La línea gris horizontal corresponde al valor constante promedio de  $v_g/c$  correspondiente a una estructura cúbica compacta de esferas de constante dieléctrica  $\epsilon_s=2.5$ :  $v_g/c = (0.74 \cdot 2.5^{1/2} + 0.26)^{-1}$ . La línea azul es sólo una guía para el ojo.

### 3 Crecimiento conformal de defectos orgánicos y luminiscentes

La introducción controlada de defectos en cristales fotónicos suscitó gran interés desde los primeros días del campo,[26,27] habiéndose desarrollado un gran número de técnicas

para crear defectos en el interior de ópalo artificiales.[28-35] De esta manera, ha sido posible observar las propiedades fotónicas asociadas a modos de luz lenta,[36] demostrándose además que es posible modificar las propiedades de emisión de un material activo introducido en una estructura fotónica en forma de defecto.[37]

A pesar de la gran cantidad de materiales que pueden crearse usando una técnica basada en el uso de plasma,[38] tradicionalmente estos métodos sólo se habían empleado durante el procesamiento de materiales auto-ensamblados para eliminar selectivamente la matriz orgánica empleada como molde de una estructura fotónica más compleja.[39] La mayoría de procesos asistidos por plasma son demasiado agresivos tanto químicamente como térmicamente para que los materiales orgánicos puedan resistirlos. Sin embargo, estas técnicas presentan ventajas que las hacen extremadamente útiles para preparar recubrimientos ópticos sobre sustratos inorgánicos, estando la mayoría de las cuales relacionadas con el control de las propiedades en la escala nanométrica, el carácter conformal y la gran reproducibilidad del proceso.

En esta sección se presenta un resumen de los resultados obtenidos en colaboración con el Dr. Á. Barranco en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.[40] Fruto de la combinación de las técnicas de auto-ensamblado coloidal y de deposición química en fase vapor asistida por plasma se han obtenido por primera vez estructuras fotónicas activas de alta calidad, puramente orgánicas y de propiedades ópticas controladas.

Basado en una técnica de deposición química en fase vapor en la que la polimerización parcial inicial de las moléculas orgánicas funcionalizadas es asistida por un plasma remoto de microondas (PECVD, del inglés *plasma enhanced chemical vapour deposition*),[41-43] se ha desarrollado un método para introducir de manera controlada defectos orgánicos luminiscentes bidimensionales en el interior de ópalo artificiales. De esta manera fue posible depositar una lámina sólida e insoluble (*i.e.* defecto) de material orgánico luminiscente sobre la estructura fotónica, empleando como precursores el colorante luminiscente 3-hidroxi-flavona y el adamantano. Este método es suficientemente delicado como para permitir el crecimiento conformal del material luminiscente sobre las esferas de poliestireno sin alterar la morfología o el empaquetamiento ordenado que éstas forman. Esta técnica permite controlar con precisión el espesor del defecto que se deposita, lo cual se traduce en un control sobre la posición espectral del estado permitido que aparece en el intervalo prohibido del cristal fotónico debido a la ruptura de la simetría traslacional del cristal. De esta manera, las propiedades de emisión de la lámina activa pueden modificarse de manera controlada a través de las características estructurales del entorno fotónico que la rodea.

### 3.1 Caracterización óptica de la estructura fotónica

Los espectros de reflectancia especular que se presentan en esta sección, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Bruker IFS-66). Por su parte, los espectros de fluorescencia fueron medidos usando un espectrofluorímetro (Jobin-Yvon Fluorolog3) equipado con una lámpara de xenón de 450W. Los espectros de luminiscencia se tomaron para una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) de 350 nm,

empleando filtros espaciales de 0.4 nm y 1 nm para la excitación y la emisión, respectivamente y recogiendo la luz emitida por la estructura en una dirección casi normal a su superficie.

### 3.2 Crecimiento conformal de defectos orgánicos luminiscentes

La Fig. 4 y la Fig. 5 muestran diferentes imágenes de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, del inglés *field-emission scanning electron microscopy*) de los materiales preparados. Las imágenes que se presentan en la Fig. 4 (a-b) muestran, respectivamente, la superficie de un ópalo formado por esferas de poliestireno (diámetro promedio 225 nm) antes y después de haber sido recubierto por la lámina polimérica luminiscente. Puede observarse que la corrugación superficial del ópalo se preserva, lo cual demuestra lo altamente conformal que es la deposición de la lámina orgánica empleando la técnica PECVD. Las imágenes de la sección del material que se presentan en la Fig. 4 (c) muestran que la lámina depositada exhibe una estructura columnar, de manera que el crecimiento tiene lugar preferentemente desde la superficie de las esferas en vertical. Además, las micrografías revelan que el espacio existente entre esferas no se mantiene entre las columnas. Estas observaciones sugieren que el plano superior de esferas constituyentes del ópalo actúa como molde para el crecimiento de la lámina polimérica nanoestructurada. Por este motivo, el material activo depositado está ordenado según una red hexagonal de nanopilares cuya superficie reproduce conformalmente la superficie del ópalo original que la sostiene.

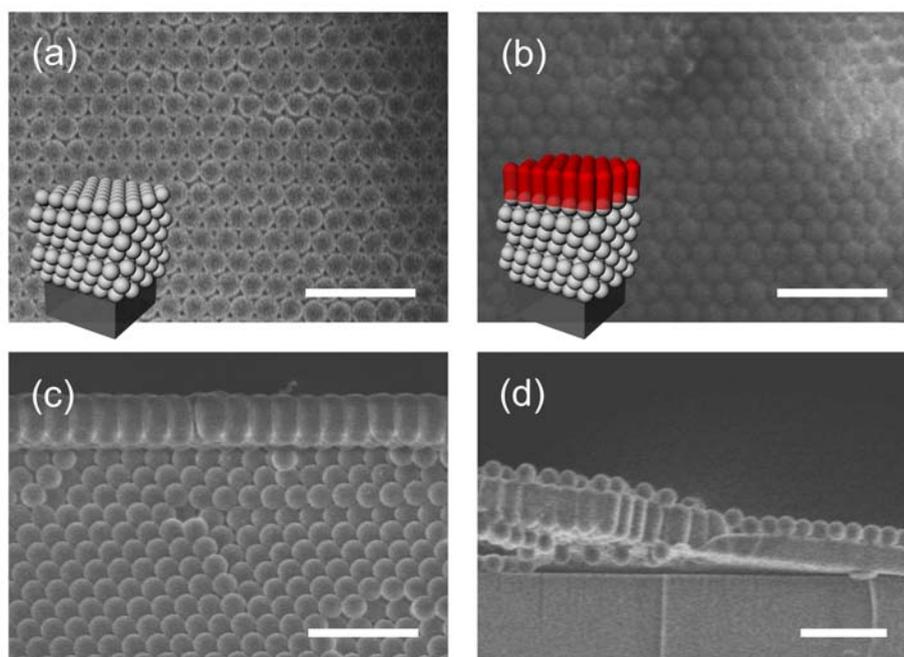


Fig. 4. Imágenes FESEM de las etapas de fabricación del defecto superficial: (a) superficie del cristal coloidal de partida; (b) superficie del defecto superficial; (c) sección de la estructura. El panel (d) muestra la diferente morfología que se obtiene cuando el defecto crece sobre esferas (izquierda) o sobre un sustrato plano (derecha). Todas las escalas indican  $1\mu\text{m}$ .

Nótese que cada esfera perteneciente al plano superior del ópalo queda integrada en la parte baja de cada estructura cilíndrica. Los diámetros de estos pilares son constantes lo que indica un crecimiento preferencialmente perpendicular a la superficie del ópalo con

una baja difusión lateral de las especies que llegan a esta superficie durante la deposición. No obstante, el crecimiento lateral provoca el llenado del espacio entre columnas que genera el patrón hexagonal que se observa en la Fig. 4 (b). Otras posibles causas de la formación de estas láminas 2D tienen que ver con efectos de sombra o inhomogeneidades de la vaina del plasma debidas a la topografía de la superficie del ópalo.[44,45] Cabe destacar que este tipo de láminas delgadas nanoestructuradas depositadas por plasma nunca antes había sido reportado. Cuando el mismo material se deposita sobre sustratos planos de Si (100) y cuarzo, las láminas que resultan son continuas, uniformes y presentan una rugosidad superficial pequeña.[41-43] En la Fig. 4 (d) se ilustra la diferencia entre la morfología de la lámina crecida sobre un conjunto ordenado de esferas y sobre un sustrato plano. La estructura que se presenta aquí muestra algunas similitudes con los patrones de TiO<sub>2</sub> generados mediante deposición por láser pulsado sobre esferas de polímero recientemente reportados.[46]

La deposición secuencial de un segundo ópalo artificial (formado por esferas de poliestireno de 225 nm) sobre la lámina orgánica depositada da lugar a una estructura similar a la que se presenta en la Fig. 5. La corrugación periódica de la lámina intermedia favorece el crecimiento de una segunda red ordenada, tal y como se muestra en la Fig. 5 (a). Se puede observar además que la orientación relativa de los dos cristales respecto del sustrato original se mantiene. Se fabricaron estructuras similares usando ópalos artificiales de esferas de diferentes tamaños. La Fig. 5 (b-c) muestra imágenes de FESEM de las secciones de dos cavidades resonantes construidas colocando un defecto entre dos cristales coloidales crecidos con esferas de poliestireno de 225 y 745 nm, respectivamente.

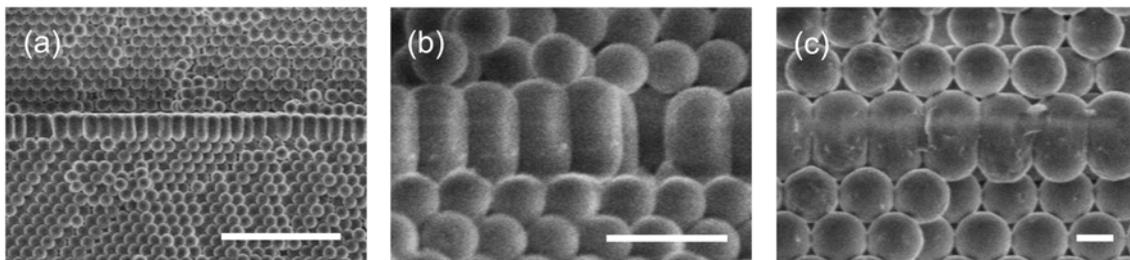


Fig. 5. Imágenes FESEM del defecto bidimensional entre dos cristales coloidales. (a) Imagen a pocos aumentos que muestra que el defecto es uniforme en la muestra. Los ópalos que se muestran en (a) y (b) están hechos de esferas de poliestireno de 225 nm, mientras que aquellos que se presentan en (c) están formados por esferas de 745 nm. Las escalas indican 2  $\mu$ m en (a) y 500 nm en (b) y (c).

En el Capítulo 4 de esta tesis se ha descrito que cuando una superficie ordenada se ilumina a incidencia normal con un haz láser de energía adecuada, algunos haces difractados emergen de la superficie del cristal en direcciones diferentes a la normal. Cuando se emplean esferas del orden de los 500 nm, este patrón de difracción es observable en la región visible del espectro. De esta manera, el grado de precisión con el que la técnica PECVD reproduce las características del sustrato puede confirmarse mediante la observación de su patrón de difracción. En la Fig. 6 se muestran imágenes de las proyecciones sobre una pantalla paralela a la superficie del material de los haces

difractados en reflexión por un ópalo artificial crecido con esferas de 745 nm y el mismo ópalo recubierto con una lámina conformal de material fluorescente cuando sobre su superficie incide normalmente un haz de longitud de onda  $\lambda=532$  nm. El patrón de difracción permanece inalterado después de la deposición conformal de la lámina orgánica luminiscente, lo cual es señal inequívoca de que la corrugación superficial se mantiene. No obstante, puede observarse que los spots están mejor definidos después de la deposición de la lámina conformal. Esto es señal de que esta lámina reduce la divergencia, potencialmente causada por la presencia de imperfecciones en la red, de los haces difractados por la superficie ordenada.

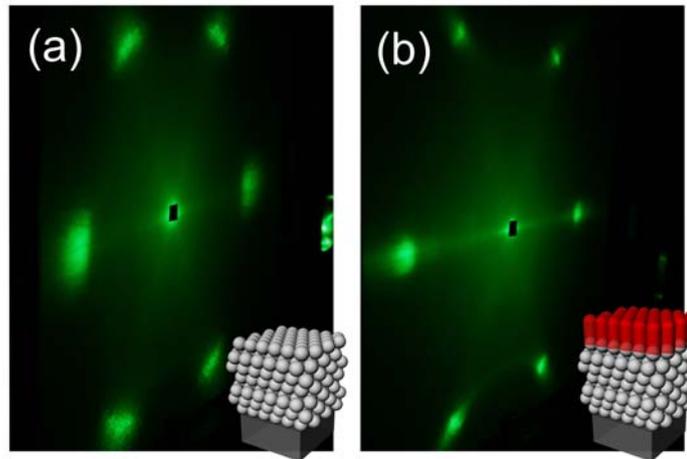


Fig. 6. Patrones de difracción que forman los haces reflejados en una pantalla paralela a la superficie de la muestra cuando sobre ella incide un haz láser a  $\lambda=532$  nm. (a) Haces difractados por un cristal coloidal formado por esferas de 745 nm. (b) Haces difractados por el mismo cristal sobre el que se ha depositado un defecto con estructura bidimensional.

### 3.3 Modificación espectral de la forma de la luminiscencia

La rotura de la simetría traslacional en cristales fotónicos provoca la aparición de modos localizados, lo cual causa grandes variaciones de la densidad de estados fotónicos accesibles. Este hecho conlleva la apertura de una ventana de transmisión en la banda prohibida y, para materiales ópticamente activos, la amplificación de la emisión a las longitudes de onda correspondientes a dichos modos resonantes. Las Figs. 7 (a) y 7(c) muestran los espectros de fluorescencia medidos para láminas luminiscentes de 305 y 515 nm de espesor, respectivamente, depositadas en forma de defecto en el interior de ópalos artificiales formados por esferas de 225 nm. Para comparar, se muestra también el espectro de fluorescencia de una lámina de 515 nm depositada sobre un ópalo constituido por esferas de 745 nm de diámetro. Se usa esta estructura porque en el rango de frecuencias en que el colorante emite, ningún efecto fotónico asociado a la banda prohibida tiene lugar. Para cada caso se calcula un factor de aumento de fotoemisión ( $\gamma$ ) como el cociente entre el espectro de fluorescencia de la lámina incluida como defecto en la estructura fotónica y la referencia. Para los ópalos formados por esferas de 225 nm, la fluorescencia es mayor en el caso de la estructura que contiene una lámina luminiscente más gruesa (de espesor 515 nm). Para facilitar la comparación, los espectros de fluorescencia se normalizan a  $\lambda=650$  nm donde no se esperan efectos fotónicos de la

estructura. Ambas muestras fueron diseñadas para asegurar que el intervalo prohibido de menor energía coincida con la banda de emisión del colorante. Así cualquier modo resonante asociado a la presencia de un defecto solapará con esta banda de emisión. Por esto, una ventana de transmisión se observa con claridad a  $\lambda=520$  nm y  $\lambda=530$  nm para los defectos de espesor 305 nm y 515 nm, respectivamente. Estos mínimos de reflectancia, situados espectralmente a frecuencias comprendidas en el intervalo pseudo-prohibido, son debidos a la presencia de modos localizados en la lámina de defecto y en ellos se espera que la intensidad de emisión aumente. Los rectángulos rojos en la Fig. 7 señalan la posición de tales modos. El efecto de amplificación se confirma para ambas muestras. En las Figs. 7 (b) y 7 (d) se presenta la comparación entre el comportamiento espectral de  $\gamma$  con la reflectancia especular medida a incidencia normal para cada estructura. En ambos casos, puede observarse que el valor de  $\gamma$  alcanza un máximo a aquellas frecuencias para las cuales se detecta la resonancia en el espectro de reflectancia. Al mismo tiempo, este factor de aumento disminuye para frecuencias dentro del intervalo prohibido que están espectralmente separadas de aquellas asociadas a los modos localizados. Debe tenerse en cuenta que para las muestras empleadas como referencia no se observa modificación alguna de la forma del espectro, siendo ésta idéntica a la medida de una lámina plana del mismo espesor depositada sobre un sustrato plano. Además, observando la reflectancia que exhibe la estructura empleada como referencia puede comprobarse que el intervalo de frecuencia prohibida no solapa espectralmente con la banda de emisión del colorante. Este hecho prueba que las variaciones de forma observadas en la Fig. 7 tienen un origen estructural.

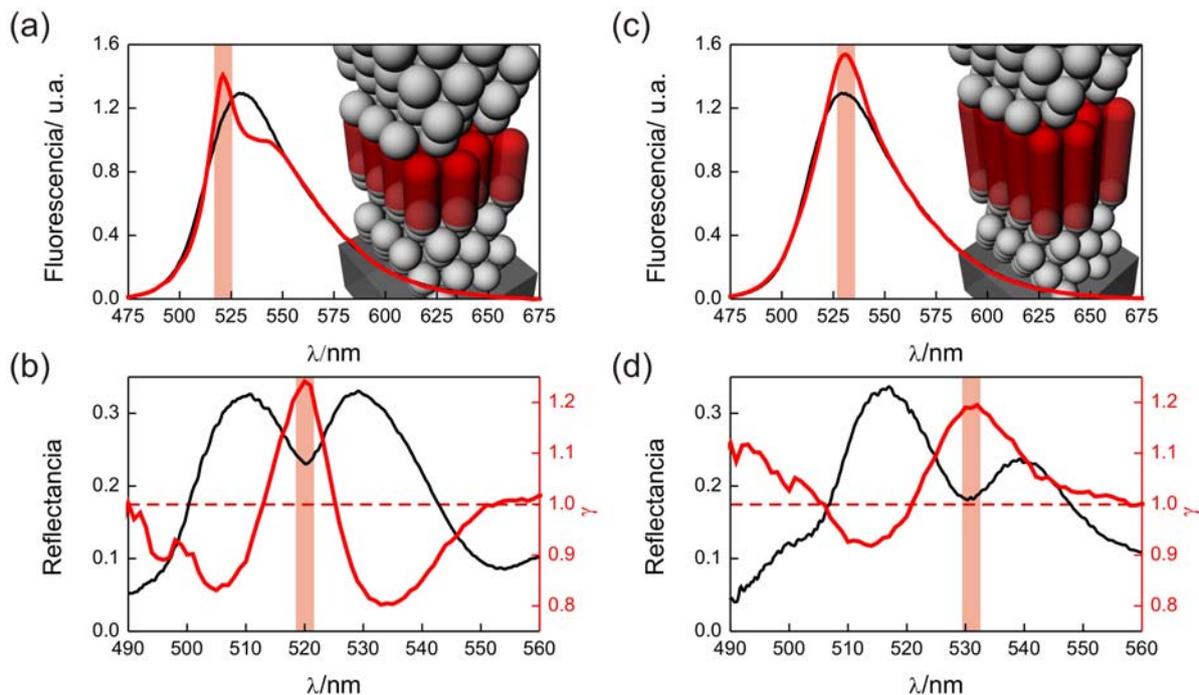


Fig. 7. Espectros de fluorescencia normalizada y de reflectancia extraídos de un resonador formado por dos cristales de esferas de 225 nm y un defecto de 305 nm (a-b) y 515 nm (c-d) de espesor. En los paneles (a) y (c) se muestran los espectros de fluorescencia normalizada extraídos de una estructura formada por esferas de 225 nm (curva roja) y de otra formada por dos cristales de esferas de 745 nm y un defecto de 515 nm (curva negra), para el cual no se asocia ningún efecto fotónico relacionado con el intervalo prohibido a las frecuencias en que el colorante emite. Los paneles (b) y (d) muestran el espectro

de reflectancia obtenido de un defecto depositado entre dos cristales coloidales formados por esferas de 225 nm (curva negra) y el factor  $\gamma$  (curva roja), definido como el cociente entre los espectros de fluorescencia presentados en (a) y (c), respectivamente. La línea roja a trazos representa la curva  $\gamma=1$ .

Los resultados presentados en la Fig. 7 demuestran que, cambiando las condiciones experimentales de deposición, es posible controlar el espesor de la lámina orgánica que actúa como dopante óptico y de esta manera modificar la posición espectral del modo localizado que aquella crea. En la Fig. 8, se comparan los valores experimentales (cruces rojas) del estado de defecto para dos láminas de espesores intermedios con las predicciones teóricas obtenidas usando la aproximación de ondas escalares.[47] Se muestran resultados para defectos depositados entre cristales formados por 13 planos de esferas cada uno. Como ya se reportó en la Ref. [47], el estado de defecto se desplaza barriendo todo el ancho espectral del pico de reflectancia desde el borde de más energía a menor energía conforme el espesor del defecto aumenta. Este comportamiento se repite cíclicamente. El borde de banda estimado para un cristal infinito se representa en la Fig. 8 como una línea horizontal punteada.

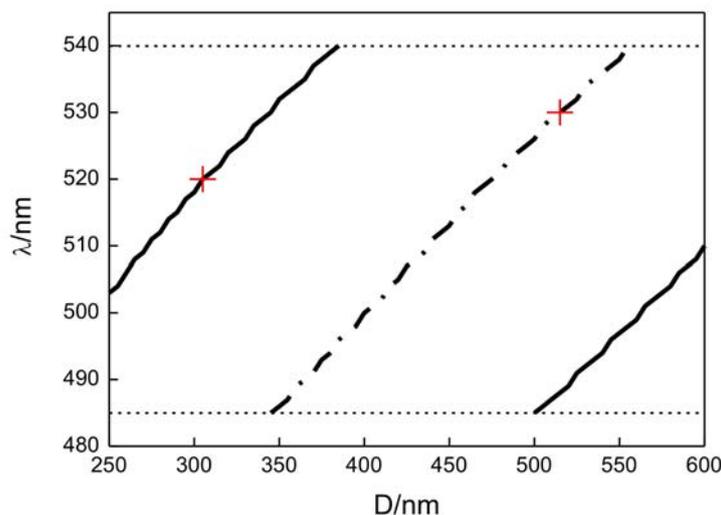


Fig. 8. Curvas de dependencia entre la posición espectral ( $\lambda$ ) donde se localiza el modo resonante asociado a un estado de defecto y su espesor ( $D$ ). Los valores experimentales extraídos de la caracterización mediante imágenes FESEM y del ajuste de los espectros de reflectancia presentados en las Figs. 7 (b) y (d) se muestran como cruces rojas. Las líneas de puntos horizontales señalan los límites de la banda prohibida considerando un cristal infinito.

## 4 Conclusiones

En este capítulo se ha analizado la emisión de luz en ópalos artificiales a través de dos fenómenos: el proceso no lineal de generación de segundo armónico y la fluorescencia de colorantes orgánicos.

Se ha observado un aumento de la SHG en la región de alta energía de un ópalo no lineal. Empleando el método vectorial KKR ha sido posible determinar teóricamente la velocidad de grupo asociada a una estructura fotónica tridimensional y finita, encontrándose un comportamiento enormemente fluctuante en el rango energético comprendido entre  $1.1 < a/\lambda < 1.3$ . Para  $a/\lambda > 1.26$  el desfase asociado a las campos

especularmente reflejado y balísticamente transmitido produce una reducción significativa de la velocidad de grupo respecto de su valor promedio, siendo precisamente en este rango espectral donde se observa un aumento de la SHG. Así, el aumento en la generación de luz no lineal es efectivo cuando la velocidad de grupo se reduce y el tiempo de interacción aumenta. Se ha demostrado que la disminución en la velocidad de grupo es la responsable del aumento de la eficiencia del proceso no lineal. Los resultados presentados en esta sección pueden ser útiles en aplicaciones relacionadas con la propagación anómala de la luz en el rango de alta energía de cristales fotónicos tridimensionales.

También se ha descrito un procedimiento rápido y preciso para fabricar defectos orgánicos 2D en el interior de ópalos artificiales. Se ha probado que la técnica conduce a un crecimiento altamente conformal que preserva la integridad y las propiedades de las esferas de poliestireno. El efecto del modo resonante, causado por la presencia de la lámina intermedia en el cristal fotónico, se ha confirmado experimentalmente tanto en el espectro de reflectancia como en el de fotoemisión. El trabajo presentado en este capítulo abre la posibilidad de integración de estas estructuras en dispositivos emisores puramente orgánicos en los cuales las propiedades ópticas puedan ser controladas con precisión.

## 5 Referencias

- 
- [1] Z. Xu, L. Cao, Q. Tan, Q. He, G. Jin, Enhancement of the light output of LED with double PCs, *Optics Communications* **278**, 211 (2007).
  - [2] T. Matsui, R. Ozaki, K. Funamoto, M. Ozaki, K. Yoshino, “Flexible mirrorless laser based on a free-standing film of photopolymerized cholesteric liquid crystal”, *Applied Physics Letters* **81**, 3741 (2002).
  - [3] L. Vogelaar, W. Nijdam, H. A. G. M. van Wolferen, R. M. de Ridder, F. B. Segerink, E. Flück, L. Kuipers, N. F. van Hulst, “Large are PC slabs for visible light with waveguiding defect structures Fabrication with FIB assisted laser interference lithography”, *Advanced Materials* **13**, 1551 (2001).
  - [4] J. I. L. Chen, G. von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev, and G. A. Ozin, “Amplified Photochemistry with Slow Photons”, *Advanced Materials* **18**, 1915 (2006).
  - [5] R. C. Schrodin, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein “Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals”, *Chemistry of Materials* **14**, 3305, (2002).
  - [6] M. Florescu, H. Lee, I. Puscasu, M. Pralle, L. Florescu, D Z. Ting, J. P. Dowling, “Improving solar cell efficiency using photonic band-gap materials”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 1599 (2007).
  - [7] J. Zhang, Z. Sun, B. Yang, “Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **14**, 103 (2009).
  - [8] O. Sato, S. Kubo, Z-Z. Gu, “Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands”, *Accounts of Chemical Research* **42**, 1 (2009).
  - [9] S. Furumi, H. Fudouzi, T. Sawada, “Self-organized colloidal crystals for photonics and laser applications”, *Laser and Photonics Reviews* **4**, 205 (2009).
  - [10] K. Sakoda, “Optical properties of photonic crystals”, *Springer-Verlag*, Berlin (2005).

- 
- [11] M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Changb, “Ultraviolet lasing in high-order bands of three-dimensional ZnO photonic crystals”, *Applied Physics Letters* **88**, 201103 (2006).
- [12] H. Noh, M. Scharrer, M. A. Anderson, R. P. H. Chang, H. Cao, “Photoluminescence modification by a high-order photonic band with abnormal dispersion in ZnO inverse opal”, *Physical Review B* **77**, 115136 (2008).
- [13] Y. A. Vlasov, M. O’Boyle, H. F. Hamann, S. J. McNab, “Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides”, *Nature* **438**, 65 (2005).
- [14] M. D. Settle, R. J. P. Engelen, M. Salib, A. Michaeli, L. Kuipers, T. F. Krauss, “Flatband slow light in photonic crystals featuring spatial pulse compression and terahertz bandwidth”, *Optics Express* **15**, 219 (2007).
- [15] K. Ohtaka, “Scattering theory of low-energy photon diffraction,” *Journal of Physics C: Solid State* **13**, 667 (1980).
- [16] A. Modinos, “Scattering of electromagnetic waves by a plane of spheres-formalism,” *Physica A* **141**, 575 (1987).
- [17] N. Stefanou, V. Karathanos, A. Modinos, “Scattering of electromagnetic waves by periodic structures”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7389 (1992).
- [18] N. Stefanou, V. Yannopoulos, A. Modinos, ”Heterostructures of photonic crystals: Frequency bands and transmission coefficients”, *Computer Physics Communications* **113**, 49 (1998).
- [19] M. Maymo, J. Martorell, A. Molinos-Gómez, F. López-Calahorra, “Visible second-harmonic light generated from a self-organized centrosymmetric lattice of nanospheres”, *Optics Express* **14**, 2864 (2006).
- [20] A. Molinos-Gómez, X. Vidal, M. Maymó, D. Velasco, J. Martorell, F. López-Calahorra, “Synthesis of Colloidal Photonic Crystals with High Nonlinear Optical Performance: Towards Efficient Second-Harmonic Generation with Centrosymmetric Structures”, *Advanced Materials* **19**, 3814 (2007).
- [21] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, “Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media”, *Advanced Materials* **18**, 2244 (2006).
- [22] M. Botey, M. Maymó, A. Molinos-Gómez, L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, A. Mihi, H. Míguez, J. Martorell, “Light generation at the anomalous dispersion high-energy range of a nonlinear opal film”, *Optics Express* **17**, 12210 (2009).
- [23] L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, “Effect of extinction on the high-energy optical response of photonic crystals”, *Physical Review B* **75**, 241101 (2007).
- [24] M. Botey, J. Martorell, L. A. Depine, R. A. Depine, G. Lozano, H. Míguez, “Anomalous group velocity at the high energy range of a 3D photonic nanostructure”, *Optics Express* **18**, 15682, (2010).
- [25] M. Botey, J. Martorell, J. Trull, R. Vilaseca, "Suppression of radiation in a momentum-nonconserving nonlinear interaction," *Optics Letters* **25**, 1177 (2000).
- [26] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, J. D. Joannopoulos, “Donor and acceptor modes in photonic band structure”, *Physical Review Letters* **67**, 3380 (1991)

- 
- [27] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light", *Nature* **386**, 143 (1997).
- [28] H. Míguez, N. Tetreault, B. Hatton, S. M. Yang, D. Perovic, G. A. Ozin, "Mechanical stability enhancement by pore size and connectivity control in colloidal crystals by layer-by-layer growth of oxide" *Chemical Communications*, 2736 (2002).
- [29] Y. Zhao, K. Wostyn, G. de Schaetzen, K. Clays, L. Hellemans, A. Persons, M. Szekeres, R. A. Schoonheydt, "The fabrication of photonic band gap materials with a two-dimensional defect", *Applied Physics Letters* **82**, 3764 (2003).
- [30] E. Palacios-Lidón, J. F. Galisteo-López, B. H. Juárez, C. López, "Engineered planar defects embedded in opals" *Advanced Materials* **16**, 341 (2004).
- [31] N. Tetreault, A. Mihi, H. Míguez, I. Rodríguez, G. A. Ozin, F. Meseguer, V. Kitaev, "Dielectric planar defects in colloidal photonic crystal films" *Advanced Materials* **16**, 346 (2004).
- [32] R. Pozas, A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, "Building nanocrystalline planar defects within self-assembled photonic crystals by spin-coating", *Advanced Materials* **18**, 1183 (2006).
- [33] F. Fleischhaker, A. C. Arsenault, J. Schmidtke, R. Zentel, G. A. Ozin, "Spin-Coating of Designed Functional Planar Defects in Opal Film: Generalized Synthesis", *Chemistry of Materials* **18**, 5640 (2006).
- [34] N. Tetreault, A. C. Arsenault, A. Mihi, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, H. Míguez, G. A. Ozin, "Building tunable planar defects into photonic crystals using polyelectrolyte multilayers", *Advanced Materials* **17**, 1912 (2005).
- [35] S. A. Rinne, F. García-Santamaría, P. V. Braun, "Embedded cavities and waveguides in three-dimensional silicon photonic crystals", *Nature Photonics* **2**, 52 (2008)
- [36] J. F. Galisteo-López, M. Galli, L. C. Andreani, A. Mihi, R. Pozas, M. Ocaña, H. Míguez, "Phase delay and group velocity determination at a planar defect state in three dimensional photonic crystals", *Applied Physics Letters* **90**, 101113 (2007).
- [37] S. Furumi, H. Fudouzi, H. T. Miyazaki, Y. Sakka, "Flexible Polymer Colloidal-Crystal Lasers with a Light-Emitting Planar Defect", *Advanced Materials* **19**, 2067 (2007).
- [38] H. Yasuda, *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*, CRC Press (2004).
- [39] F. García-Santamaría, H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, S. Shinya, F. Meseguer, C. López, "Nanorobotic manipulation of microspheres for building on-chip diamond architectures", *Advanced Materials* **14**, 1144 (2002).
- [40] F. J. Aparicio, G. Lozano, I. Blaszczyk-Lezak, Á. Barranco, H. Míguez, "Conformal growth of organic luminescent planar defects within artificial opals", *Chemistry of Materials* **22**, 379 (2010).
- [41] Á. Barranco, P. Groening, "Fluorescent plasma nanocomposite thin films containing nonaggregated rhodamine 6G laser dye molecules", *Langmuir* **22**, 6719 (2006).

- 
- [42] Á Barranco, F. J. Aparicio, Á. Yanguas-Gil, P. Groening, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, “Optically active thin films deposited by plasma polymerization of dye molecules”, *Chemical Vapor Deposition* **13**, 319 (2007).
- [43] I. Blaszczyk-Lezak, F. J. Aparicio, A. Borrás, Á. Barranco, A. Álvarez-Herrero, M. Fernández-Rodríguez, A. R. González-Elipe, “Optically active luminescent perylene thin films deposited by plasma polymerization”, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 431 (2009).
- [44] K. Ostrikov, ”Colloquium: Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool”, *Reviews of Modern Physics* **77**, 489 (2005).
- [45] A. Borrás, Á. Barranco, J. P. Espinós, J. Cotrino, J. P. Holgado, A. R. González-Elipe, “Factors that contribute to the growth of Ag@TiO<sub>2</sub> nanofibers by plasma deposition”, *Plasma Processes and Polymers* **4**, 515 (2007).
- [46] Y. Li, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, “A hierarchically ordered TiO<sub>2</sub> hemispherical particle array with hexagonal-non-close-packed yops: Synthesis and stable superhydrophilicity without UV irradiation”, *Small* **4**, 2286 (2008).
- [47] N. Tétreault, A. Mihi, H. Míguez, I. Rodríguez, G. A. Ozin, F. Meseguer, V. Kitaev, “Dielectric planar defects in colloidal photonic crystal films”, *Advanced Materials* **16**, 346 (2004).

---

# anexo 1 La aproximación de ondas escalares

La aproximación de ondas escalares (SWA, del inglés *scalar wave approximation*) es un método que permite calcular de manera analítica y simple el resultado de la interacción de un cristal fotónico con la luz incidente en una determinada dirección en el rango de baja energía.

## 1 Introducción

Los cristales fotónicos coloidales son materiales caracterizados por una constante dieléctrica periódica en las tres direcciones del espacio. Sin embargo, la mayor parte de las propiedades ópticas analizadas experimental y teóricamente tienen su origen en el comportamiento que exhiben estas estructuras en la dirección  $\Gamma$ -L del espacio recíproco, y en particular en el rango de baja energía. En este rango de frecuencias, la estructura de bandas fotónicas que presenta un conjunto de esferas ordenadas según una red cúbica compacta exhibe un intervalo fotónico parcialmente prohibido como resultado de la difracción de los planos (111) del cristal.

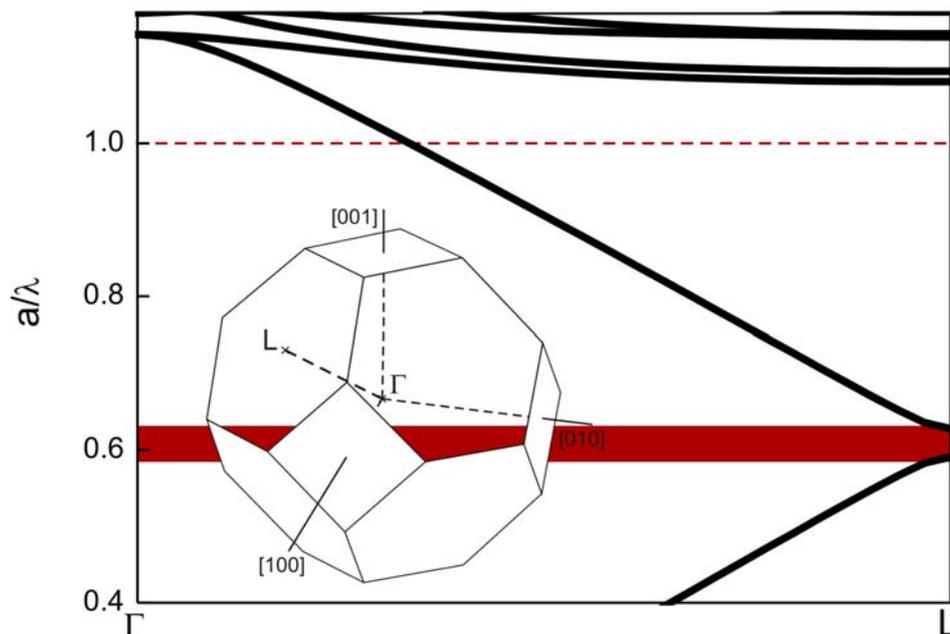


Fig 1. Estructura de bandas calculada para una red FCC de esferas de poliestireno ( $\epsilon_s=2.5$ ) en aire a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -L.

El cálculo del comportamiento de la luz al atravesar un cristal coloidal en este rango energético y esta dirección cristalina puede llevarse a cabo mediante SWA. Esta aproximación, que surge ante la necesidad de obtener resultados cualitativos de manera rápida y sencilla, se empleó por primera vez en 1990 por Sathpaty *et al.*[1] siendo posteriormente ampliamente utilizada.[2-5]

## 2 Cálculo del vector de ondas

Operando las ecuaciones de Maxwell y suponiendo un medio lineal y no magnético se obtiene la ecuación que gobierna los estados del campo electromagnético en los cristales fotónicos

$$-\nabla^2 E(\vec{r}) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\vec{r}) E(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que la constante dieléctrica puede expresarse como la suma de una parte periódica  $\varepsilon(x)$  y un valor promedio  $\varepsilon_0$  que viene dado por la expresión

$$\varepsilon_0 = \sum_i \varepsilon_i f_i = \varepsilon_s f_s + \varepsilon_m f_m \quad (2)$$

donde  $f_m$ , y  $f_s$  son las fracciones de volumen que ocupan el medio y las esferas y  $\varepsilon_m$  y  $\varepsilon_s$  sus constantes dieléctricas y considerando además la radiación como una onda escalar que se propaga en la dirección  $x$ , la Ec. 1 puede escribirse de manera más sencilla

$$\frac{d^2}{dx^2} E(x) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) E(x) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0(x) E(x) \quad (3)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\omega$  es la frecuencia de la onda que se propaga. Al igual que sucede con los electrones bajo potenciales periódicos, al ser la constante dieléctrica una función periódica de la posición es posible aplicar el teorema de Bloch y desarrollar el campo eléctrico como sumatorio del producto de una onda y una función periódica con la periodicidad del operador. De esta forma,

$$E(x) = \sum_k C_k e^{ikx} \text{ siendo } k = k_i + G \quad (4)$$

el vector de ondas  $k$  se encuentra comprendido en la primera zona de Brillouin y  $G$  representa cada uno de los distintos vectores de la red recíproca. Del mismo modo, la parte periódica de la función dieléctrica puede desarrollarse en una serie de Fourier donde la suma se realiza para todos los vectores de la red recíproca

$$\varepsilon(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad (5)$$

y  $U_G$  son los coeficientes del desarrollo en serie. En el caso en el que los centros dispersores son esferas de radio  $r$ , los coeficientes de Fourier adoptan la siguiente expresión,[1] donde

$$U(G=0) = 0 \quad (6.1)$$

$$U(G \neq 0) = \frac{3f_s}{Gr} (\varepsilon_s - \varepsilon_m) [\sin(Gr) - Gr \cos(Gr)] \quad (6.2)$$

Si se sustituyen las ecs. (4) y (5) en (3) se obtiene una expresión de la ecuación de ondas en un medio periódico unidimensional

$$\sum_G \sum_k (k+G)^2 C_k e^{ikx} - \frac{\omega^2}{c^2} \sum_G \sum_k C_k U_G e^{i(k+G)x} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \sum_G \sum_k C_k e^{ikx} \quad (7)$$

Para realizar la suma en  $k$  se proyecta esta expresión en la base de funciones  $e^{-ik'x}$  teniendo en cuenta las propiedades de ortogonalidad de esta base de funciones

$$\sum_{k'} \sum_k e^{ikx} e^{-ik'x} = \delta(k',k) \quad (8)$$

De esta manera, es posible expresar la relación entre los coeficientes de la serie de Fourier como suma de vectores de la red recíproca

$$\left( k'^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \right) C_{k'} - \frac{\omega^2}{c^2} \sum_G \sum_{k'-G} U_G = 0 \quad (9)$$

Para efectuar la suma infinita, se tomarán tan sólo los primeros términos del desarrollo, es decir se considerará únicamente el vector de la red recíproca correspondiente a la dirección  $\Gamma-L$ :  $G_{\Gamma-L} = 2\pi/d_{111}$  donde  $d_{111}$  coincide con la distancia interplanar en la dirección [111]. Esta aproximación es válida siempre que  $\varepsilon_0 \gg U_{G_L}$ , esto es que la fluctuación de la constante dieléctrica a lo largo de la dirección  $\Gamma-L$  es mucho menor que su valor promedio. De esta forma la expresión anterior se reduce a:

$$\left( k'^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \right) C_{k'} - \frac{\omega^2}{c^2} (C_{k'-G_{\Gamma-L}} U_{G_{\Gamma-L}} + C_{k'+G_{\Gamma-L}} U_{-G_{\Gamma-L}}) = 0 \quad (10)$$

y el campo eléctrico en el interior del cristal fotónico se expresa como

$$E(x) = C_k e^{ikx} + C_{k-G_{\Gamma-L}} e^{i(k-G_{\Gamma-L})x} \quad (11)$$

Desarrollando la expresión (10) para los valores que puede tomar  $k'$ , se obtienen las siguientes relaciones entre los coeficientes del campo eléctrico:

$$C_k = \frac{\frac{\omega^2}{c^2} (C_{k-G_{\Gamma-L}} U_{G_{\Gamma-L}} + C_{k+G_{\Gamma-L}} U_{-G_{\Gamma-L}})}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0} \quad (12.1)$$

$$C_{k+G} = \frac{\frac{\omega^2}{c^2} (C_k U_{G_{\Gamma-L}} + C_{k+2G_{\Gamma-L}} U_{-G_{\Gamma-L}})}{(k+G)^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0} \quad (12.2)$$

$$C_{k-G} = \frac{\frac{\omega^2}{c^2} (C_{k-2G_{\Gamma-L}} U_{G_{\Gamma-L}} + C_k U_{-G_{\Gamma-L}})}{(k-G)^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0} \quad (12.3)$$

A la vista de estas expresiones, se comprueba que los coeficientes  $C_k$  y  $C_{k-G}$  son los que más peso tienen en el desarrollo en serie siempre que se cumplan simultáneamente las siguientes condiciones

$$k^2 \approx \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \quad (13.1)$$

$$(k-G)^2 \approx \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \quad (13.2)$$

Ambas condiciones son equivalentes para  $2k \approx G_{\Gamma-L}$ , es decir, cuando se cumple la condición de Bragg que expresa la interferencia constructiva entre las ondas representadas por  $k$  y  $k-G_{\Gamma-L}$ :

$$2kd_{111} \approx 2\pi \quad (14)$$

Reducida la expresión (10) a un sistema de dos ecuaciones, es posible obtener una expresión analítica de los coeficientes para  $k$  y  $k-G_{\Gamma-L}$  imponiendo que el determinante del sistema escrito en forma matricial se anule

$$\begin{vmatrix} (k - G_{\Gamma-L})^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 & \frac{\omega^2}{c^2} U_{-G_{\Gamma-L}} \\ -\frac{\omega^2}{c^2} U_{G_{\Gamma-L}} & k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0 \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

De esta manera se puede determinar la relación entre los vectores de onda dentro del cristal ( $k_c$ ) a la frecuencia  $\omega$ , o lo que es lo mismo, se encuentra una relación de dispersión para los fotones en el interior del cristal

$$k_c(\omega) = \frac{G_{\Gamma-L}}{2} \pm F(\omega), \text{ con } F(\omega) = \sqrt{\frac{G_{\Gamma-L}^2}{2} + \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2} - \sqrt{G_{\Gamma-L}^2 \varepsilon_0 \frac{\omega^2}{c^2} + U_{G_{\Gamma-L}}^2 \frac{\omega^4}{c^4}}} \quad (16)$$

El rango de frecuencias en el cual este vector de ondas es complejo representa el intervalo prohibido o *band gap*.

### 3 Cálculo de la reflectancia y la transmitancia

Para reproducir teóricamente la reflectancia o la transmitancia bajo incidencia normal de los ópalos artificiales es necesario tener en cuenta los medios homogéneos que rodean al cristal y calcular los coeficientes de los campos en los medios de entrada y salida ( $r$  y  $t$ , respectivamente), tal y como se muestra en la Fig. 2. Debido a que se generan ondas parcialmente transmitidas y reflejadas en cada interfase, el campo eléctrico en cada uno de los medios puede expresarse como

$$E(x) = \begin{cases} e^{ik_i x} + r e^{-ik_i x}, & -\infty \leq x \leq x_0 \\ C_1 e^{ik_c x} + C_2 e^{-ik_c x}, & x_0 \leq x \leq x_1 \\ C_3 e^{ik_s x} + C_4 e^{-ik_s x}, & x_1 \leq x \leq x_2 \\ t e^{ik_t x}, & x_2 \leq x \leq \infty \end{cases} \quad \text{con } \begin{cases} x_0 = -d_{111}/2 \\ x_1 = d_{111}(-1/2 + N) \\ x_2 = d_{111}(-1/2 + N) + d_s \end{cases} \quad (17)$$

siendo  $k_i$ ,  $k_s$  y  $k_t$  los vectores de onda en el medio de entrada, en el sustrato y en el medio de salida, respectivamente;  $N$  el número de monocapas de esferas que componen el cristal y  $d_s$  el grosor del sustrato.

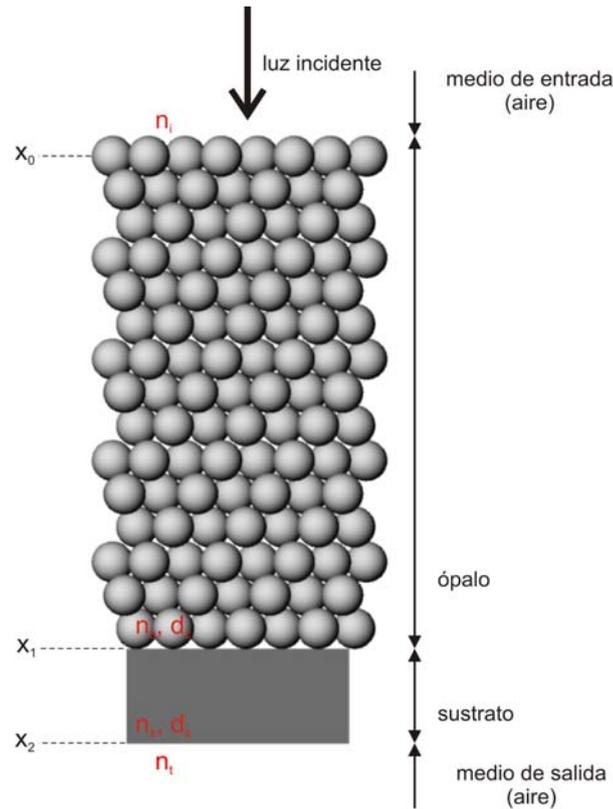


Fig. 2. Esquema del modelo considerado.

Nótese que el cálculo del vector de ondas  $k_c$  se realizó teniendo en cuenta que  $k$  se encontraba restringido a la primera zona de Brillouin. Esta condición trasladada al espacio real determina la posición del origen de coordenadas de la coordenada espacial en  $-d_{III}/2$ . Con objeto de mantener la validez de la expresión de dicho vector, el borde del cristal coloidal debe situarse allí. Por este motivo, la elección correcta de la posición en la que se localizan las fronteras entre los distintos medios es de vital importancia para obtener un resultado correcto del cálculo.[2] Es interesante señalar también en todos los medios considerados salvo el de salida, el campo eléctrico se escribe como la suma de una onda propagándose en el sentido creciente de la coordenada espacial y otra en sentido contrario e idéntico vector de ondas. Los vectores de onda de los medios homogéneos vienen dados por[6]

$$k_j = \frac{2\pi n_j}{\lambda} \quad (18)$$

donde  $n_j$  es el índice de refracción de cada medio y  $\lambda$  la longitud de onda incidente. Los coeficientes  $r$ ,  $t$  y  $C_j$  se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones resultante de imponer la continuidad del campo eléctrico y su primera derivada en la interfase que separa un medio del siguiente. Para encontrar encontrar la solución de este sistema se emplea el formalismo de la matriz de transferencia. Este método permite calcular sólo los coeficientes relevantes para cada caso concreto (en éste  $r$  y  $t$ ), lo que reduce en gran medida el tiempo de cálculo. De acuerdo con este formalismo, el sistema de ecuaciones se expresa como

$$\begin{aligned}
\underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_i x_0} & e^{-ik_i x_0} \\ ik_i e^{ik_i x_0} & -ik_i e^{-ik_i x_0} \end{pmatrix}}_{M_{x_0}^i} \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} &= \underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_c x_0} & e^{-ik_c x_0} \\ ik_c e^{ik_c x_0} & -ik_c e^{-ik_c x_0} \end{pmatrix}}_{M_{x_0}^f} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} \\
\underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_c x_1} & e^{-ik_c x_1} \\ ik_c e^{ik_c x_1} & -ik_c e^{-ik_c x_1} \end{pmatrix}}_{M_{x_1}^i} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} &= \underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_s x_1} & e^{-ik_s x_1} \\ ik_s e^{ik_s x_1} & -ik_s e^{-ik_s x_1} \end{pmatrix}}_{M_{x_1}^f} \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \\
\underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_s x_2} & e^{-ik_s x_2} \\ ik_s e^{ik_s x_2} & -ik_s e^{-ik_s x_2} \end{pmatrix}}_{M_{x_2}^i} \begin{pmatrix} C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} &= \underbrace{\begin{pmatrix} e^{ik_t x_2} & e^{-ik_t x_2} \\ ik_t e^{ik_t x_2} & -ik_t e^{-ik_t x_2} \end{pmatrix}}_{M_{x_2}^f} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{19}$$

De esta manera si se conoce el campo eléctrico al principio de un medio, el campo al final del mismo medio puede ser calculado mediante una operación matricial simple. El sistema que constituye el ópalo sobre un sustrato se representa por medio de una matriz obtenida como el producto de las matrices correspondientes a cada medio considerado parte del sistema. Así es directamente obtenida la relación entre los coeficientes de reflexión y transmisión del campo en los medios de entrada y salida.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = [M_{x_0}^i]^{-1} M_{x_0}^f [M_{x_1}^i]^{-1} M_{x_1}^f [M_{x_2}^i]^{-1} M_{x_2}^f \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \tag{20}$$

De esta manera, la reflectancia ( $R$ ) y la transmitancia ( $T$ ) del sistema calculadas según la aproximación de ondas escalares y la matriz de transferencia vienen dadas por las siguientes relaciones:[6]

$$\begin{aligned}
R = |r|^2 &= \left| \frac{m_{21}}{m_{11}} \right|^2 \\
T = \frac{n_t}{n_i} |t|^2 &= \frac{n_t}{n_i} \left| \frac{1}{m_{11}} \right|^2
\end{aligned} \tag{21}$$

### 3 Referencias

- 
- [1] S. Sathpaty, Z. Zhang, M. R. Salehpour, “Theory of photon bands in three-dimensional periodic dielectric structures”, *Physical Review Letters* **64**, 1239 (1990).
  - [2] K. W. –K. Shung, Y. C. Tsai, “Surface effects and band measurements in photonic crystals”, *Physical review B* **54**, 11265 (1993).
  - [3] S. Datta, C. T. Chan, K. M. Ho, C. M. Sokoulis, “Effective dielectric-constant of periodic composite structures”, *Physical Review B* **48**, 14936 (1993).
  - [4] I. I. Tarhan, G. H. Watson, “Analytical expression for the optimized stop bands of fcc photonic crystals in the scalar-wave approximation”, *Physical Review B* **54**, 7593 (1996).
  - [5] D. M. Mittleman, J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, “Optical properties of planar colloidal crystals: Dynamical diffraction and the scalar wave approximation”, *Journal of Chemical Physics* **111**, 345 (1999).
  - [6] “Optics”, E. Hecht, A. Zajac, Ed. Addison-Wesley, ISBN 0201028395.



---

# Conclusiones generales

Se ha presentado el primer modelo analítico que describe la dinámica de crecimiento de una lámina delgada de cristal coloidal formada mediante el método de autoensamblado inducido por evaporación (EISA, del inglés *evaporation induced self-assembly*). Este modelo permite establecer una relación entre los parámetros que controlan el crecimiento y la calidad estructural de estos materiales. Se ha demostrado que la cantidad de defectos intrínsecos presentes en este tipo de estructuras varía periódicamente con la dirección de crecimiento como resultado de las fluctuaciones de la velocidad de crecimiento de la red, siendo éste un fenómeno inherente a la dinámica de crecimiento. Mediante el control de la velocidad de deposición, nuestro trabajo abre la puerta al diseño de experimentos que conduzcan a la mejora de la calidad óptica de estos materiales.

Se ha analizado experimental y teóricamente la respuesta óptica de los ópalos artificiales en el rango espectral correspondiente a las bandas fotónicas de mayor energía. Para ello se ha hecho uso de la modificación desarrollada por el Prof. Depine del método vectorial Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) para determinar la reflectancia y la transmitancia de un cristal fotónico tridimensionalmente periódico, finito y perfecto. Se demuestra que los defectos intrínsecos influyen decisivamente en las propiedades ópticas de las estructuras medidas experimentalmente. A la vista de los resultados presentados se concluye que es posible emplear la respuesta de estos materiales en el rango de alta energía como una guía experimental precisa para analizar el progreso hacia la fabricación de estructuras perfectas.

Se ha presentado un estudio experimental y teórico de los haces difractados por ópalos artificiales. Analizando la superficie exterior del cristal, se ha identificado cada uno de los órdenes difractados por la estructura tridimensional con un vector de la red recíproca. Se ha medido la dependencia espectral y angular de cada modo difractado y, empleando el método KKR, se ha obtenido teóricamente su eficiencia como función del módulo y la orientación del vector de ondas de la radiación incidente.

Se ha realizado un estudio de la estructura fina de los ópalos artificiales basado en su respuesta óptica. Llevando a cabo un análisis preciso de la dependencia espectral del haz reflejado especularmente y del umbral de difracción de los modos difractados en direcciones oblicuas se ha concluido que los ópalos artificiales, en lugar de ser empaquetamientos cúbicos compactos de esferas coloidales, se aproximan mejor por estructuras romboédricas de esferas deformadas. Para completar este estudio se ha presentado una descripción del espacio real y recíproco de la nueva red propuesta, así como de su estructura de bandas fotónicas.

Se ha estudiado la emisión de luz en ópalos artificiales. Analizando el proceso no lineal de generación de segundo armónico se ha observado un aumento de la eficiencia de generación en la región de alta energía de un ópalo artificial. Empleando el método KKR

ha sido posible determinar teóricamente el desfase asociado al campo que se propaga a través de una estructura fotónica tridimensional y finita. Se ha encontrado que la disminución en la velocidad de grupo es la responsable del aumento de la eficiencia del proceso no lineal. Por último, se ha descrito un procedimiento para fabricar defectos orgánicos y luminiscentes en el interior de ópalos artificiales y se ha probado que es posible modificar la fluorescencia de la lámina activa en función del entorno fotónico que la rodea.

# lista de publicaciones

Algunos de los resultados obtenidos en el transcurso de este trabajo de investigación han aparecido en las siguientes publicaciones:

“Anomalous group velocity at the high energy range of a 3D photonic nanostructure”, M. Botey, J. Martorell, L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, H. Míguez, *Optics Express* **15**, 15682 (2010).

“Angular dependence of the intensity of light beams diffracted by colloidal crystals”, G. Lozano, J. E. Mazzaferri, L. A. Dorado, S. Ledesma, R. A. Depine, H. Míguez, *Journal of the Optical Society of America B* **27**, 1394 (2010).

“TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> one-dimensional photonic crystals of controlled porosity by glancing angle physical vapour deposition”, L. González-García, G. Lozano, Á. Barranco, H. Míguez, A. R. González-Elipe, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6408 (2010).

“Environmentally responsive nanoparticle-based luminescent optical resonators”, O. Sánchez-Sobrado, M. E. Calvo, N. Núñez, M. Ocaña, G. Lozano, H. Míguez, *Nanoscale* **2**, 936 –cover story- (2010).

“Theoretical analysis of the performance of one-dimensional photonic crystal-based dye-sensitized solar cells”, G. Lozano, S. Colodrero, O. Caulier, M. E. Calvo, H. Míguez, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 3681 (2010).

“Conformal growth of organic luminescent planar defects within artificial opals”, F. J. Aparicio, G. Lozano, I. Blaszczyk-Lezak, Á. Barranco, H. Míguez, *Chemistry of Materials* **22**, 379 (2010).

“Optical analysis of the fine crystalline structure of artificial opal films”, G. Lozano, L. A. Dorado, D. Shinca, R. A. Depine, H. Míguez, *Langmuir* **25**, 12860 (2009).

“Light generation at the anomalous dispersion high energy range of a nonlinear opal film”, M. Botey, M. Maymó, A. Molinos-Gómez, L. A. Dorado, R. A. Depine, G. Lozano, A. Mihi, H. Míguez, J. Martorel, *Optics Express* **17**, 12210 (2009).

“Molding with nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals: a route to flexible and transferable Bragg mirrors of high dielectric contrast”, M. E. Calvo, O. Sánchez-Sobrado, G. Lozano, H. Míguez, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 3144 (2009).

“Towards a full understanding of the growth dynamics and optical response of self-assembled photonic colloidal crystal films”, G. Lozano, L. A. Dorado, R. A. Depine, H. Míguez, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 185 –highlight article; cover story-(2009).

“Experimental and theoretical analysis of the intensity of beams diffracted by three-dimensional photonic crystals”, L. A. Dorado, G. Lozano, D. Shinca, R. A. Depine, H. Míguez, *Physical Review B* **78**, 075102 (2008).

“Relation between growth dynamics and the spatial distribution of intrinsic defects in self-assembled colloidal crystal films”, G. Lozano, H. Míguez, *Applied Physics Letters* **92**, 091904 (2008).

“Sorption properties of mesoporous multilayer thin films”, M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. R. González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G. J. A. A. Soler-Illia, H. Míguez, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 3157 (2008).

“Growth dynamics of self-assembled colloidal crystal thin films”, G. Lozano, H. Míguez, *Langmuir* **23**, 9933 (2007).

“Interplay between crystal-size and disorder effects in the high-energy optical response of photonic crystal slabs”, L. A. Dorado, G. Lozano, R. A. Depine, H. Míguez, *Physical Review B* **76**, 245103 (2007).

“Physical origin of the high energy optical response of three dimensional photonic crystals”, L. A. Dorado, G. Lozano, R. A. Depine, H. Míguez, *Optics Express* **15**, 17754 (2007).





